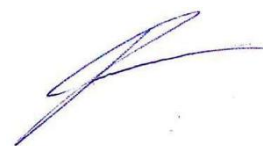


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный технологический  
университет «СТАНКИН»

**На правах рукописи**



**ШМАКОВ ИЛЬЯ МИХАЙЛОВИЧ**

**ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОТВЕТСТВЕННЫХ  
ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ  
УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ИХ  
ПОВЕРХНОСТИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ**

**2.5.5 – Технология и оборудование механической и физико-технической  
обработки**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Верещака Алексей Анатольевич**

Москва – 2025

## Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ЗНАЧЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЯ, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЕМ И МЕТОДЫ ДАННОЙ ОБРАБОТКИ</b> .....	12
1.1 Технологии ионной обработки поверхностей.....	12
1.2 Выводы по главе 1.....	43
<b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАГРЕВА И ТРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЙ МЕТАЛЛОРЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ</b> .....	44
2.1 Методики осаждения покрытий, а также контроля структуры и свойств образцов с покрытиями .....	44
2.2 Исследование скорости и равномерности нагрева деталей методом НСМ .....	48
2.3 Применение метода скретч-тест для исследования свойств покрытий .....	58
2.4 Исследование режущих свойств инструментов при точении стали 45 (скорость резания $V_c = 300$ и $350$ м/мин).....	59
2.5 Исследование режущих свойств твердосплавных пластин с покрытиями при фрезеровании в производственных условиях .	61
2.6 Характер изнашивания режущего инструмента с исследуемыми покрытиями.....	63
2.7 Выводы по главе 2.....	72
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАГРЕВА И ТРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА ПРИ ОСАЖДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СУБСТРАТЫ АЛЮМИНИЕВОГО И ТИТАНОВОГО СПЛАВА, НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ</b> .....	74
3.1 Сравнение эксплуатационных свойств покрытия Zr-ZrN, осажденного на субстраты из титанового и алюминиевого сплава, а также нержавеющей стали с применением предварительной термоактивации и очистки методами ионной бомбардировки (IB) и тлеющего разряда (НСМ).....	74
3.1.1 Исследуемые субстраты .....	74
3.1.2 Исследование износостойкости и трибологических параметров субстратов различного состава с покрытиями .....	77

3.1.3 Влияние параметров процесса НСМ (величины напряжения смещения) на износостойкость образцов с покрытием. Расчет величины оптимального напряжения смещения субстрата.....	80
3.1.4 Зависимость оптимальной величины напряжения смещения от теплопроводности материала субстрата.....	85
3.1.5 Исследование характера изнашивания образцов с покрытиями при тесте «штифт – диск».....	86
3.1.6 Исследование внутренней структуры и состава интерфейса «покрытие – субстрат» образцов после тестов на износостойкость .....	88
3.1.7 Исследование характера разрушения образцов с покрытиями методом скретч-тест .....	105
3.2 Выводы по главе 3 .....	108
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ И ТВЕРДОСТЬ, А ТАКЖЕ СТОЙКОСТЬ К КОРРОЗИИ В СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ТИТАНОВОГО СПЛАВА .....</b>	<b>111</b>
4.1 Изменение твердости субстрата в зависимости от режимов (величина напряжения смещения) и времени обработки методом НСМ .....	111
4.2 Влияние режимов (величины напряжения смещения) и времени обработки методом НСМ на шероховатость поверхности субстрата.....	112
4.3 Влияние метода подготовки поверхности на коррозионную стойкость образцов в среде солевого раствора .....	122
4.4 Выводы по главе 4 .....	124
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>125</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>128</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения.....</b>	<b>140</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Глобальный рынок технологий физического осаждения вакуумно-плазменных покрытий (PVD), включающий оборудование, материалы и технологические услуги, является существенным и быстрорастущим сегментом современного производства, что обусловлено растущим спросом в инструментальной, аэрокосмической промышленности, автомобилестроении и других отраслях машиностроения на высокоэффективные износостойчивые, коррозионностойкие и термобарьерные покрытия для повышения производительности и долговечности ответственных компонентов и деталей из твердых сплавов, титановых и алюминиевых сплавов, конструкционных сталей и других материалов.

**Актуальность темы диссертации.** Опубликованный ведущей экспертной международной компанией The Business Research Company аналитический отчет в области исследований рынка, демонстрирует, что по итогам 2024 года объем мирового рынка PVD-технологий превышает 28 млрд долларов и на ближайшее десятилетие прогнозируется его ежегодный рост на уровне 8,5 %, что заметно превышает средние темпы роста промышленного производства. Таким образом, технологии и оборудование для осаждения PVD-покрытий остаются востребованным и динамично развивающимся технологическим сектором, стимулирующим инновации и экономический рост. Несмотря на большой объем исследований, выполняемых в ведущих научных центрах США, Евросоюза, Китая, России и ряда других стран, а также достигнутый в последние годы прогресс, имеются значительные резервы для дальнейшего повышения эффективности PVD-технологий, расширения области применения и повышения функциональных свойств покрытий, осаждаемых с использованием указанных технологий. Одним из направлений, имеющих значительный потенциал для повышения функциональных свойств изделий с вакуумно-плазменными покрытиями, сегодня является разработка и совершенствование технологий

предварительной обработки (очистки и термоактивации) поверхностного слоя с последующим осаждением покрытий, среди которых особый интерес представляют процессы, реализуемые с использованием тлеющего разряда с эффектом полого катода.

**Степень разработанности.** Существенный вклад в разработку теории и практического применения тлеющего разряда с электростатическим удержанием электронов внес А.С. Метель. Им были определены механизм тлеющего разряда с электростатическим удержанием электронов, физическая сущность эффекта электростатической ловушки, разработана теория и выявлены области диапазона давления и катодного падения потенциала, в котором тлеющий разряд с электростатическим удержанием электронов существенно отличается от разряда без удержания электронов, а также выполнена разработка на основе полученных результатов устройств и установок для обработки изделий плазмой и пучками ускоренных частиц. Дальнейшее практическое развитие технологического оборудования, базирующегося на эффекте полого катода в тлеющем разряде применительно к технологиям физического осаждения вакуумно-плазменных покрытий, было реализовано Ю.И. Бубликовым, а предложенная им концепция использовалась в настоящей работе.

Значительный вклад создание теоретических основ и практического применения методов осаждения вакуумно-плазменных покрытий различного функционального назначения внесли российские и зарубежные ученые – Верещака А.С., Табаков В.П., Григорьев С.Н., Кабалдин Ю.Г., Верещака А.А., Внуков Ю.Н., Klocke F., Vetter J., Fox-Rabinovich G.S., Voxman R., Goldsmith S., Kumar C.S., Bouzakis K.-D., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Kovalev A.I., Beake V.D., Verpek S. и ряд других. Их работы раскрывают механизмы процессов осаждения покрытий и специфические особенности их изнашивания при эксплуатации в широком диапазоне действующих нагрузок. На основе всестороннего анализа предшествующих работ были показаны направления и перспективы дальнейшего повышения функциональных свойств изделий с

вакуумно-плазменными покрытиями посредством применения усовершенствованных процессов и оборудования для вакуумно-дугового осаждения. Несмотря на значительный объем имеющихся исследований и достигнутые результаты, ряд ключевых аспектов процессов предварительной обработки (подготовки) поверхности с использованием плазмы тлеющего разряда перед осаждением покрытий и ее влияние на функциональные свойства вакуумно-плазменных покрытий, формируемых на различных субстратах (материалах основы), остаются недостаточно изученными с учетом современных задач и уровня развития науки. В частности, малоизученными являются вопросы влияния параметров процессов очистки и термоактивации на структуру поверхностных слоев субстратов из различных материалов, характеристики интерфейса «покрытие – субстрат» и функциональные свойства изделий с покрытиями.

**Цель работы.** Повышение функциональных свойств ответственных изделий машиностроения из различных материалов (твердого сплава, титанового и алюминиевого сплавов, нержавеющей стали) на основе применения усовершенствованной технологии подготовки их поверхности (очистки и термоактивации) с последующим осаждением вакуумно-плазменных покрытий.

Для достижения поставленной цели работы необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить теплофизические особенности процесса подготовки (очистки и термоактивации) поверхности субстратов из различных материалов в плазме тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода.

2. Выполнить сравнительные аналитические и экспериментальные исследования различных процессов подготовки поверхности субстратов – традиционной обработки посредством ионной бомбардировки в плазме вакуумно-дугового разряда и обработки в плазме тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода.

3. Выявить влияние процессов очистки и термоактивации поверхности в плазме тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода на состояние поверхностного слоя субстратов из различных материалов, прочность интерфейса (адгезионную прочность) между субстратом и осаждаемым вакуумно-плазменным покрытием и другие свойства.

4. Установить взаимосвязи между свойствами материала субстрата и параметрами процесса очистки и термоактивации плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода, обосновать выбор и определить рациональные параметры, обеспечивающие наилучшую адгезионную прочность между вакуумно-плазменным покрытием и субстратом и функциональные свойства.

5. Выполнить комплексные испытания образцов из твердого сплава, титанового и алюминиевого сплавов, нержавеющей стали, обработанных с использованием плазмы тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода, и произвести оценку износостойкости образцов с покрытиями в условиях различного внешнего воздействия – механических нагрузок, коррозионного воздействия и др.

**Объектом исследований** являются функциональные свойства образцов из различных материалов (твердого сплава, титанового и алюминиевого сплавов, нержавеющей стали) с вакуумно-плазменными покрытиями.

**Предметом исследования** являются процессы подготовки (очистки и термоактивации) образцов из различных материалов в плазме тлеющего разряда с удержанием плазмы прикатодным потенциалом (эффект полого катода).

**Научная новизна** работы заключается в следующем.

1. Установлены закономерности влияния параметров процесса очистки и термоактивации поверхности субстратов плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода на характеристики осаждаемых в последующем вакуумно-плазменных покрытий и износостойкость образцов с покрытиями в условиях механических нагрузок и коррозионного воздействия.

2. Выявлено качественное влияние процессов очистки и термоактивации поверхности субстратов (плазмой вакуумно-дугового разряда и плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода) на состояние поверхностного слоя и прочность интерфейса (адгезионную прочность) между субстратом и осаждаемым вакуумно-плазменным покрытием.

3. Установлены взаимосвязи между свойствами материала субстрата и параметрами процесса очистки и термоактивации плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода, а также обоснован выбор параметров, обеспечивающих наилучшую адгезионную прочность между вакуумно-плазменным покрытием и субстратом.

**Теоретическая значимость** работы заключается: в установленных закономерностях влияния параметров процесса очистки и термоактивации поверхности субстратов плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода на характеристики осаждаемых в последующем покрытий и износостойкость образцов с покрытиями в условиях механических нагрузок и коррозионного воздействия; в выявленном влиянии свойств материала субстрата и параметров процесса очистки и термоактивации плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода на состояние поверхностного слоя и прочность интерфейса между субстратом и осаждаемыми покрытиями.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем.

1. Предложено и экспериментально обосновано применение усовершенствованной технологии подготовки (очистки и термоактивации) поверхности субстратов с использованием плазмы тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода с удержанием плазмы прикатодным потенциалом и последующим осаждением вакуумно-плазменных покрытий, использование которой для осаждения покрытий на твердосплавном режущем инструменте, изготавливаемом АО «Резьбовые Технологии», позволило повысить производительность обработки резьб на деталях из труднообрабатываемых сталей на 25–30 %.

2. Разработаны рекомендации по практическому применению усовершенствованной технологии подготовки поверхности субстратов с использованием плазмы тлеющего разряда с эффектом полого катода и выбору рациональных режимов обработки для различных материалов (твердого сплава, титановых и алюминиевых сплавов, нержавеющей стали), обеспечивающих наилучшие функциональные свойства осаждаемых в последующем покрытий.

3. Предложена совокупность технологических рекомендаций, позволяющая повысить износостойкость изделий (режущих пластин). Результаты испытаний твердосплавных режущих пластин с покрытиями на Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co. Ltd. (КНР), специализирующейся на производстве твердосплавных инструментов для металлообработки, продемонстрировали более высокую износостойкость образцов, обработанных в соответствии с предложенной усовершенствованной технологией очистки и термоактивации поверхности, в сравнении с образцами, изготовленными с использованием традиционной производственной технологией.

**Методы исследования.** Работа выполнена на основе использования фундаментальных положений теории резания материалов и физики твердого тела, методов статистического анализа результатов экспериментальных исследований. Изучение механизмов влияния параметров процессов очистки и термоактивации поверхности при осаждении износостойких покрытий на свойства внешних слоев субстрата и параметров интерфейса «субстрат – покрытие» выполняли с использованием современных методов металлографического и металлофизического анализов с применением вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС), сканирующей электронной (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния параметров процесса очистки и термоактивации поверхности субстратов плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода на характеристики осаждаемых в последующем покрытий и износостойкость образцов с покрытиями в условиях механических нагрузок и коррозионного воздействия.

2. Взаимосвязи между свойствами материала субстрата, параметрами процесса очистки и термоактивации плазмой тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода и состоянием поверхностного слоя, а также прочностью интерфейса между субстратом и осаждаемыми покрытиями.

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность выводов и положений диссертационной работы подтверждается большим количеством непротиворечивых и повторяемых результатов экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и аттестованных методик, а также применением статистических методов обработки полученных данных.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертационная работа представляет собой научное обоснование новых технических решений и средств реализации процессов физико-технической обработки поверхностей ответственных изделий, включая процессы вакуумно-плазменной обработки с наложением физических воздействий. Изучение связей и закономерностей в указанной области осуществляется для совершенствования технологий и определения оптимальных параметров поверхностной обработки образцов из различных материалов (твердого сплава, титановых и алюминиевых сплавов, нержавеющей стали), обеспечивающих повышение производительности и качества обработки, а также улучшение функциональных свойств изделий при эксплуатации. По теме и содержанию материалов диссертационная работа соответствует научной специальности 2.5.5 – «Технология и оборудование механической и

физико-технической обработки» в части п. 2 и п. 3 раздела «Области исследований» её паспорта.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на следующих конференциях:

- XXI-й Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия», 22–23 октября 2024 г., Московский авиационный институт, г. Москва;
- Школа молодых ученых «Адаптивные материалы и покрытия для высокотехнологичных отраслей промышленности», 27–28 ноября 2024 г., ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», г. Москва;
- XI Международная научно-техническая конференция «Инновации в машиностроении» 4–5 сентября 2024 г., Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск;
- VIII Международный симпозиум по трибофатике, 13 августа 2025 г., г. Харбин, КНР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на проведение научных исследований в рамках государственного задания (проект № FSFS-2023-0003).

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях из перечня ВАК, 4 статьи в изданиях из базы цитирований Scopus и Web of Science.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем работы: основной текст содержит 127 страниц, включая 59 рисунков и 5 таблиц; список литературы включает 107 наименований.

# **ГЛАВА 1. ЗНАЧЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЯ, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЕМ И МЕТОДЫ ДАННОЙ ОБРАБОТКИ**

## **1.1 Технологии ионной обработки поверхностей**

В настоящее время технологические процессы ионной и плазменной обработки широко применяются в различных отраслях промышленности, таких, как машиностроение, инструментальная промышленность, а также медицина, микроэлектроника и оптика. На сегодняшний день вакуумные ионно-плазменные технологии являются современными и динамически развивающимися методами поверхностной модификации. С помощью данных технологий возможно получать покрытия различной структуры и состава: однослойные, многослойные (в том числе с нанослойной структурой), с постоянным или переменными химическим составом (градиентные). Последовательное чередование процессов ионной обработки (ионной очистки, ионного травления) и осаждения в едином технологическом цикле позволяет достигать высокого качества получаемых покрытий с высокой воспроизводимостью заданных служебных свойств. В ряду ионно-плазменных технологический процесс финишной ионной очистки является важнейшим этапом, поскольку он в значительной степени определяет качество, в частности, адгезионные характеристики наносимого покрытия. Однако несмотря на то, что процесс очистки ионной бомбардировкой обладает рядом существенных и уникальных преимуществ, он не является единственным методом подготовки поверхности к осаждению покрытий.

Одним из первых способов очистки поверхности является технология нагрева изделий в вакууме – так называемый «метод термической десорбции». При нагреве в вакууме до определенной температуры происходят процессы разложения химических соединений, находящихся на поверхности изделия, их

сублимация, испарение и откачка всех летучих элементов из вакуумной технологической камеры [1–6]. В технологических установках применяются различные источники нагрева: индукционные нагреватели и реже резистивные нагреватели. Процессы термической десорбции в вакууме обычно проводятся при нагреве до очень высоких температур (вплоть до 1500 °С и даже выше), однако высокотемпературные технологические процессы ограничены теплофизическими характеристиками (в частности, термостойкостью и температурой плавления) обрабатываемых материалов.

Разработаны технологические процессы с более низким диапазоном величин рабочих температур. Данные технологические процессы заключаются в том, что обрабатываемое изделие помещают в технологическую вакуумную камеру и нагревают до температур, значительно ниже температуры термоустойчивости или деструкции материала детали, и затем подвергают длительной временной выдержке при этой температуре. В результате таких технологических операций в условиях вакуума, происходит эффективное обезгаживание, разложение, испарение или сублимация легко возгоняемых соединений (микрзагрязнений) [3–6]. Процесс термической десорбции позволяет удалять с поверхности изделий практически все летучие вещества, температура разложения и возгонки которых ниже температуры нагрева. При этом вещества, температура разложения и испарения в вакууме которых выше температуры обработки, например, углерод или оксидные соединения, остаются на поверхности.

Из-за низких физико-термических и физико-химических характеристик многие материалы не могут быть подвергнуты нагреву до температур химического разложения, испарения или возгонки большинства видов загрязнений. К таким материалам относятся, например, полимерные соединения, полупроводниковые, детали из легкоплавких сплавов (в частности, алюминиевых и магниевых сплавов), материалы с высокой температурной химической активностью и др.

Необходимо отметить, что высокотемпературный нагрев интенсифицирует процессы взаимной термодиффузии и может приводить к проникновению элементов загрязнений с поверхности вглубь массива материала и вызывать встречную диффузию некоторых элементов из объема к поверхности. Из-за всех указанных ограничений термический метод обработки обычно применяется к деталям, изготовленным из тугоплавких металлов, таких как Ta, Nb, V, Mo, W, и их сплавов.

Более современной и активно применяемой термической технологией является технология электронно-лучевой обработки и нагрева поверхностей, которая относится к группе радиационно-пучковых (РПТ) вакуумных высокоэнергетических методов обработки поверхностей изделий [6–12].

Методы РПТ находят широкое применение для обработки (структурирования) поверхностей и в процессах осаждения покрытий [6,10,11,13]. Преимуществом данных методов перед вышеописанным способом высокотемпературного нагрева является то, что нагрев производится сфокусированным пучком высокоэнергетических электронов. Плотность энергии на поверхности может достигать  $100 \text{ Дж/см}^2$  и выше, что обеспечивает высокие скорости нагрева (до  $10^8 \dots 10^{11} \text{ К/с}$ ) и величины градиента температуры (до  $10^5 \dots 10^8 \text{ К/см}$ ). При сканировании пучка электронов по обрабатываемой поверхности термическое воздействие на основной массив материала оказывается минимальным за счет большого градиента температур между поверхностными и внутренними глубинными слоями. Это определено тем, что при высокой плотности энергии сканирующего электронного луча происходит неравновесный, высокоскоростной нагрев до высоких температур в локальных, быстро перемещающихся по обрабатываемой поверхности областях с минимальной передачей тепловой энергии в массив материала. При проведении технологических процессов необходимо строго контролировать плотность мощности пучка электронов и его скорость сканирования во избежание спекания элементов загрязнений с поверхностными слоями материала детали.

Выделение тепла при взаимодействии пучка электронов с обрабатываемой поверхностью производится в области с глубиной, определяемой длиной пробега электронов, зависящей от их энергии. Для многих материалов поглощение энергии пучка в тонком слое составляет 65...75 %, а остальная часть рассеивается в виде отраженных электронов, теплового и рентгеновского излучения и вторичных электронов. Глубина слоя проникновения электронов зависит практически линейно от их энергии и обратно пропорциональна плотности обрабатываемого материала. Так для металлов и их сплавов при энергии 60 кВ характерная глубина может составлять около 10 мкм, при энергиях 200 кВ – до 55...60 мкм, а при 5МВ – около 2,5...2,8 мм.

Высокотемпературное термическое воздействие электронного луча способствует возгонке различных загрязнений, оплавлению, созданию в приповерхностных слоях материала неравновесных структур (вплоть до аморфизации) с высокой твердостью и значительному уменьшению количества поверхностных дефектов, в том числе микротрещин и пор, что обеспечивает значительное повышение адгезии впоследствии наносимых покрытий [6,13–17]. Нужно учитывать, что в приповерхностных слоях субстрата могут возникать значительные остаточные механические напряжения, обусловленные высоким градиентом температур в граничных областях этих слоев и массива материала. К основным недостаткам электронно-лучевой обработки можно отнести следующие: высокую стоимость, сложность оборудования и отсутствие возможности производить групповую обработку изделий, а также наличие генерации рентгеновского излучения.

Ионная и ионно-плазменная технологии являются более универсальными и наиболее распространенными технологиями модификации поверхности и нанесения покрытий в различных отраслях промышленности. Эти технологии включают в себя два основных направления:

- нанесение различных покрытий путем распыления подложки, изготовленной из требуемого материала, с последующим осаждением данного материала на обрабатываемое изделие и
- непосредственно ионная обработка поверхности, в том числе и перед нанесением покрытий, – наиболее распространённое.

В общем случае ионно-плазменная обработка включает в себя три основных технологических процесса: ионная очистка (ионное травление), осаждение (конденсация) покрытий и имплантация (или легирование) [18,19]. Особое место в этих технологиях занимают процессы ионного травления путем распыления материала поверхности детали бомбардировкой ускоренными ионами до ее атомарно чистого состояния, что устраняет различные дефекты, практически все посторонние загрязнения и включения и, в дальнейшем, позволяет производить технологические процессы имплантации или нанесения различных покрытий с высоким качеством.

Впервые явление ионного распыления твердого тела наблюдалось английским ученым В.Р. Гроувом в 1852 году [20]. Первое время эффект распыления под воздействием ускоренных ионов (до энергий около 200 эВ) объяснялся «термической моделью», т.е. тепловой природой испарения атомов из отдельных участков за счет локального разогрева поверхности в местах падения иона. Однако такая модель с течением времени стала подвергаться сомнениям [21] из-за высокой кинетической энергии (до 10 эВ, что соответствует  $\sim 10^5$  К) испускаемых атомов мишени, не соответствующей их характерной энергии теплового испарения (которая обычно находится в диапазоне  $\sim 0,08$ – $0,20$  эВ или  $\sim 800$ – $2000$  К).

В 1955 г. Г. Венер экспериментально установил, что при относительно малой энергии ионов (не более 200 эВ), бомбардирующих поверхность монокристалла, распыление атомов анизотропно: частицы выходят главным образом в направлениях плотной упаковки атомов – в отличие от процесса испарения. Позже, в 1957 г., английским ученым М. Томпсоном и в это же время советской ученой В.Е. Юрасовой были подтверждены результаты

Г. Венера и показано, что анизотропия распыления сохраняется и при значительно более высоких энергиях бомбардирующих ионов [22,23].

Таким образом, экспериментальным путем было доказано, что процесс распыления существенно отличается от испарения и происходит не в результате тепловых процессов в локальных областях, а благодаря механизму передаче импульса от бомбардирующих ионов атомам поверхности мишени [20,22,23].

В дальнейшем процесс распыления металлической поверхности стали называть «катодным распылением». Первые научные работы Г. Венера, М. Томпсона и В.Е. Юрасовой, посвящённые исследованиям механизмов распыления поверхностей твердых тел под воздействием потоков ускоренных ионов, были признаны научным сообществом и вошли в классику мировой литературы. С тех пор «импульсная теория» катодного распыления поверхности твердого тела, основанная на механизме ударной, ступенчатой передачи кинетического импульса (энергии) от ускоренных бомбардирующих ионов атомам и обмена между самими атомами, стала общепризнанной в научном мире.

Ионная обработка является ключевым направлением в современных технологиях обеспечения качества и получения требуемых физико-химических свойств поверхности различных деталей и изделий. Первые работы по технологическому применению ионной обработки материалов были начаты в 60-х годах прошлого века. Благодаря обширным научным исследованиям были разработаны различные образцы плазменных генераторов и источников ускоренных ионов, что дало толчок к началу дальнейшего развития и применения этих технологий в 70–80-х годах прошлого столетия [24–34].

Новые прогрессивные разработки различных источников плазмы, источников ускоренных ионов и устройств для генерации плазмы высокочастотными газовыми разрядами позволило применять ионное

травление к широкому кругу изделий, изготовленных из различных материалов, в том числе диэлектрических [31,35].

В настоящее время ионная обработка в вакууме является универсальным методом, который позволяет повысить требуемые физико-химические свойства поверхности материала, такие как прочность, износостойкость, жаростойкость, долговечность, оптические свойства и другие. Она обладает рядом достоинств, таких как:

- технологические процессы проводятся в вакууме, что обеспечивает его высокую чистоту;
- имеется возможность осуществлять травление обрабатываемой поверхности до атомарно чистого уровня;
- данный метод позволяет производить имплантирование и легирование поверхности практически любыми элементами;
- данный метод позволяет реализовывать процессы нанесения покрытий различного назначения в вакууме с ассистированием (подтравливанием) ионной бомбардировкой, причем технологические процессы обработки возможно производить в широком диапазоне нагрева температуры изделий.

В обычных условиях поверхность конструкционных материалов состоит из нескольких разнородных слоев [19].

- Первый слой, называемый «атмосферным», состоит из адсорбированных атомов, молекул воды и различных газов, а также из загрязнений, остающихся после первичных технологических воздействий – различных видов механической обработки: смазочных и охлаждающих жидкостей, растворителей и т.д. Характерная толщина данного слоя обычно лежит в диапазоне 1...1000 нм.
- Второй слой – оксидный, содержащий оксиды различных элементов, его толщина при нормальных температурных условиях составляет 0,001...1 мкм.
- Третий слой в несколько межатомных расстояний представляет собой граничную зону поверхности материала, характеризуется относительно слабыми связями с глубинными слоями материала.

- Четвертый слой – это материал, находящийся в состоянии измененных структуры, фазовым и химическим составом, низкой энергией связей. Для большинства металлов толщина такого слоя находится в пределах 0,01...0,10 мм [5,20,36–38].

Таким образом, функциональные характеристики различных деталей определяются не только характеристиками самих материалов, но и, в существенной части, теплофизическими и физико-химическими свойствами поверхностных слоев. Поэтому ионно-плазменные вакуумные технологии модификации поверхности с целью получения ее требуемых свойств являются актуальными и востребованными практически во всех современных отраслях промышленности.

Перед проведением технологических процессов нанесения покрытий с требуемыми химическим составом, высокой адгезией и заданной структурой необходимо произвести финишную очистку поверхности для удаления, по крайней мере, трех внешних слоев, лежащих на обрабатываемой поверхности: удаление адсорбированных веществ, оксидного слоя и слабосвязанных атомов материала субстрата. Высокоэнергетичные ионные и плазменные технологические процессы, проводящиеся в условиях вакуума, как защитной чистой и неактивной среды, являются универсальными для получения высококачественных функциональных покрытий различного назначения [4,5,14,18,39,40–42].

В условиях вакуума технологические процессы модификации поверхностей материалов и осаждения покрытий протекают на ион-атомарном уровне и требуют использования эффективных, точно контролируемых технологических процессов по удалению всех видов загрязнений и микродефектов, оставшихся после предшествующих технологических операций.

Технологические вакуумные процессы модификации поверхностей состоят, как правило, из нескольких технологических этапов [4,18,43]:

- первый этап включает в себя предварительную очистку поверхности – удаление макрозагрязнений и микродефектов химическим и механическим способами вне вакуумной камеры, окончательная мойка в ультразвуковых ваннах или обработка паром и сушка,
- второй и третий этапы включают в себя вакуумную финишную очистку поверхности распылением поверхности ионной бомбардировкой (этап ионной очистки) и непосредственно процесс модификации и нанесения покрытий (так называемый физический способ – PVD).

Процесс ионной очистки (травления) основан на удалении поверхностных слоев материалов за счет распыления атомов субстрата под воздействием бомбардировки ускоренными до высоких энергий ионами инертных газов (обычно аргона) либо ионами металлов.

При ионной бомбардировке в поверхностных слоях материала протекают различные химико-физические процессы, в том числе взаимосвязанные и конкурирующие процессы конденсации, внедрения и распыления [32,33,39]. Преобладание того или иного физического процесса зависит, в первую очередь, от энергии бомбардирующих ионов.

Согласно импульсной теории распыления твердых тел основным механизмом выбивания атомов с поверхности субстрата является процесс каскадного упругого соударения бомбардирующего иона и передачи части его кинетической энергии в виде импульса атомам кристаллической решетки с последующими ступенчатыми процессами взаимодействия между самими атомами решетки. При относительно малых кинетических энергиях бомбардирующих ионов (до  $\sim 20 \dots 30$  эВ) не происходит выбивание атомов из поверхности субстрата, а энергия ионов за счет парных или тройных соударений переходит в тепловую энергию колебаний атомов кристаллической решетки около их равновесного положения. Увеличение энергии ионов свыше  $20 \dots 50$  эВ уже может привести к началу процесса выбивания атомов из поверхности и, прежде всего, тех атомов, которые имеют наименьшую энергию связи с поверхностью, поскольку приносимая энергия и

количество каскадных соударений недостаточно для высокой вероятности эмиссии значительного количества атомов.

С увеличением кинетической энергии бомбардирующих ионов возрастают как доля энергии, передаваемой за один акт соударений, так и количество каскадных актов ион-атомных и атом-атомных столкновений, что в результате приводит к возникновению условий эмиссии атомов с поверхности твердого тела.

К числу таких условий относится приобретение каким-либо приповерхностным атомом кинетической энергии, превосходящей некое пороговое значение, называемой «работой выхода», и импульса с вектором скорости в трёхмерном пространстве кристаллической решетки, направленным в сторону поверхности [19,20,22,23].

При этом основная часть атомов, хоть они получили определённую долю кинетической энергии в результате упругого столкновения, не имеет возможности покинуть массив материала. Удельной скоростью распыления является отношение количества выбитых из поверхности твердого тела атомов к количеству бомбардирующих ионов и определяется в общем случае коэффициентом распыления. Коэффициентом распыления называется величина отношения среднего количества выбитых атомов, приходящихся на один падающий ион.

Таким образом, для того чтобы произошла эмиссия атома, ему необходимо сообщить некоторую пороговую энергию, как минимум, равную или превышающую энергию связи с поверхностью твердого тела (работу выхода атома). С учетом того, что значительная часть энергии падающего иона рассеивается в виде тепла, его минимальная пороговая энергия должна превышать работу выхода атома в несколько раз. При падении иона на поверхность под углом, отличным от нормального, уже после двух или трех актов столкновений вероятность появления атомов, имеющих энергию выхода и с вектором скорости импульса, направленной к поверхности значительно, возрастает, и, следовательно, удельная скорость распыления также возрастает.

С увеличением энергии (т.е. кинетической скорости) падающего иона происходит перемещение очага основной части каскадных ион-атомных и атом-атомных столкновений вглубь массива материала. Такое смещение очага столкновений приводит к снижению вероятности выхода атомов из этой глубинной области к поверхности и, следовательно, к уменьшению коэффициента распыления и скорости распыления.

Коэффициент распыления зависит также и от теплового состояния мишени. Так, в работах [44,45] показано, что с ростом температуры и, следовательно, энергии тепловых колебаний атомов кристаллической решетки мишени, возрастает и интенсивность процесса распыления. Это, вероятно, связано с тем, что за счет увеличения энергии тепловых колебаний атомов решетки мишени, область основных каскадных соударений смещается ближе к поверхности [45]. Еще одним фактором, от которого зависит процесс катодного распыления, являются свойства материала мишени: его плотность, размеры и масса атомов, – а также величина эффективного сечения упругого взаимодействия при ион-атомных и атом-атомных соударениях. В общем же случае коэффициент распыления зависит прежде всего от энергии падающих ионов, их массы, материала субстрата, температуры поверхности субстрата и угла падения ионов. Интегральная скорость травления, помимо коэффициента распыления, зависит от величины полного ионного тока, приходящего на обрабатываемую поверхность, а также от его плотности.

В процессе ионной бомбардировки присутствуют конкурирующие процессы: осаждение (конденсация) на поверхности, ее распыление и внедрение (имплантация) ионов в материал субстрата. Главным фактором доминирования одного из указанных выше конкурирующих процессов, при прочих равных условиях, является средняя энергия потока бомбардирующих ионов. При этом,

- если средняя энергия ионов потока лежит в диапазоне величин до 200–300 эВ, реализуется процесс конденсации (для ионов и атомов металлов) и в малой степени – распыления;

- при переходе в диапазон более высоких энергий начинает усиливаться интенсивность ионной бомбардировки и процесс конденсации плавно переходит в режим ионного распыления обрабатываемой поверхности;
- дальнейшее увеличение кинетической энергии до значений  $\approx 10^4$  эВ и выше приводит к возникновению процесса внедрения ионов в поверхность твердого тела и постепенному его превалированию над распылением [34,46–52].

При проведении технологических процессов необходимо учитывать, что имплантация вызывает образование радиационных дефектов кристаллической решетки вследствие смещения атомов из их равновесных положений в приповерхностных слоях облучаемого материала, а при больших дозах облучения из-за возникновения высокой концентрации радиационных дефектов поверхностный слой становится аморфным. Помимо этого, большие дозы облучения могут приводить к образованию микропор и микрополостей, наполненных атомами растворенных газов [34], т.е. разрыхлению поверхности и снижению ее служебных свойств.

При разработке технологических операций необходимо учитывать также, что процессы ионной бомбардировки могут сопровождаться интенсивным разогревом изделия. Тепловой баланс субстрата определяется величиной удельной энергии, приносимой на поверхность ионным потоком, т.е. плотностью ионного тока пучка и средней кинетической энергией ионов в потоке. В первом приближении, для диапазона ускорения ионов до  $\sim 10^3$  эВ можно полагать, что в условиях вакуума равновесная температура субстрата зависит от соотношения энергии пучка и энергии, уходящей с поверхности за счет различных физических процессов: отраженными от поверхности ионами (в незначительной степени) и, в основном, выбитыми атомами и электронами вторичной эмиссии, и, в меньшей степени, тепловым излучением (при умеренных температурах) [46,53,54]. Характерная величина средней энергии выбитых атомов равна или превышает работу выхода и лежит в диапазоне до  $\sim 10$  эВ. Вторичные электроны обладают величиной энергии, определяемой их

потенциалом эмиссии, что не превышает нескольких электрон-вольт. Уровень участия теплового излучения в общем энергетическом балансе определяется прежде всего величиной температуры нагрева (как  $\sim T^4$ ), а также степенью отражения поверхности субстрата и ее шероховатостью. Основная же часть энергии ионного потока рассеивается в виде тепла в приповерхностных слоях и распространяется в массив материала. В зависимости от параметров ионной обработки величина теплового потока на изделия может достигать 75–85 % от энергии ионного потока.

В вакуумных технологических процессах нанесения покрытий эффект нагрева изделий под действием ионной бомбардировки часто используют, как средство термической десорбции и термической выдержки, что, наряду с финишным ионным травлением, позволяет производить не только качественную очистку и активацию поверхности [6,13,14,55,56] за счет увеличения поверхностной энергии, но и устранение внутренних напряжений и микродефектов приповерхностных слоев [17,41,56–59], что обеспечивает высокие адгезионные характеристики осаждаемых покрытий.

Метод финишной ионной очистки (ионного травления), основанный на бомбардировке ускоренными ионами обрабатываемой поверхности, является наиболее распространенным из всех известных на сегодняшний день [18,32–34,40,45–49]. Методы ионного травления включают в себя также технологии плазмохимического и ионно-химического травления, при которых для удаления поверхностных слоев используются как кинетическая энергия активных газов, так и энергия химической реакции с атомами обрабатываемого материала с образованием летучих соединений. Существует несколько схем реализации ионного травления, которые делятся на две группы: ионно-лучевые и ионно-плазменные.

*Ионно-лучевые методы* основаны на воздействии пучком ускоренных ионов различных газов (химически неактивными, например, аргоном), сформированным автономными источниками [24–29,60,61]. Этот метод является одним из наиболее универсальных, поскольку ускорение ионов

происходит в канале автономного источника и практически не зависит от внешних условий, что дает возможность производить эффективную обработку практически любых материалов, как электропроводных, так и диэлектрических [40,58].

Известны различные источники, работа которых основана на механизме ускорения ионов в пространстве электростатического поля, созданного электродами сетчатого типа (например, источники Кауфмана) [28,60,61], и источники ионов, использующие электродинамическое ускорение в канале со скрещенными электрическим и магнитным полями (так называемые ускорители с замкнутым азимутальным дрейфом электронов) [26,27].

Работа источников типа Кауфмана заключается в создании в камере плазмы с помощью какого-либо газового разряда с последующим извлечением, ускорением и формированием пучка ионов с необходимой плотностью и энергией. Процесс ускорения осуществляется с помощью сеток – перфорированных электродов, находящихся под различными потенциалами, создающих электростатическое поле. С целью компенсации пространственного положительного заряда пучка ионов, на выходе источника устанавливается накальный катод-компенсатор, эмитирующий электроны, либо плазменный источник электронов.

Для получения плазмы в таких источниках, как упоминалось ранее, используются различные газовые разряды. Так, в источниках типа Кауфмана применяется несамостоятельный разряд с накальным катодом. Однако использование накальных катодов делает невозможным применение химически активных газов в силу выхода из строя термокатода. Для устранения этого ограничения в источниках ионов подобного типа часто применяются самостоятельные разряды, такие как тлеющий разряд, разряд с полым катодом или высокочастотные разряды.

Достоинством источников с электростатическим ускорением является широкий диапазон управляемой энергии ионов (от 0,2 до 5,0 кэВ) и плотности ионного тока (от 0,05 до 10 мА/см<sup>2</sup>), точность регулировки энергии выходящих

ионов, а также высокая равномерность плотности ионного тока по сечению пучка. Величины характерного рабочего давления рабочего газа устройств составляют  $\sim 0,05 \dots 0,30$  Па. Для достижения максимальной степени ионизации и стабильности работы рабочий газ подается в разрядную камеру устройства и контролируется расходомерным прибором. К недостаткам указанных источников можно отнести сложность конструкции и взаимной юстировки сетчатых электродов, высокую стоимость устройств и невысокий ресурс работы за счет распыления сетчатых электродов выходящим ионным потоком.

Развитие и применение в технологиях обработки поверхностей источники ионов с электродинамическим ускорением получили в виде плазменных ускорителей с замкнутым холловским током [26,27], т.е. с азимутальным дрейфом электронов, получившими название ускорители с анодным слоем УАД. Ускорение плазмы (ионов) в этих устройствах производится электромагнитной силой, обусловленной взаимодействием замкнутым дрейфовым током электронов в канале разгона и внешним магнитным полем. Ускорение ионов обусловлено возникновением в плазме ускорительного канала самосогласованного электрического поля. За счет высокой замагниченности электронов в области ускорения их подвижность поперек магнитного поля резко ограничена и на выходе из канала формируется поток ускоренных ионов.

Источники ионов с ускорением в электромагнитном поле делятся на два типа:

- источники с анодным слоем (с короткой зоной ускорения), прилегающей непосредственно к аноду устройства [62] и
- с протяженной зоной ускорения, где ускорение ионов происходит в протяженном канале, ограниченном в радиальном направлении диэлектрическими стенками [27].

Первый тип обычно используется для получения ионов с энергиями от 600 эВ до 2000 эВ и выше. В этом источнике реализуется самостоятельный

высоковольтный газовый разряд с напряжением между электродами от 600 до 3000 В, поэтому применение накаливаемых катодов необязательно, что упрощает конструкцию и эксплуатацию устройства. Энергия генерируемых ионов в пучке составляет около 70 % от напряжения разряда.

Во втором типе реализуется несамостоятельный низковольтный газовый разряд с напряжением горения от 200 до 600 В, зажигаемый между внешним катодом-эмиттером и анодом, находящемся в ускорительном канале. Такие источники, применяемые в технологических установках, генерируют пучки с относительно низкими энергиями ионов (обычно 100...400 эВ), и, как правило, используются для прецизионного (деликатного) травления поверхности.

Диапазон давления рабочего газа источников обоих типов, применяемых в технологических процессах, составляет ~0,03–0,20 Па. Максимальная эффективность работы источников достигается при напуске рабочего газа непосредственно в ускорительный канал, расход которого управляется натекателем-расходомером. При напуске газа вне ускорительного канала устройства стабильность его работы сохраняется, но при этом снижаются степень ионизации и средняя энергия ускоренных ионов.

К главным достоинствам источников ионов с электродинамическим ускорением является прежде всего простота и надежность их конструкции, удобство и простота управления технологическими параметрами, широкие технологические возможности по применению различных инертных и химически активных газов (для источников с короткой зоной ускорения), низкая стоимость. Несмотря на эффективность и широкие возможности технологического применения источников ускоренных ионов, для них характерен объединяющий все их типы недостаток, а именно: обработка производится на поверхности в пределах пятна ионного луча, что ограничивает технологические операции обработки изделий сложной геометрической формы, имеющих полости, недоступные для проникновения ионного пучка, а также сужает возможности одновременной групповой обработки изделий.

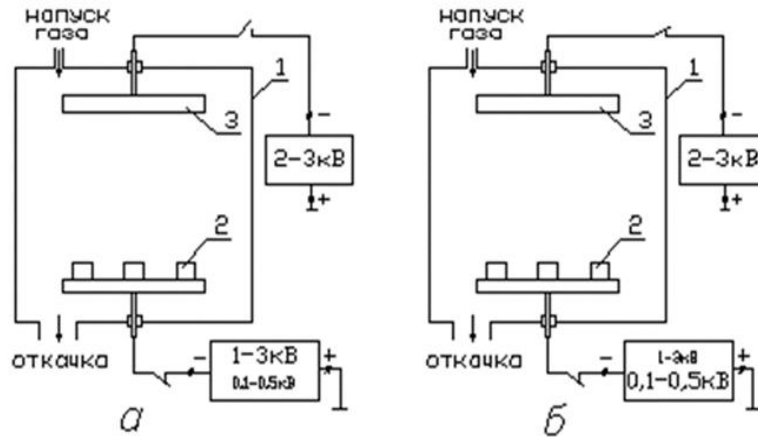
*Технологии ионно-плазменной обработки* лишены этих ограничений, поскольку бомбардирующие ионы поступают на поверхность обрабатываемого изделия из объема, занимаемого плазмой и это позволяет производить групповую обработку во всем пространстве технологической вакуумной камеры.

Реализация таких технологий заключается в том, что в объеме вакуумной камеры зажигается какой-либо разряд, генерирующий плазму необходимого состава, на обрабатываемые детали подается отрицательный электрический потенциал, под действием которого ионы из плазмы ускоряются и производят бомбардировку поверхности. Средняя энергия падающих на поверхность ионов практически полностью соответствует величине приложенного к обрабатываемой детали электрического потенциала, что значительно упрощает управление технологическими параметрами и дает возможность производить процессы обработки в широком диапазоне давлений и энергий.

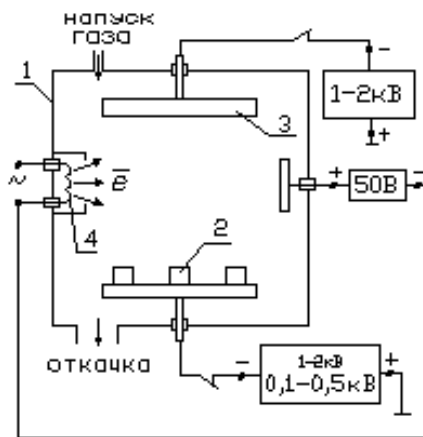
В зависимости от требований к технологическим параметрам используются различные вакуумные разряды. Так, для получения газовой плазмы применяются устройства, реализующие различные схемы тлеющего разряда: диодная (рис. 1.1) или триодная (рис. 1.2), позволяющие осуществлять ионное травление и осаждение покрытий, а также разряд с полым катодом (рис. 1.3). Для обработки диэлектрических материалов используются высокочастотные и сверхвысокочастотные разряды. Для генерации потоков металлической плазмы используются вакуумно-дуговые устройства, испарительные устройства и системы магнетронного типа.

Технологии ионно-плазменной обработки получили наибольшее применение в процессах физического нанесения покрытий (PVD методе) и позволяют производить эффективную ионную обработку как перед нанесением покрытий, так и в процессе их нанесения. Универсальность метода состоит в том, что в зависимости от требований технологического процесса возможно регулировать в широком диапазоне энергию бомбардирующих

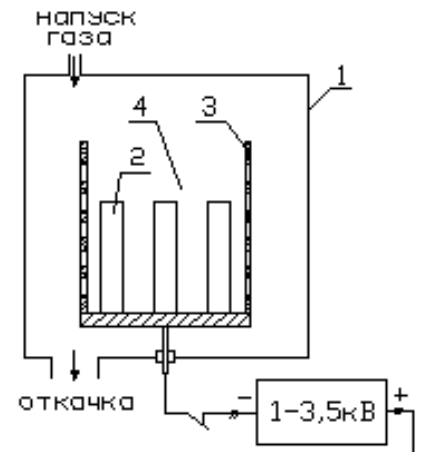
ионов путем изменения отрицательного потенциала смещения на деталях, обычно от 300 до 3000 В и выше, а также рабочее давление газа в вакуумной камере.



**Рис. 1.1.** Диодная схемы реализации газового разряда для ионно-плазменной обработки: а – режим ионного травления; б – режим осаждения с ионным подтравливанием. 1 – вакуумная камера; 2 – обрабатываемые детали; 3 – распыляемая мишень



**Рис. 1.2.** Триодная схема газового разряда для ионно-плазменной обработки (показано в режиме осаждения с ионным подтравливанием): 1 – вакуумная камера; 2 – обрабатываемое изделие; 3 – распыляемая мишень; 4 – накаливающий катод



**Рис. 1.3.** Схема газового разряда с эффектом полого катода для ионного травления: 1 – вакуумная камера; 2 – обрабатываемое изделие; 3 – сетчатый полый катод; 4 – область полого катода

Один из первых методов, реализованных в технологиях вакуумной модификации поверхности, является ионная обработка в плазме тлеющего разряда (ТР) [59,63–66]. Метод нашел применение в процессах финишной очистки, активации поверхностей и в технологии азотирования сталей и сплавов. Метод основан на ускорении ионов газовой плазмы (для очистки обычно применяется аргон) к поверхности обрабатываемого изделия 2 (см. рис. 1.1а), являющегося либо непосредственно катодом ТР, либо дополнительным электродом, находящимся под отрицательным потенциалом смещения относительно плазмы газового разряда (см. рис. 1.2). Характерная величина давления рабочих газов тлеющего разряда в технологических процессах составляет обычно 0,6...6,6 Па.

Схемы реализации газовых разрядов, показанные на рис. 1.1 и 1.2, позволяют реализовывать в едином технологическом цикле как режим ионной обработки, подавая на изделия 2 высокий потенциал величиной до 2...3 кВ, так и режим осаждения покрытий методом катодного распыления мишени 3 при подаче на нее необходимого потенциала (до 2...3 кВ). При потенциале смещения на деталях 0,1...0,5 кВ процесс осаждения возможно проводить с подтравливанием ионами относительно невысоких энергий. Режим с ионным подтравливанием позволяет поддерживать не только заданную равновесную температуру деталей в режиме осаждения, но и получать более плотные покрытия.

Ранее предполагалось, что характерная глубина воздействия бомбардирующих ионов определялась величиной средней длины их пробега в твердом теле. Позже было установлено, что в условиях тлеющего разряда, при относительно небольших энергиях от 500 эВ до 4–5 кэВ глубина воздействия и образование структурированных областей и слоев значительно превышает характерную длину пробега, соответствующую энергии и виду падающих ионов [59,63–66]. Этот эффект в литературе получил название «дальнодействующего эффекта». По всей вероятности, это явление обусловлено распространением вызывающей смещения атомов из узлов

решетки интенсивной тепловой волны со сферическим фронтом вглубь массива материала от места падения иона и затухающей на определенном расстоянии от поверхности, значительно превышающем его длину пробега.

Недостатками травления ионами инертных газов в тлеющем разряде являются относительно малая скорость травления из-за низкой плотности плазмы. Иррегулярное распределение напряженности электрического поля по поверхности обрабатываемого субстрата, находящегося под катодным потенциалом, и неоднородность распределения плотности плазмы в объеме могут приводить к неравномерному травлению и нагреву отдельных его областей.

Разновидностью тлеющего разряда является разряд с полым катодом [67] и с частичным эффектом пологого катода [68]. В технологических процессах эти разряды обычно реализуются при давлении рабочих газов 0,4...5,0 Па. Особенностью таких схем является наличие у катода замкнутой, либо квазизамкнутой эквипотенциальной полости, внутри которой локализуется разряд за счет того, что эмитируемые электроны осциллируют в полости катода, многократно отражаясь от противоположных стенок, находящихся под отрицательным потенциалом. При этом время их жизни возрастает, что в итоге приводит к значительному увеличению вероятности ионизации газа и плотности и однородности плазмы тлеющего разряда внутри полого катода. При размещении внутри этой полости деталей, находящихся также под отрицательным потенциалом, эффективность и равномерность их обработки значительно повышается.

Реализация такой схемы полого катода приведена в работе [67] (см. рис. 1.3). Для повышения однородности и плотности газовой плазмы в области обрабатываемых деталей 2, расположенных на планетарно вращающейся оснастке, размещали замкнутую цилиндрическую сетку 3, реализующую условия полого катода, на которую затем подавали отрицательное напряжение до 3 кВ и, тем самым, значительно улучшали технологические условия процесса ионной обработки. Однако наличие сетки, находящейся под

катодным потенциалом, может являться дополнительным источником загрязнений за счет распыления и переосаждения ее материала на поверхность обрабатываемого изделия.

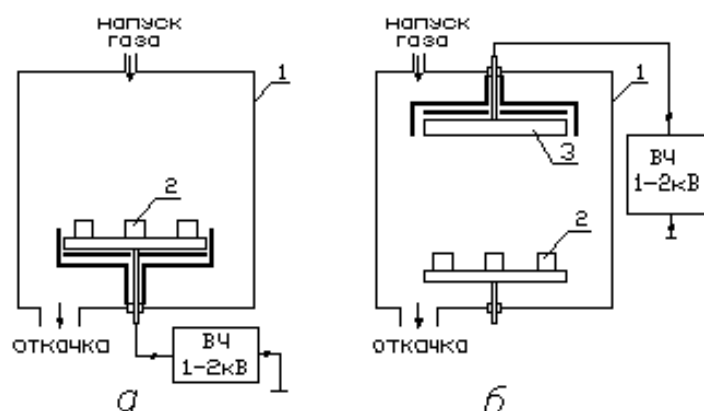
Частичный эффект полого катода можно реализовать за счет определенного расположения обрабатываемых деталей, располагаемых в вакуумной камере, которые формируют своими поверхностями частично закрытые области пространства – метаполости – квазиполый катод [68]. Эти полости имеют в большей или меньшей степени закрытые, разного размера формы и регулярности в пространстве объема вакуумной камеры. Часть электронов, двигаясь внутри такой метаполости, могут столкнуться с поверхностью метакатода, отразиться от нее и продолжить свое движение в пределах данной метаполости. Осциллируя в квазизамкнутом объеме, электрон способен ионизировать на своем пути больше атомов, чем в случае, если бы он двигался беспрепятственно прямо к аноду, которым являются стенки камеры. В таких квазизамкнутых объемах в разной степени реализуется эффект полого катода. Полнота реализации эффекта полого катода в значительной степени зависит от степени закрытости полости, ее формы и размера. Насколько сильно возрастает концентрация плазмы и, соответственно, плотность ионного тока на поверхности деталей, формирующих данную метаполость, зависит от пространственного расположения деталей, их геометрической формы, а также геометрической формы элементов крепления и всех деталей стола-карусели.

Располагая обрабатываемые изделия определенным образом, можно целенаправленно создавать метаполости разного размера и разной степени закрытости, реализующие условия для получения плазмы с высокой плотностью и равномерностью в объеме. В работе [68] показана возможность влиять на структуру, строение и расположение зон с эффектом полого катода в пространстве вакуумной камеры без дополнительных средств, а только путем требуемого расположения обрабатываемых изделий. Создание квазизамкнутых полостей дает возможность увеличить плотность газовой

плазмы и, следовательно, эффективность ионной обработки и достигать высокой равномерности температуры нагрева изделий.

Ограничением технологий травления в газовых разрядах на постоянном токе является невозможность их применения к диэлектрическим материалам.

Снять это ограничение позволяет применение высокочастотных (ВЧ) и сверхвысокочастотных (СВЧ) разрядов [31,35,48,69–75] (рис. 1.4). С помощью плазмы ВЧ и СВЧ разрядов при давлении рабочего газа в технологической камере 1,33–133 Па возможно производить групповую обработку изделий с развитой поверхностью, имеющих глубокие отверстия и полости сложной геометрии, изготовленных как из электропроводящих материалов, так и из диэлектрических. Наибольшее применение технологии, основанные на высокочастотных разрядах, получили в микроэлектронной промышленности для обработки и травления кремниевых пластин и соединений на их основе, а также в процессах реактивного ионно-плазменного (РИПТ) и плазмохимического (ПХТ) травления подложек для различных электронных устройств. В оптической промышленности данные технологии используются не только для высококачественной очистки поверхности стекол, но и в процессах полировки и осаждения различных оптических слоев и покрытий.



**Рис. 1.4. Схемы ВЧ-разрядов для ионно-плазменной обработки:**  
 а – схема ионного травления; б – схема осаждения;  
 1 – вакуумная камера; 2 – обрабатываемые детали;  
 3 – распыляемая мишень

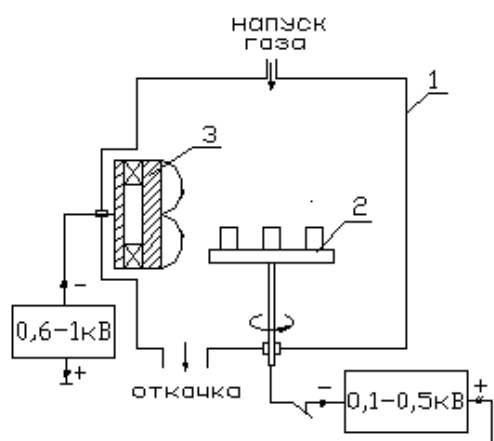
При проведении технологических процессов необходимо учитывать, что увеличение длительности обработки ускоренными ионами газов может привести к возрастанию вероятности накопления нерастворимых атомов инертных газов в межкристаллических областях приповерхностного слоя субстрата и даже к возникновению пористого слоя, а также вызвать возникновение значительных растягивающих напряжений. Эти эффекты резко ухудшают адгезионные характеристики наносимого покрытия [76–78]. С целью предотвращения накопления атомов инертных газов ионную обработку обычно производят при температуре более 300 °С.

Иногда перед нанесением покрытий производят временную выдержку при этой или более высокой температуре – так называемый отжиг субстрата, способствующий возгонке растворенных атомов и усилению адгезионных связей покрытия с субстратом. Для повышения адгезионных характеристик в PVD процессах, особенно таких как термическое нанесение, в которых энергия осаждаемых неионизованных атомов низка (соответствует тепловой энергии испарения  $\sim 0,1 \dots 0,3$  эВ), на предварительно обработанную ускоренными ионами поверхность деталей наносят тонкий адгезионный слой металла, имеющего хорошее сцепление с материалом субстрата (например, титана или хрома) [56].

Помимо финишной обработки ионами различных газов существуют технологические процессы обработки металлическими ионами. В современных инструментальных и машиностроительных производствах широкое применения получили PVD процессы, основанные на вакуумно-дуговом и магнетронном методах нанесения покрытий.

Магнетронный способ [48,53,56,57,78] основан на распылении катода-мишени, изготовленной из наносимого материала, ионами газовым разрядом, горящем в скрещенных электрическом и магнитном полях, сосредоточенных в области непосредственно над поверхностью мишени, и последующим переосаждением частично ионизованного потока атомов на поверхность детали (рис. 1.5). Современной модификацией магнетронного метода является

способ нанесения импульсным магнетронным распылением высокой мощности (HIPIMS), позволяющий значительно повысить скорость распыления и, следовательно, осаждения [53,78–80]. Этот метод позволяет также производить и ионную очистку путем подачи высокого потенциала на субстрат (до  $-1500\text{ В}$ ) и процесс нанесения покрытия с подтравливанием путем снижения отрицательного потенциала смещения на субстрате до относительно небольшой величины ( $\sim 100\dots 500\text{ В}$ ), что способствует более глубокой диффузии бомбардирующих ионов и атомов металлов в поверхностный слой субстрат и значительному повышению адгезионных связей.



**Рис. 1.5. Магнетронный способ нанесения покрытий (показано в режиме осаждения с ионным подтравливанием):**  
**1 – вакуумная камера; 2 – обрабатываемые детали;**  
**3 – распыляемая мишень магнетронного устройства.**

Магнетронные, в том числе и HIPIMS, способы ионного травления и нанесения покрытий характеризуются наличием в вакуумном объеме металлических атомов и ионов, а также ионов рабочего газа (аргона), обеспечивающего существование магнетронного разряда. Степень ионизации атомарного потока распыленного материала в магнетронном разряде не превышает 20 %, а средняя энергия распыленных атомов составляет несколько электрон-вольт. В приходящем на поверхность субстрата потоке присутствуют атомы и ионы распыляемого материала и ионы рабочего газа. Процессы ионного травления и подтравливания осуществляются

одновременно двумя видами ионов, но в значительно большей степени газовыми ионами. Ионы аргона и металла из-за различной массы и энергии имеют различную степень воздействия на поверхность субстрата. Например, в работах [14,15,50,51,81] показано, что ионная бомбардировка твердосплавного материала ионами аргона позволяет более эффективно удалять из матрицы карбиды, а не кобальтовую связку, а травление ионами металлов обеспечивает так называемый эффект микроструйной обработки, т.е. в большей степени удаляет кобальтовую связующую.

Длительная обработка при наличии большого количества ионов инертного газа по сравнению с количеством металлических ионов может приводить к накоплению в междоузлии кристаллической решетки атомов инертного газа на границе «покрытие – субстрат». Эффективность финишной очистки ионами металлов значительно выше по сравнению с обработкой газовыми ионами, а более высокие адгезионные характеристики возникают также при травлении ионами металлов [18].

Применение вакуумного дугового разряда с расходуемым катодом в технологических процессах финишной обработки и осаждения является наиболее эффективной и универсальной технологией получения различных покрытий с максимально высокими адгезионными связями. В отличие от магнетронных, вакуумно-дуговой метод обладает более широкими технологическими возможностями, а именно:

- позволяет производить обработку поверхности только металлическими ионами в условиях сколь угодно глубокого вакуума;
- при напуске газа в рабочую камеру и за счет эффективной ионизации газовых атомов энергичными электронами дугового разряда возможно производить совместную обработку металлическими и газовыми ионами;
- использование двойного дугового разряда позволяет реализовать процессы ионного травления только ионами химически нейтрального или реактивного газов.

Вакуумно-дуговой разряд (вакуумная дуга) с интегрально холодным катодом [82–84], широко применяемый в вакуумных технологиях, является одной из разновидностей самостоятельного низковольтного разряда, способного существовать в широких пределах давления окружающей среды (от  $10^5$  Па до сколь угодно низкого давления – глубокого вакуума, т.е. в отсутствии какой-либо проводящей среды). По сути, любой самостоятельный электрический разряд в газах или в вакууме – это энергетический процесс электро-массопереноса между электродами.

Уникальность вакуумной дуги состоит в том, что поставщиком среды для электро-массопереноса являются так называемые непрерывно перемещающиеся по катоду катодные пятна, состоящие из нескольких эмиссионных ячеек, в которых производится эмиссия электронов, испарение материала катода и ионизация паров, при этом температура катода остается достаточно низкой, чтобы происходила термоэмиссия электронов. Катодные пятна существуют в размерах от единиц до нескольких десятков микрон, в них плотность мощности достигает до  $10^9$ – $10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>. При столь высокой плотности мощности в катодном пятне происходят интенсивные процессы испарения материала катода и его ионизации. Степень ионизации паров зависит от величины тока дугового разряда, теплофизических свойств материала катода и может достигать 70–80 %, а средняя энергия генерируемых ионов для различных материалов лежит в диапазоне от 10 до 80 эВ. Столь высокие энергетические характеристики генерируемых потоков выделяют вакуумно-дуговой разряд из всех остальных, используемых в процессах вакуумных технологий. Помимо ионной составляющей в потоке плазмы присутствует незначительное количество пара и микрочастиц (микрокапель) материала катода [83–85].

Скорость испарения материала катода практически прямо пропорциональна величине тока дугового разряда, что дает возможность легко регулировать скорость осаждения покрытий простым изменением величины тока. Существенным преимуществом дугового метода перед семейством

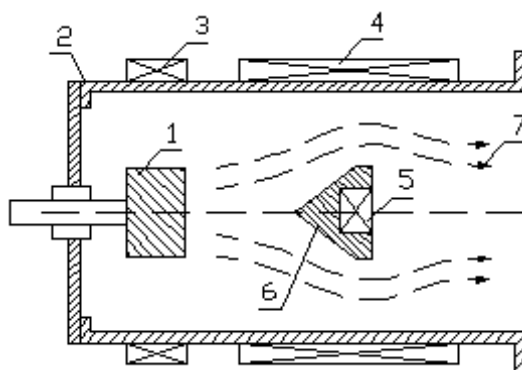
других ионно-плазменных методов является его энергетическая эффективность и широкий диапазон величин скоростей осаждения и толщин наносимых покрытий. Метод позволяет получать покрытия толщиной от десятых долей микрона до десятков и даже сотен микрон с низкими энергозатратами. Например, сильноточные дуговые устройства с величиной тока дугового разряда до 500–800 А используются для осаждения многокомпонентных защитных покрытий толщиной до 100–200 мкм на лопатки авиационных и других турбин [86].

К настоящему времени разработан широкий спектр различных вакуумно-дуговых испарителей и на их основе разработан ряд вакуумных технологических процессов модификации поверхностей и нанесения функциональных покрытий на изделия, применяемые в различных отраслях промышленности [84,86–94].

Возможно, единственным существенным недостатком данного метода является присутствие в плазменном потоке микрокапель (микрочастиц) материала катода [83–85,93–95] испускаемыми катодными пятнами. Размеры микрокапель материала катода лежит в диапазоне от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрон. Размеры и количество микрокапель зависят от силы тока дугового разряда и от теплофизических свойств материала катода, а также от наличия газа и его вида в разрядном промежутке. Микрокапельная фракция, осаждаясь на поверхность, искажает в локальных областях кристаллическую решетку и топографию осаждаемого покрытия и снижает его адгезионные характеристики.

Для повышения качества наносимых покрытий применяется ряд мер по снижению количества и размера микрокапель, генерируемых вакуумным дуговым разрядом [96,97]. К таким средствам относятся, прежде всего, различные широко распространенные магнитомеханические сепараторы капельной фракции – прямоточные с «магнитным островом» (рис. 1.6) и магнитные плазмооптические криволинейные [98–102]. К таким средствам можно отнести также оптимальный выбор теплового режима работы катода с

целью достижения минимально возможной температуры его рабочей поверхности, применение дуговых устройств с управляемой магнитным полем высокой скоростью движения катодных пятен, что исключает перегрев локальных областей поверхности катода, а также дуговые устройства, работающие в импульсном режиме.



**Рис. 1.6. Схема сепаратора капельной фракции с «магнитным островом»:**  
**1 – дуговой испаритель; 2 – корпус сепаратора;**  
**3, 4, 5 – электромагнитные катушки; 6 – «магнитный остров»;**  
**7 – течение плазмы вдоль силовых магнитных линий**

Наличие больших электронных токов в межэлектродном промежутке дугового разряда (десятки и сотни ампер) позволяет производить эффективное возбуждение и ионизацию атомов напускаемого в вакуумную камеру газа и осуществлять обработку не только ионами металла, но металла и газа одновременно, а также производить нанесение покрытий с протеканием различных плазмохимических реакций.

Применение устройств, реализующих двойной дуговой разряд [89,90] позволяет получать газовую плазму достаточно высокой плотности и, в результате, производить ионную обработку только газовыми ионами. В этих устройствах оптически непрозрачными экранами, размещаемым между дуговым испарителем и технологической камерой, отсекается металлическая составляющая плазмы, а электроны свободно выходят в технологический объём и осуществляют ионизацию напускаемого газа, создавая газовую плазму достаточно высокой плотности, что дает возможность производить

деликатную обработку только газовыми ионами при различных величинах отрицательного потенциала на субстрате.

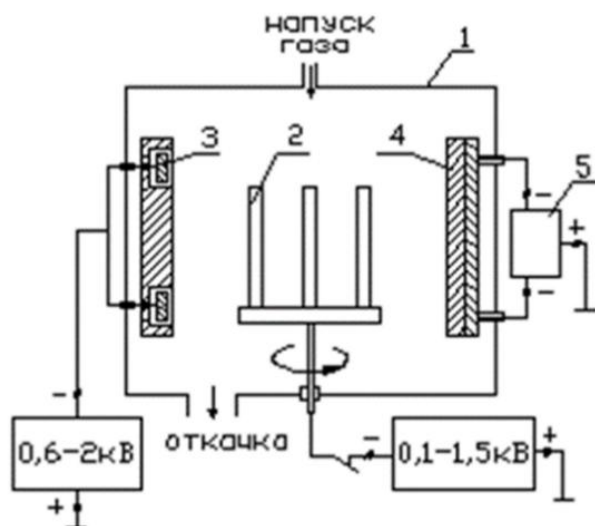
Технологические процессы ионной очистки при использовании вакуумно-дуговых устройств производят обычно при отрицательном потенциале смещения на деталях относительно плазмы величиной 1000...1500 В, а процессы нанесения покрытий с ионным подтравливанием при потенциале смещения на деталях от -50 В до -200 В. Давление в технологической камере может составлять от 10 Па и ниже, вплоть до сколь угодно низкого вакуума в зависимости от требований, заданных технологическими параметрами.

Существенным преимуществом вакуумно-дугового метода перед обработкой в плазме различных газовых разрядов является то, что финишная очистка металлическим ионами с характерной энергией 500...1000 эВ не только более эффективна, но и создает тонкий переходный слой у поверхности в несколько десятков атомных слоев внедренных атомов [14,59,86]. Этот эффект наблюдается, но в меньшей степени, и после проведения процесса нанесения покрытий с подтравливанием металлическими ионами с энергией 200...250 эВ и даже ниже при температуре обрабатываемого изделия всего ~620...700 К, что, предположительно, объясняется не только термодиффузионными процессами, но и высоким градиентом концентрации рекомбинированных имплантированных ионов металла. Образование этого диффузного слоя обеспечивает высокие адгезионные характеристики покрытия и высокое физико-химическое сродство с материалом изделий, что чрезвычайно важно при получении различных покрытий с высокими эксплуатационными требованиями – износостойких, жаростойких, коррозионностойких и др., поскольку к ним предъявляются высокие требования по адгезионным характеристикам.

Иногда в технологических процессах, реализующих операции нанесения покрытий и, особенно, ионного травления, реальной проблемой является неравномерное распределение ионного тока из-за неоднородности

распределения электрического поля на поверхности изделий сложной геометрической формы с острыми кромками и выступами [14,15,103]. Для предотвращения таких отрицательных явлений применяется напуск буферного химически нейтрального газа с целью повышения давления в рабочей камере. Выравнивание распределения плотности ионного тока происходит за счет рассеянии потока ионов при столкновении с атомами буферного газа. Более значительное улучшение [103,104] равномерности ионной бомбардировки и осаждения в PVD процессах достигается за счет применения непрерывного двойного и даже тройного плоско-планетарного вращения стола-карусели с размещёнными на ней деталями.

Кроме этого, неравномерность обработки может быть обусловлена также неравномерностью плотности ионного тока, генерируемого дуговыми испарителями с магнитной фокусировкой плазменных потоков. Выравнивание плотности приходящих на изделия ионных потоков при использовании таких устройств достигается определённым пространственным расположением двух и более источников ионов или плазмы относительно стола-карусели или применением протяженных источников [93,105–107]. С помощью протяженных дуговых испарителей и других источников разнообразных типов удастся получать потоки ионов и плазмы с очень высокой равномерностью вдоль их продольной оси (рис. 1.7).



**Рис. 1.7. Схема ионно-плазменной обработки протяженным источником ионов и планарным протяженным вакуумно-дуговым устройством:**  
**1 – вакуумная камера;**  
**2 – обрабатываемые детали;**  
**3 – источник ионов;**  
**4 – дуговой испаритель;**  
**5 – блок управления и питания дугового испарителя**

Качество ионной обработки зависит также от конфигурации и плотности расположения обрабатываемых изделий относительно друг друга на технологическом столе-карусели. При определенных условиях, в зависимости от взаимного расположения изделий, может возникнуть высокая вероятность эффекта повторного переосаждения распыляемых при ионной очистке атомов загрязнений, что значительно снижает эффективность очистки. Повторные загрязнения могут накапливаться из-за повторного переосаждения распыленного материала из части поверхности с высокой интенсивностью ионной бомбардировки в области поверхности, где интенсивность низкая.

Повторное загрязнение поверхности атомами нежелательных посторонних материалов может происходить и за счет распыления и последующего переосаждения ранее осажденного материала и материалов конструктивных элементов технологического стола-карусели и его конструктивных деталей, а также конструктивных элементов вакуумной камеры, находящихся под отрицательным электрическим потенциалом. Чтобы свести к минимуму повторные загрязнения, снижающие качество и адгезионные характеристики получаемых покрытий, необходимо свести к минимуму поверхность, подверженную ионной бомбардировке. Чтобы избежать этой проблемы, требуется конструкция технологического стола-карусели и оснастки, имеющих минимальную поверхность, подверженную ионной бомбардировке. Это достигается путем применения защитных экранов, находящихся под плавающим потенциалом, т.е. электрически развязанными от всех источников питания установки. Помимо этого, для удаления сорбированных молекул воды, газов и летучих веществ перед началом технологического процесса необходимо производить термическое вакуумное обезгаживание (с выдержкой при температуре 40...65 °С) всех конструктивных элементов вакуумной камеры.

## 1.2 Выводы по главе 1

1. Вакуумно-дуговой метод позволяет производить обработку как только металлическими ионами, так и ионами газов совместно с ионами металла.

2. Практической проблемой процессов травления ионами металлов дуговых испарителей является неравномерность распределения плотности ионного тока по поперечному сечению генерируемого плазменного потока, что приводит к неравномерному нагреву и ионной очистке различных областей субстрата.

3. Значительное повышение равномерности травления может быть достигнуто за счет непрерывного плоско-планетарного вращения инструментов и изделий.

4. При некоторых условиях размещения субстратов на поворотном столе может возникнуть высокая вероятность повторного перекрестного переосаждения распыленных загрязнений на субстрат. В областях, где интенсивность ионной бомбардировки низкая, загрязнения могут накапливаться из-за повторного переосаждения распыленного материала из областей, где интенсивность высока.

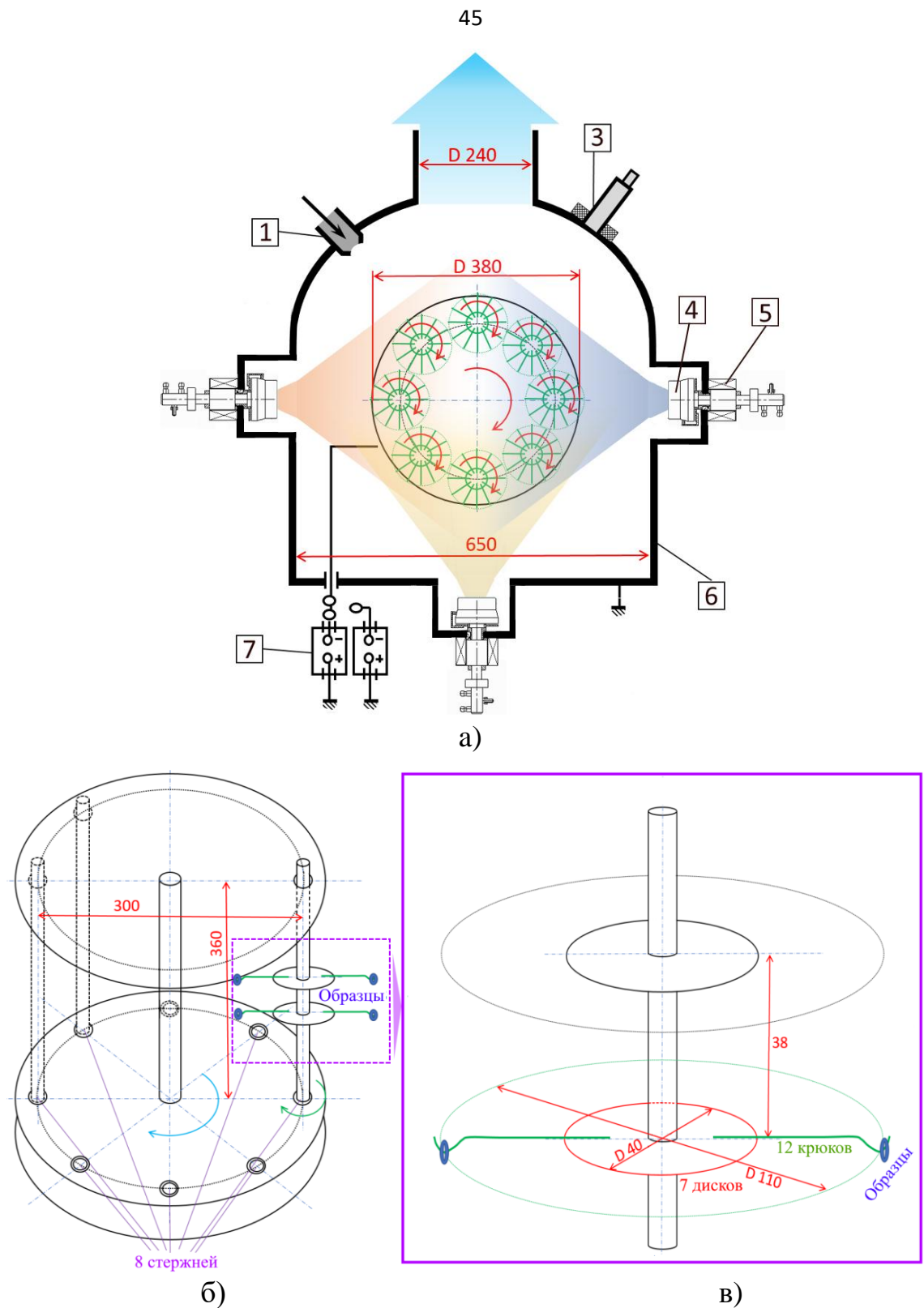
5. Эффект полого катода можно реализовать за счет определенного расположения обрабатываемых деталей, располагаемых в вакуумной камере на поворотном столе, которые формируют своими поверхностями частично закрытую внутреннюю область пространства – квазиполость полого катода.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАГРЕВА И ТРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЙ МЕТАЛЛОРЕЖУЩИЙ ИНСТРУМЕНТ

### 2.1 Методики осаждения покрытий, а также контроля структуры и свойств образцов с покрытиями

*Для осаждения изучаемых покрытий* применялась специальная исследовательская установка ВИТ-2 (рис. 2.1). В данной установке используются два типа испарителей: система фильтруемого катодного вакуумно-дугового осаждения (filtered cathodic vacuum arc deposition, FCVAD), позволяющая обеспечить до 98 % сепарации фазы микрочастиц в сочетании с обеспечением высокой степени фокусировки потока плазмы. Испарители второго типа – системы с контролируемой ускоренной дугой (controlled accelerated arc, САА-PVD) – отличаются высокой энергетической эффективностью и сниженным по отношению к традиционным испарителям дугового типа количеством микрочастиц. Катод Al (99,8 %) устанавливался в систему FCVAD, так как именно Al дает максимальное количество микрочастиц и, соответственно, существует необходимость в их эффективной сепарации. Катоды Ti (99,6 %) и Cr (99,9 %) устанавливались на испарители системы САА-PVD. Перед установкой на специализированную оснастку и помещением в камеру образцы проходили процедуру подготовки. Данная процедура включала мойку в специальном растворе при высокой температуре с ультразвуковой стимуляцией, мойку в специально очищенной воде, сушку в потоке очищенного воздуха.

Давление рабочего газа в камере поддерживалось на разных этапах в пределах 1–10 Па. Напряжение на субстрате составляло от 300 до 1500 В.



**Рис. 2.1. Общая схема установки ВИТ-2 (а), пространственная схема поворотного стола с оснасткой (б) и схема расположения образцов на стойке оснастки (с):**

**1 – устройство подачи газа; 2 – вакуумная система; 3 – пирометр; 4 – катод; 5 – катодная система; 6 – корпус камеры; 7 – источник питания поворотного стола; 8 – поворотный стол с планетарным вращением**

В вакуумную камеру по цилиндрической образующей поворотного стола помещалось 600 образцов для имитации ее полной загрузки. Образцы представляли собой восьмигранные пластины из металла  $13,0 \times 6,6 \text{ мм}^2$  с отверстием диаметром 6,5 мм. Вес отдельного образца составлял 4,4 г. Общий вес напыляемых образцов равнялся примерно 3 кг. Эти образцы имитировали полную загрузку камеры твердосплавными пластинами для коммерческого процесса осаждения покрытий.

В настоящей работе проведено сравнение свойств покрытий при использовании двух различных методов очистки и термоактивации поверхности: ионная бомбардировка (в дальнейшем обозначено как IB) и тлеющий разряд с частичной реализацией эффекта полого катода (в дальнейшем обозначено как HCM(GD)).

***Процесс нанесения покрытия с предварительным травлением ионами металлов (IB) плазмы генерируемыми вакуумными испарителями.*** По окончании загрузки проводилась откачка вакуумной камеры. После достижения давления в камере  $1,0 \times 10^{-3}$  Па проводилась последовательная продувка камеры рабочими газами с последующей откачкой. Ионная очистка и нагрев изделий осуществлялась при давлении не выше  $1,0 \times 10^{-2}$  Па в плазме, генерируемой дуговыми испарителями с установленными на них титановым и хромовым катодами. В начале процесса во избежание появления микродуг на поворотный стол подавался отрицательный потенциал 100 В. По мере очистки и нагрева деталей для достижения требуемой температуры 650–700 °С отрицательный потенциал постепенно повышался до –1000 В и более. При достижении заданной температуры деталей дуговым испарителем осаждался адгезионный субслой титана в течении 3 мин. Ток дуги титанового катода при этом составлял 80 А, а отрицательное напряжение на деталях снижалось до –160 В. Затем в вакуумную камеру подавался технологический газ (азот) до давления 0,6 Па и наносился слой нитрида титана в течении 15 мин. Для последующего нанесения слоя (Ti,Cr,Al)N дополнительно включались дуговые испарители с

хромовым катодом и с алюминиевым катодом, расположенным в сепараторе. Ток дуги испарителя с хромовым катодом составлял 80 А, а испарителя с алюминиевым катодом – 160 А. Осаждение проводилось в течение 30 мин при температуре около 480 °С. Температура изделий регулировалась величиной опорного напряжения поворотного стола.

***Процесс нанесения покрытия с травлением газовыми ионами плазмы самостоятельного тлеющего разряда (GD) с частичным эффектом полого катода (НСМ).*** Данный технологический процесс отличается от описанного выше тем, что ионная очистка и нагрев изделий проводился ионной бомбардировкой только газовыми ионами плазмы тлеющего разряда с использованием эффекта полого катода. Все остальные этапы и параметры обоих технологических циклов были идентичны.

Этап ионной очистки изделий проводился в тлеющем разряде с частичным эффектом полого катода в среде аргона при давлении 2,5 Па. Процесс начинался с подачи отрицательного потенциала смещения величиной –100 В на напыляемые детали, по мере исчезновения микродуг потенциал постепенно поднимался до –1500 В, затем давление в камере повышалось до 8 Па, отрицательный потенциал смещения на изделиях фиксировался на уровне –1500 В, и производился нагрев деталей до температуры 650 °С.

***Температура деталей*** в процессе нагрева измерялась бесконтактным методом с помощью пирометра IRCON Module3.

***Для исследования твердости и модуля упругости*** применялся автоматизированный механический тестер СВ-500 (Nanovea, США) с наномодулем, оснащенный прецизионным пьезопроводом и высокочувствительным, независимым от привода, датчиком нагрузки. Метод измерения – инструментальное индентирование с использованием пирамидального индентора Берковича. Режимы измерения: максимальная нагрузка – 200 мН, скорость нагружения – 400 мН/мин.

*Для исследования микро и наноструктур* использовался трансмиссионный электронный микроскоп (ТЕМ) JEM 2100 (JEOL, Japan) при напряжении ускорения 200 кВ.

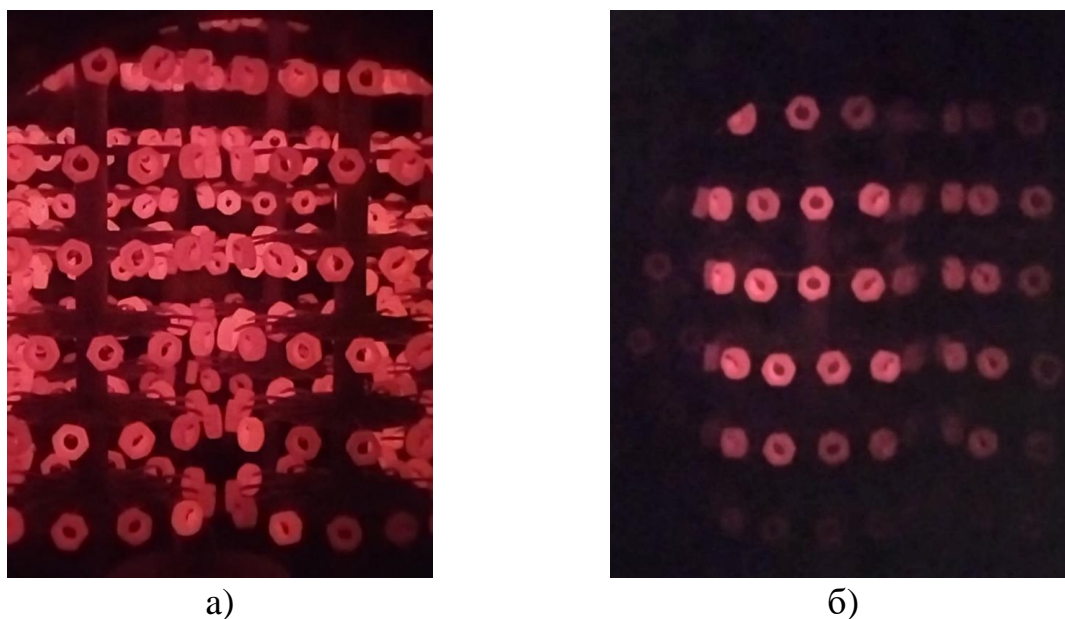
*Для анализа состава покрытий* применялся ТЭМ с системой EDX INCA Energy (OXFORD Instruments, UK). Ламели вырезались на Strata 205 (FEI, USA) сфокусированным ионным пучком (FIB).

*Сравнение износостойкости образцов с покрытиями* проводилось при точении стали 45 на токарном стенке ACU 500 MRD (Sliven) с ZMM CU500MRD приводом с переменной скоростью, без использования СОТС инструментом (сменные твердосплавные пластины SNUN ISO 1832:2012 (WC + 15 % TiC + 6 % Co) с исследуемыми покрытиями. Использовалась следующая геометрия и режимы резания:  $\gamma = -7^\circ$ ,  $\alpha = 7^\circ$ ,  $\lambda = 0$ ,  $r = 0,4$  мм; подача  $s = 0,1$  мм/об, глубина резания  $t = 0,5$  мм и скорость резания  $v_c = 300$  м/мин и 350 м/мин. Была выбрана максимально применимая рациональная скорость резания, обеспечивающая максимальную производительность при сохранении достаточного ресурса работы инструмента. Износ по задней поверхности  $h_3 = 0,35$  мм рассматривался в качестве критерия изнашивания инструмента. Проводилось по 5 экспериментов для инструмента с каждым покрытием.

## **2.2 Исследование скорости и равномерности нагрева деталей методом НСМ**

На рис. 2.2а представлена фотография нагретых методом НСМ образцов. По цвету образцов можно визуальнo судить о температуре их поверхности, а также о равномерности нагрева образцов в разных местах камеры по высоте. Очевидно, что при нагреве методом НСМ можно добиться практически равномерного нагрева деталей по всему объему камеры, что крайне сложно обеспечить при нагреве ИВ с дисковыми дуговыми источниками. Для сравнения на рис. 2.2б представлен вид аналогичных образцов, нагретых с

использованием дисковых дуговых источников. Видна существенная неравномерность нагрева по высоте вверх и вниз от оси дугового источника. Температура в центре (напротив дугового источника) превышает  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в то время как расположенные в верхней и нижней позициях образцы нагреты до температуры порядка  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

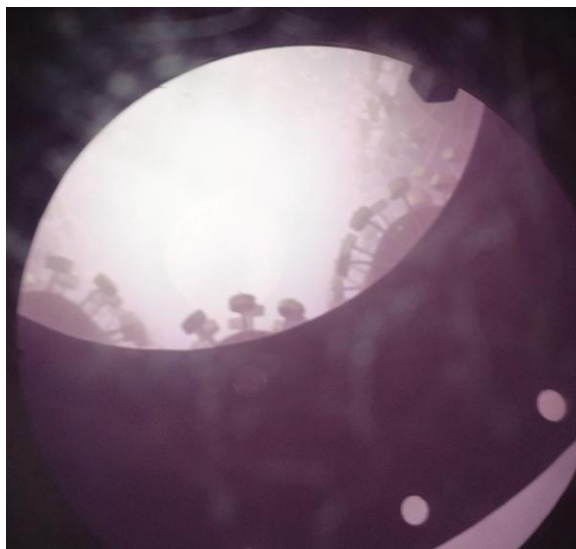


**Рис. 2.2. Визуальный эффект от нагрева образцов:  
а – тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода;  
б – с использованием дисковых дуговых источников**

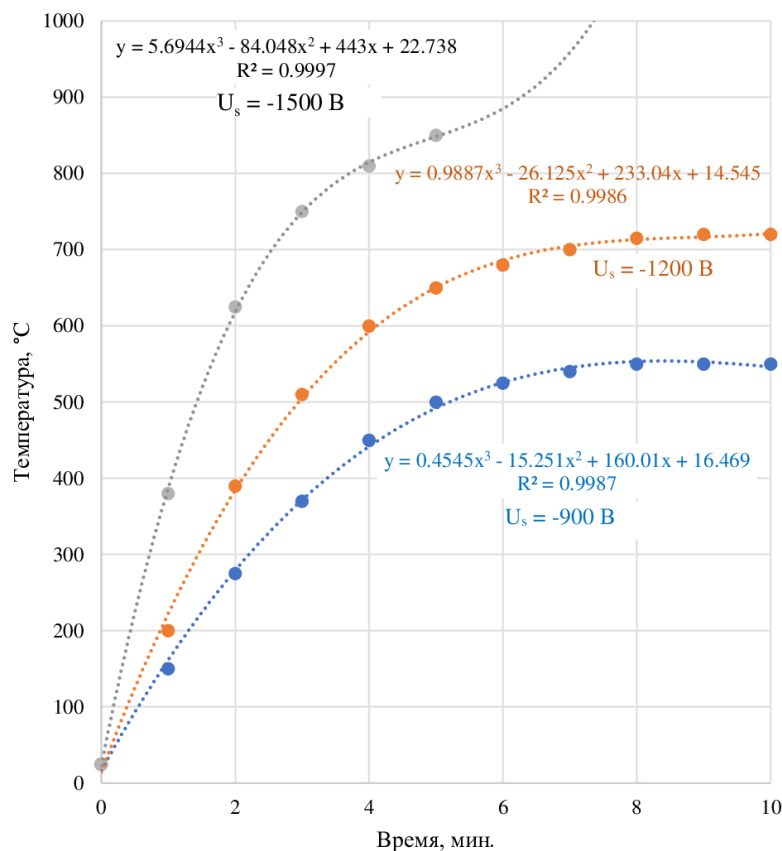
На рис 2.3 представлен вид метаполости, сформированной в центральной области поворотного стола. Повышенная интенсивность свечения свидетельствует о том, что в этой области реализуется эффект полого катода. При вращении все пластины одинаковое время находятся в облаке плазмы тлеющего разряда. Это обеспечивает равномерный нагрев во всем пространстве поворотного стола с оснасткой.

На рис. 2.4 представлены зависимости температуры поверхности образцов от времени нагрева методом НСМ при различных параметрах. Представленные графики показывают, что предложенным методом при определенных параметрах процесса можно нагреть обрабатываемые детали за очень короткое время. Скорость нагрева существенно зависит от давления в

вакуумной камере и от напряжения на подложке. Следует отметить, что в данном методе для возбуждения самостоятельного тлеющего разряда не используются электроны, вытягиваемые из плазмы дугового источника.



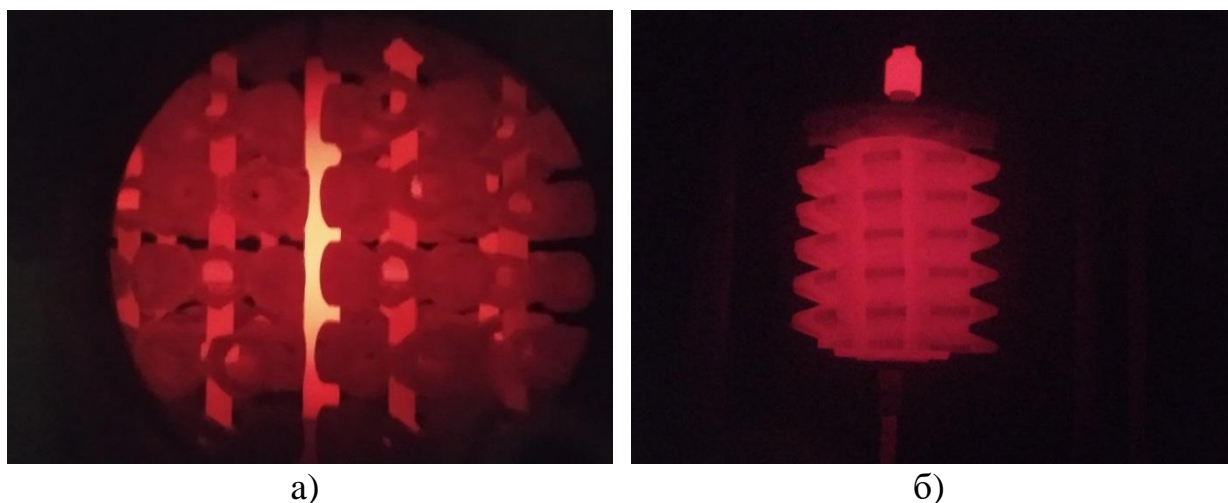
**Рис. 2.3.** Вид сверху на вакуумную камеру с размещенной внутри оснасткой с образцами в процессе реализации эффекта полого катода



**Рис. 2.4.** Зависимости температуры поверхности образцов от времени нагрева методом НСМ при различных параметрах

Зависимость температуры от времени нагрева для каждого из рассматриваемых сочетаний параметров (давление и напряжение смещения) с высокой степенью достоверности аппроксимации ( $R^2 = 0,998-0,999$ ) описывается полиномами третьей степени.

Описанный метод может быть эффективен также при нагреве более массивных деталей значительно большей общей массы. В частности, нагревались образцы в форме восьмигранников размером  $55 \times 21$  мм с отверстием диаметром 21 мм (рис. 2.5а). Масса одного образца составляла 110 г, а общая масса загрузки – 32 кг. Нагрев проводился при давлении 7,0 Па и напряжении на столе –1500 В. Время нагрева до температуры 650 °С составило 25 мин. Таким образом, даже при существенной загрузке камеры можно добиться равномерного нагрева деталей во всем пространстве вакуумной камеры.

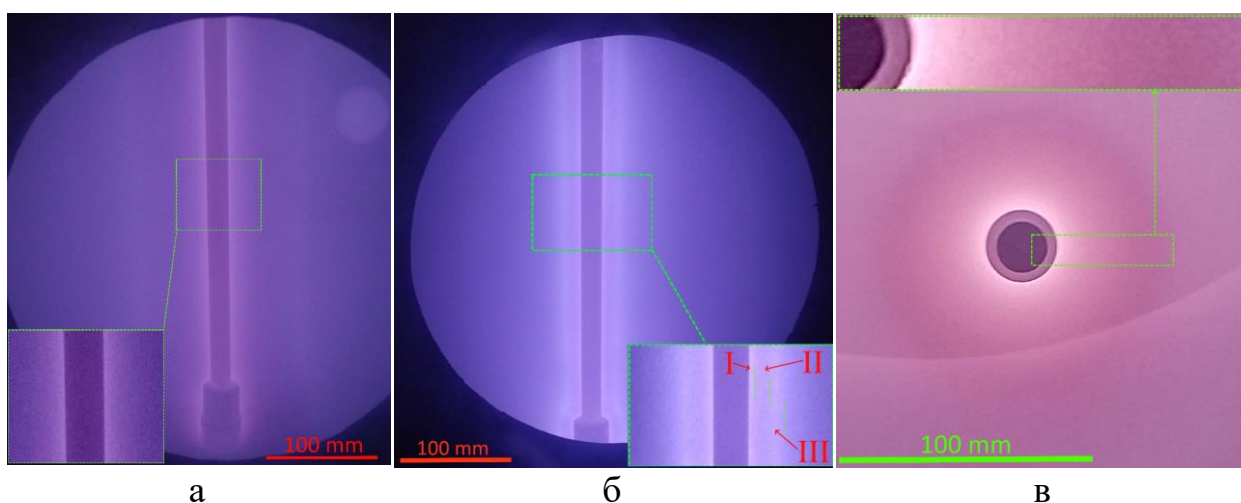


**Рис. 2.5. Особенности нагрева массивных деталей:  
а – многогранных режущих пластин; б – червячной фрезы**

В некоторых случаях геометрия обрабатываемых деталей позволяет использовать имеющиеся в них полости для инициирования полноценного разряда полого катода. На рис. 2.5б представлена фотография нагретой до температуры 650 °С червячной фрезы  $\varnothing 110$  мм, высотой 113 мм с посадочным отверстием  $\varnothing 40$  мм. Особенностью нагрева фрезы является то, что катодом разряда в данном случае являлась цилиндрическая поверхность посадочного

отверстия фрезы, закрытого дополнительно с одной из сторон плоской металлической пластиной. Внутри этой полости и инициировался тлеющий разряд полого катода. Нагрев производился при давлении 8 Па и напряжении –1500 В.

На рис. 2.6 приведен пример тлеющего разряда на катоде, состоящем из одного отдельно расположенного металлического стержня диаметром 20 мм и высотой 250 мм при двух различных давлениях в камере: 12 Па (рис. 2.6а) и 2,5 Па (рис. 2.6б). На рис. 2.6в представлен вид сверху на стержень и окружающий тлеющий разряд (при давлении 2,5 Па). Структура и размеры темных и светящихся областей разряда не зависят от напряжения, но с увеличением напряжения усиливается яркость их свечения и границы между ними становятся более четкие.



**Рис. 2.6. Пример тлеющего разряда, формирующегося вокруг катода, состоящего из одного отдельно расположенного металлического стержня при двух различных давлениях в камере: 12 Па (а) и 2,5 Па (б); вид сверху на стержень и окружающий тлеющий разряд при давлении 2,5 Па (в)**

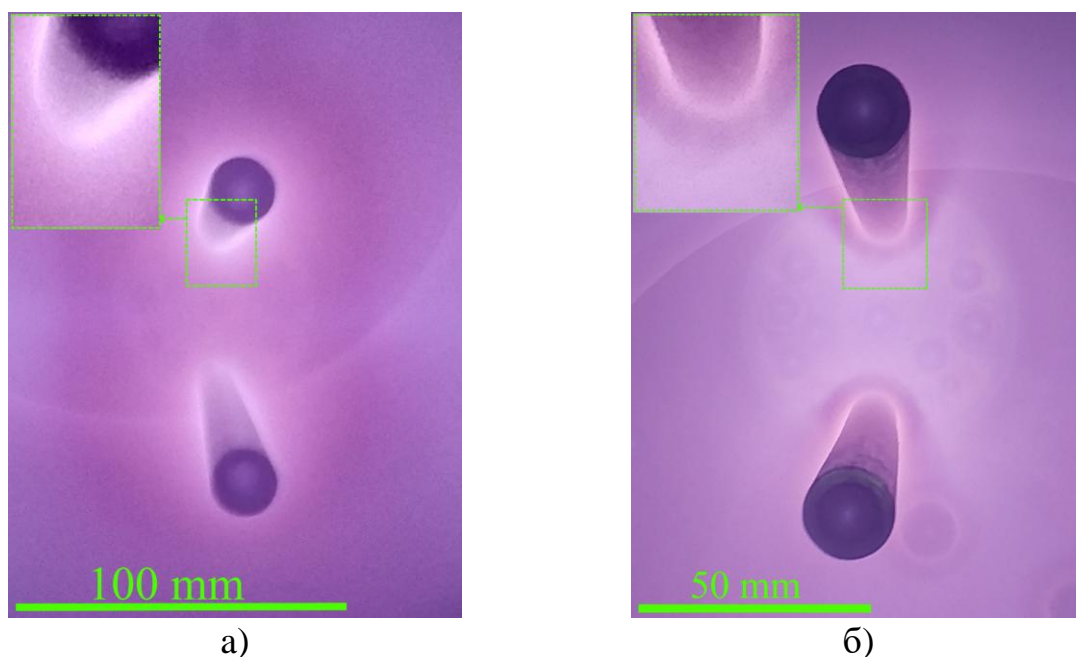
На фото хорошо видна структура тлеющего разряда, которая представляет собой в данном случае эквидистантные светящиеся слои, интенсивность свечения которых меняется по нормали от поверхности катода. У самой поверхности находится катодный слой I, имеющий наиболее яркое свечение (см. рис. 2.6б). Далее следует более темное катодное пространство II. Как указывалось выше, протяженность этого пространства сильно зависит от

давления газа, что хорошо заметно на фото. Для давления 2,5 Па она равна примерно 60 мм, а для давления 12 Па – 14 мм. Для диапазона давлений от 1,33 Па до 13,3 Па ширина темного пространства имеет размеры такого же порядка, что и геометрические размеры напыляемых деталей и расстояния между ними. Далее следует область тлеющего свечения III, имеющего достаточно четкую границу со стороны катода и размытую – со стороны анода. При давлении 2,5 Па интенсивность тлеющего разряда заметно ниже, свечение наблюдается, главным образом, в прикатодном слое. При давлении 12 Па интенсивность тлеющего свечения примерно такая же, как и в прикатодном слое. Далее интенсивность свечения сильно падает. Слои, следующие за отрицательным свечением и отчетливо различимые в тлеющем разряде в стеклянной трубке (фарадеево темное пространство, положительный столб, прианодные области) и являющиеся переходными от прикатодных слоев к положительному столбу, в данном случае неразличимы, как и сам положительный столб. Это связано с тем, что анод (стенки камеры) окружает катод (в данном случае металлический стержень) практически со всех сторон, поэтому плотность электронного потока по направлению к аноду резко снижается, поскольку обратно пропорциональна квадрату расстояния  $1/L^2$ . В случае же со стеклянной трубкой, площадь ее сечения, т.е. площадь, через которую протекает ток, остается неизменной при всем движении от катода к аноду. Основная часть катодного падения потенциала происходит в области, простирающейся от поверхности катода до границы тлеющего (отрицательного) свечения. Именно здесь присутствует сильное электрическое поле. При перемещении стержня в камере на поворотном столе, прикатодные части, включая тлеющее свечение, следуют за ним без изменения своих размеров и интенсивности свечения. Области разряда за тлеющим свечением, как и в случае с трубкой, служат только проводником для замыкания цепи.

Если катод состоит из двух или более частей, имеющих положительную кривизну поверхности и расстояние между всеми частями катода намного больше двойной длины темного пространства, то на всех поверхностях

образуются эквидистантные темные и светлые слои разряда такой же структуры, как и на отдельном стержне. В этом случае прикатодные слои разных участков поверхности катода независимы и не влияют друг на друга.

Если расстояние между двумя отдельными частями катода сопоставимо или меньше двойной длины темного катодного пространства, то физические процессы у одной поверхности оказывают влияние на физические процессы у другой поверхности. Это хорошо видно на примере тлеющего разряда для катода, состоящего из двух параллельных металлических стержней, расположенных вертикально при давлении 2,5 Па (рис. 2.7а) и при давлении 12 Па (рис. 2.7б). Диаметр стержней 20 мм, расстояние между ними 67 мм. Это расстояние меньше двойной длины темного пространства в первом случае и больше – во втором.



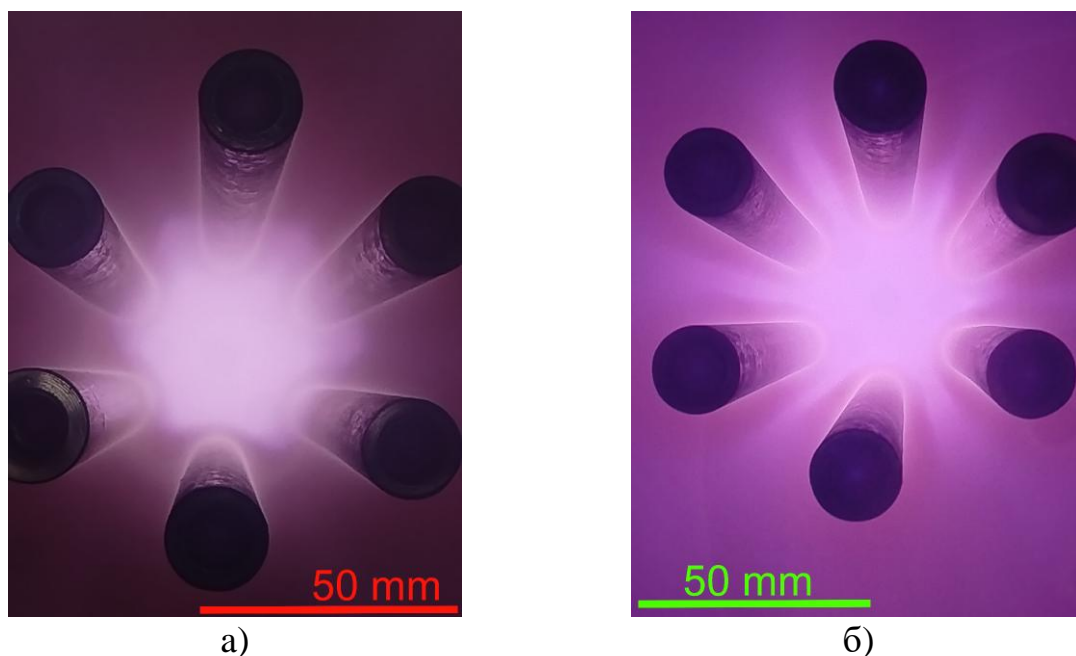
**Рис. 2.7. Тлеющий разряд катода, состоящего из двух параллельных металлических стержней, расположенных вертикально, при давлениях 2,5 Па (а) и 12 Па (б)**

Можно видеть, что в первом случае (при давлении 2,5 Па) области темного пространства между стержнями практически сливаются. При движении заряженных частиц к стержням с одной из сторон она попадает в область темного пространства либо одного, либо другого стержня, где

напряженность поля очень высока. Положительно заряженные ионы притягиваются к одному из стержней, а отрицательно заряженные электроны отталкиваются электрическим полем. Таким образом, электрическое поле темного пространства у поверхностей стержней сильно затрудняет проход заряженных частиц между стержнями. Происходит запираение заряженных частиц электрическим полем.

Во втором случае (при давлении 12 Па) темного пространства у поверхностей стержней не хватает для полного запираения. Между темными пространствами появляется область большего свечения разряда. Но и в этом случае более слабое электрическое поле в существенной степени затрудняет прохождению заряженных частиц между стержнями, возможность прохождения определяется величиной их кинетической энергии.

На рис. 2.8 представлено фото тлеющего разряда для катода, состоящего из 6 металлических стержней  $\varnothing 20$  мм, расположенных по окружности  $\varnothing 110$  мм, на одинаковых расстояниях друг от друга (примерно 25 мм) при тех же давлениях.



**Рис. 2.8. Тлеющий разряд для катода, состоящего из шести металлических стержней, расположенных вертикально, при давлении 2,5 Па (а) и 12 Па (б)**

По интенсивности свечения хорошо видно, что во внутренней полости, образованной поверхностями стержней, интенсивность свечения значительно выше, чем вне этой полости. Здесь имеет место эффект полого катода. Сильное электрическое поле в области катодного темного пространства, как описано выше, препятствует выходу заряженных частиц из полости, что усиливает эффект полого катода. Такую полость, образованную физическими поверхностями с дополнительным запирающим электрическим полем темного катодного пространства разряда, будем называть дальше *квaziполостью*. Чем больше ширина темного пространства, тем сильнее эффект запирающих заряженных частиц и тем больше проявляется эффект полого катода. Также чем больше протяженность темного катодного пространства, тем больше расстояние между частями катода, при котором начинает проявляться эффект полого катода. При этом геометрическая площадь частей катода может быть значительно меньше площади запирающего электрического поля. Площадь *квaziполости* полого катода в таком случае формируется, главным образом, электрическим полем. Так, например, для металлической сетки из проволоки диаметром 1 мм и шагом 100 мм уже при давлении 2 Па проявляется эффект запирающего.

Как указывалось выше, длина темного пространства зависит только от давления. Характерный размер темного катодного пространства такой же, как и характерные геометрические размеры образцов и расстояния между ними, только в диапазоне давлений примерно от 1 до 13 Па. В связи с этим проявление эффекта полого катода за счет запирающего заряженных частиц электрическим полем существенно только в данном диапазоне давлений. *Квaziполость* как бы дополнительно закрыта электрическим полем. При более высоких давлениях *квaziполость* образуют только физические границы поверхностей катода. Без эффекта дополнительного запирающего электрическим полем электронов площади геометрической поверхности образцов *квaziполости* слишком мало для проявления эффекта полого катода.

В PVD технологиях нанесения покрытия количество напыляемых деталей может быть весьма значительным и достигать нескольких сотен. Все они, а также все элементы механизма планетарного вращения находятся под отрицательным напряжением, которое подается от высоковольтного источника питания. В результате при возбуждении самостоятельного тлеющего разряда катод имеет сложную геометрическую форму, в дальнейшем называемый *метакатодом*.

Таким образом, покрываемые детали, а также элементы поворотного стола и оснастки формируют своими поверхностями и электрическим потенциалом частично закрытую область пространства – квазиполость с «потенциальной поверхностью» запирающего электроны электрического поля. Электроны, двигаясь внутри такой квазиполости, могут столкнуться с поверхностью метакатода, отразиться от нее и продолжить свое движение в пределах данной квазиполости. Тем самым один электрон способен ионизировать на своем пути внутри данной квазиполости больше атомов, чем в случае, если бы он двигался беспрепятственно прямо к аноду, которым являются стенки камеры. В таких квазиполостях в разной степени полноты реализуется эффект полого катода. Полнота реализации эффекта полого катода в значительной степени зависит от степени закрытости полости, ее формы и размера. Насколько сильно возрастает плотность ионного тока на поверхности деталей при заданном давлении, составляющих данную квазиполость, зависит от пространственного расположения деталей, их геометрической формы, а также геометрической формы элементов крепления и всех деталей поворотного стола. Располагая обрабатываемые детали определенным образом, можно целенаправленно создавать квазиполости разного размера и разной степени закрытости. Тем самым имеется возможность влиять на структуру, строение и расположение зон с эффектом полого катода в пространстве вакуумной камеры. Такой метод создания или устранения квазиполостей дает эффективный инструмент управления эффективностью ионной обработки и температурой обрабатываемых деталей, а

также равномерностью их нагрева. Создавая целенаправленно квазиполости или, наоборот, устраняя их, можно в значительной мере управлять степенью нагрева поверхности деталей метакатода в разных участках камеры. Чем в большей степени закрыта квазиполость, тем больше времени электрон находится внутри нее, тем больше атомов успевает ионизировать, что приводит к значительному увеличению плотности плазмы и тока разряда.

### 2.3 Применение метода скретч-тест для исследования свойств покрытий

Покрытие IV начинает разрушаться (критическая нагрузка разрушения  $L_{C1}$ ) при 36 Н (рис. 2.9). При достижении максимальной нагрузки в 40 Н признаков разрушения покрытия НСМ (визуальных или по акустической эмиссии) не наблюдается.

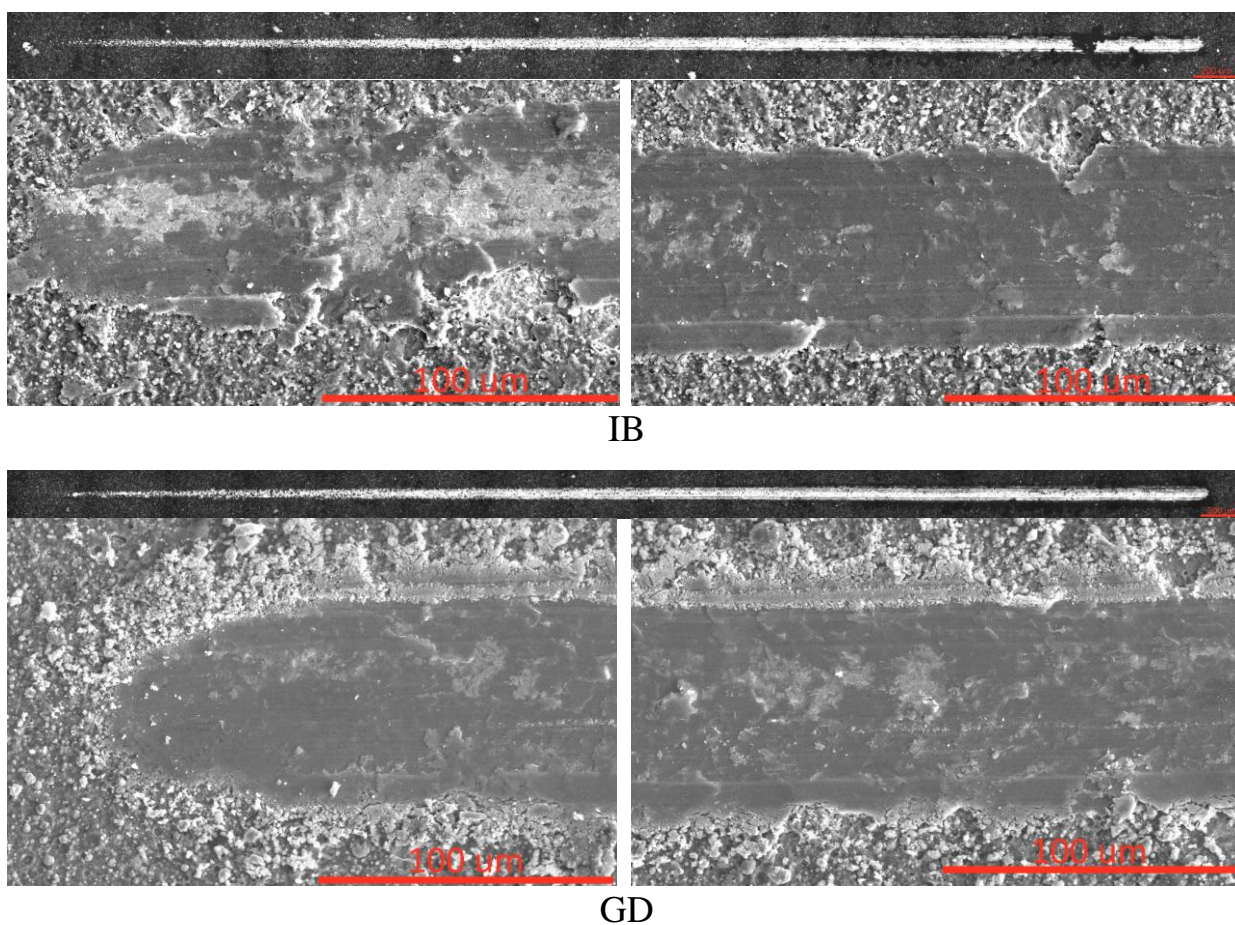
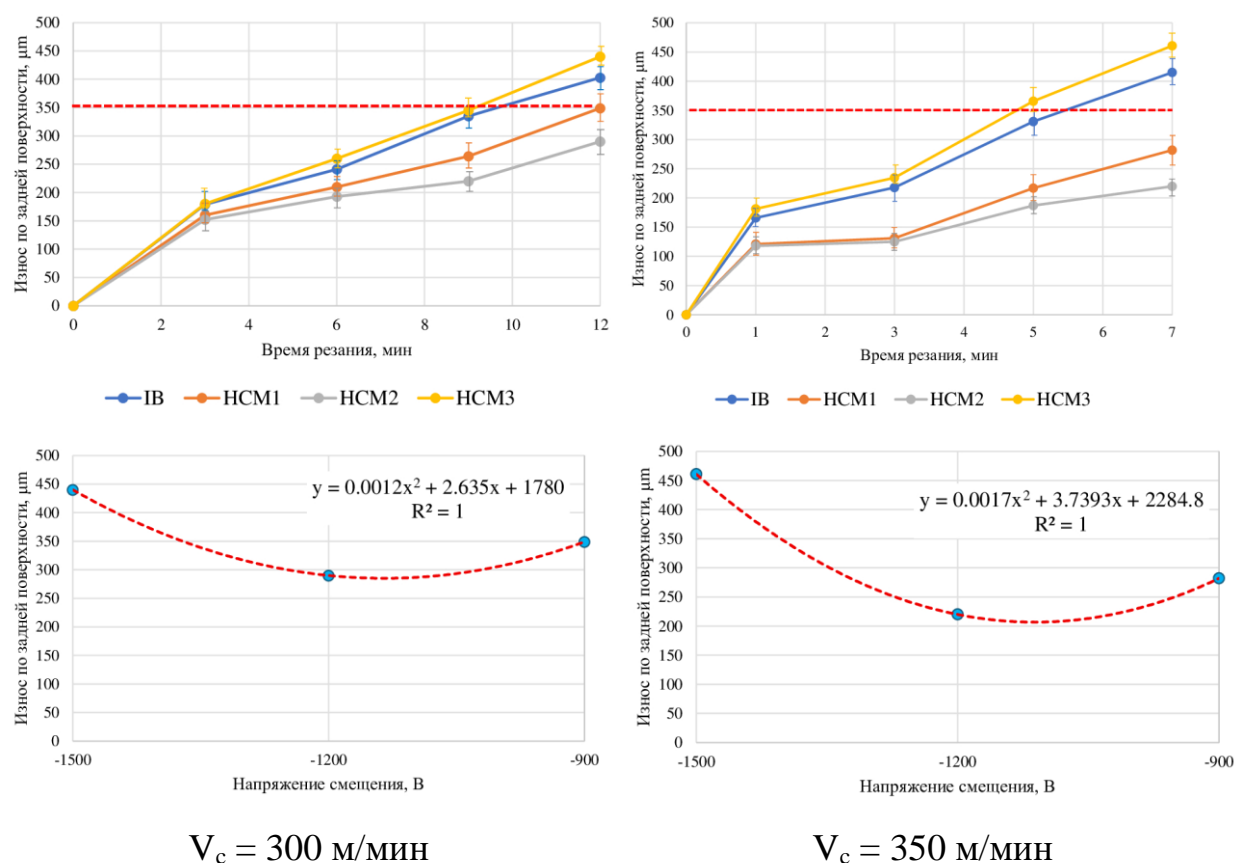


Рис. 2.9. Результаты скретч-тестирования

## 2.4 Исследование режущих свойств инструментов при точении стали 45 (скорость резания $V_c = 300$ и $350$ м/мин)

Результаты исследования режущих свойств при точении стали 45 показывают, что при скорости резания  $V_c = 300$  м/мин инструмент с покрытием GD показывает несколько менее активную динамику изнашивания по сравнению с инструментом с покрытием IB, однако эти различия незначительны и отчасти могут нивелироваться за счет разброса значений (рис. 2.10).



**Рис. 2.10. Результаты исследования режущих свойств инструментов при точении стали 45 (скорость резания  $V_c = 300$  и  $350$  м/мин)**

При повышении скорости резания до  $V_c = 350$  м/мин разница в динамике изнашивания становится более заметной и очевидной. Через 7 минут резания инструмент с покрытием по технологии IB достиг критерия предельного изнашивания ( $h_3 = 350$  мкм), при этом инструмент с покрытием по технологии

НСМ сохраняет работоспособность и не достиг предельного значения износа. Так как при повышении скорости резания в первую очередь повышается температура, можно предположить, что покрытие НСМ имеет лучшую теплостойкость по сравнению с покрытием IV. Но так как параметры осаждения покрытий полностью идентичны, за исключением стадии очистки и термоактивации, можно предположить, что покрытие лучше сохраняет адгезию с субстратом в условиях высокой температуры.

Для проверки данного предположения был подробнее изучен характер изнашивания и разрушения образцов с полученными покрытиями. Для дальнейшего изучения были выбраны изношенные после резания стали 45 при  $V_c = 350$  м/мин образцы инструмента с покрытием.

**При точении при скорости резания  $V = 300$  м/мин**

$$y = 0,0012 x^2 + 2,635 x + 1780.$$

**Необходимое условие экстремума функции одной переменной.**

Уравнение  $f'_0(x_i) = 0$  – это необходимое условие экстремума функции одной переменной, т.е. в точке  $x_i$  первая производная функции должна обращаться в нуль. Оно выделяет стационарные точки  $x_c$ , в которых функция не возрастает и не убывает.

**Достаточное условие экстремума функции одной переменной.**

Пусть  $f_0(x)$  дважды дифференцируемая по  $x$ , принадлежащему множеству  $D$ .

Если в точке  $x_i$  выполняется условие:

$$f'_0(x_i) = 0$$

$$f''_0(x_i) > 0,$$

то точка  $x_i$  является точкой локального (глобального) минимума функции.

Если в точке  $x_i$  выполняется условие:

$$f'_0(x_i) = 0$$

$$f''_0(x_i) < 0,$$

то точка  $x_i$  – локальный (глобальный) максимум.

Находим первую производную функции:

$$y' = 0,0024 \cdot x + 2,635.$$

Приравниваем ее к нулю:

$$0,0024 \cdot x + 2,635 = 0$$

$$x_1 = -1097,917.$$

Вычисляем значения функции:

$$f(-1097,917) = 333,495.$$

Используем достаточное условие экстремума функции одной переменной. Найдем вторую производную:

$$y'' = 0,002400000000000000.$$

Вычисляем:

$$f''(-1097,917) = 0,0024 > 0 \text{ – значит эта точка минимума функции.}$$

**При точении при скорости резания  $V = 350$  м/мин**

$$y = 0,0017 x^2 + 3,7393 x + 2284,8.$$

Находим первую производную функции:

$$y' = 0,0034 \cdot x + 3,7393.$$

Приравниваем ее к нулю:

$$0,0034 \cdot x + 3,7393 = 0$$

$$x_1 = -1099,794.$$

Вычисляем значения функции:

$$f(-1099,794) = 228,57.$$

Используем достаточное условие экстремума функции одной переменной. Найдем вторую производную:

$$y'' = 0,003400000000000000.$$

Вычисляем:

$$f''(-1099,794) = 0,0034 > 0 \text{ – значит эта точка минимума функции.}$$

Таким образом, рациональная величина напряжения смещения субстрата с точки зрения обеспечения максимальной износостойкости при точении составляет порядка  $-1100$  В и практически не зависит от скорости резания в исследуемых диапазонах.

## **2.5 Исследование режущих свойств твердосплавных пластин с покрытиями при фрезеровании в производственных условиях**

Результаты проведенных на фирме Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co., Ltd. (КНР) испытаний показали, что пластины с покрытиями (Zr,Hf,Al)N и (Ti,Al,Cr)N показали высокую износостойкость при фрезеровании.

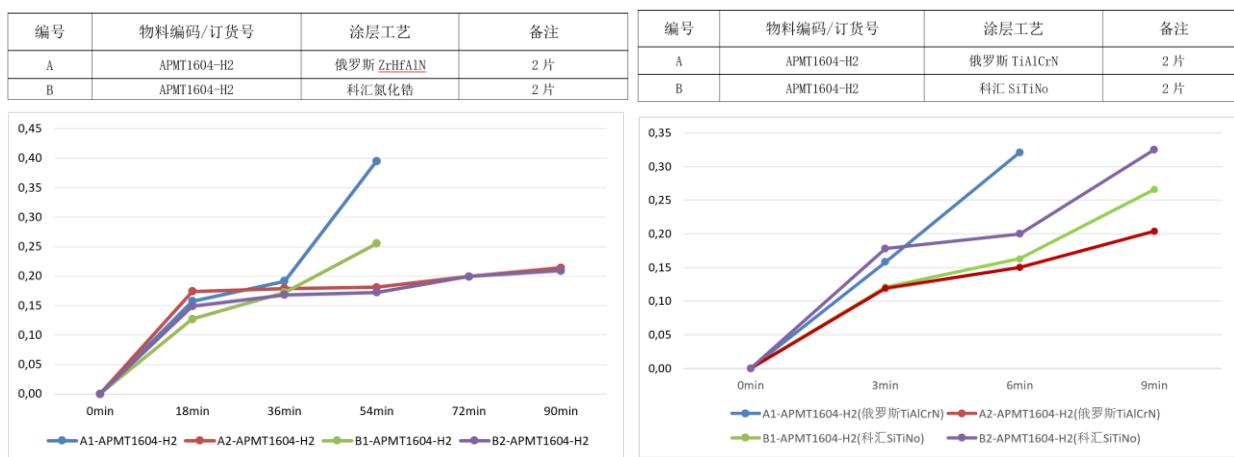
В частности, пластины АРМТ1604-Н2 (рис. 2.116) с покрытием (Zr,Hf,Al)N НСМ обеспечили при фрезеровании титанового сплава ТС4 (аналог ВТ6, Ti-6Al-4V) на вертикальном обрабатывающем центре Power V10

(рис. 2.11а; производства фирмы Z-МаТ, КНР) при  $v = 70$  м/мин,  $s = 0,2$  мм/об,  $t = 0,1$  мм износостойкость, эквивалентную износостойкости аналогичных пластин с покрытием на основе нитрида циркония (Kehui), предлагаемым фирмой Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co., Ltd для фрезерования материалов данной группы обрабатываемости (рис. 2.12, а). Предельная величина износа задней поверхности составила  $h_3 \geq 0,2$  мм.



**Рис. 2.11. Вертикальный обрабатывающий центр Power V10 производства фирмы Z-МаТ, КНР (а) и твердосплавные фрезерные пластины АРМТ1604-Н2 (б)**

Кроме того, испытания проводили при фрезеровании жаропрочного сплава GH4169 (Ni – 50...55 %, Cr – 17...21 %, Nb – 4,75...5,50 %, Mo – 2,8...3,3 %) твердосплавными пластинами АРМТ1604-Н2 на вертикальном обрабатывающем центре Power V10 при  $v = 35$  м/мин,  $s = 0,2$  мм/об,  $t = 0,15$  мм (рис. 2.12б). Предельная величина износа задней поверхности была также  $h_3 \geq 0,2$  мм. При этом износостойкость пластин АРМТ1604-Н2 с покрытием (Ti,Al,Cr)N HCM оказалась выше, чем у аналогичных пластин с покрытием (Ti,Si)NO, рекомендованным Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co., Ltd для фрезерования материалов данной группы обрабатываемости. А пластины с покрытиями (Zr,Hf,Al)N IB и (Ti,Al,Cr)N IB показали износостойкость заметно ниже как по сравнению с пластинами с покрытиями HCM, так и по сравнению с пластинами с покрытиями Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co., Ltd.



а)

б)

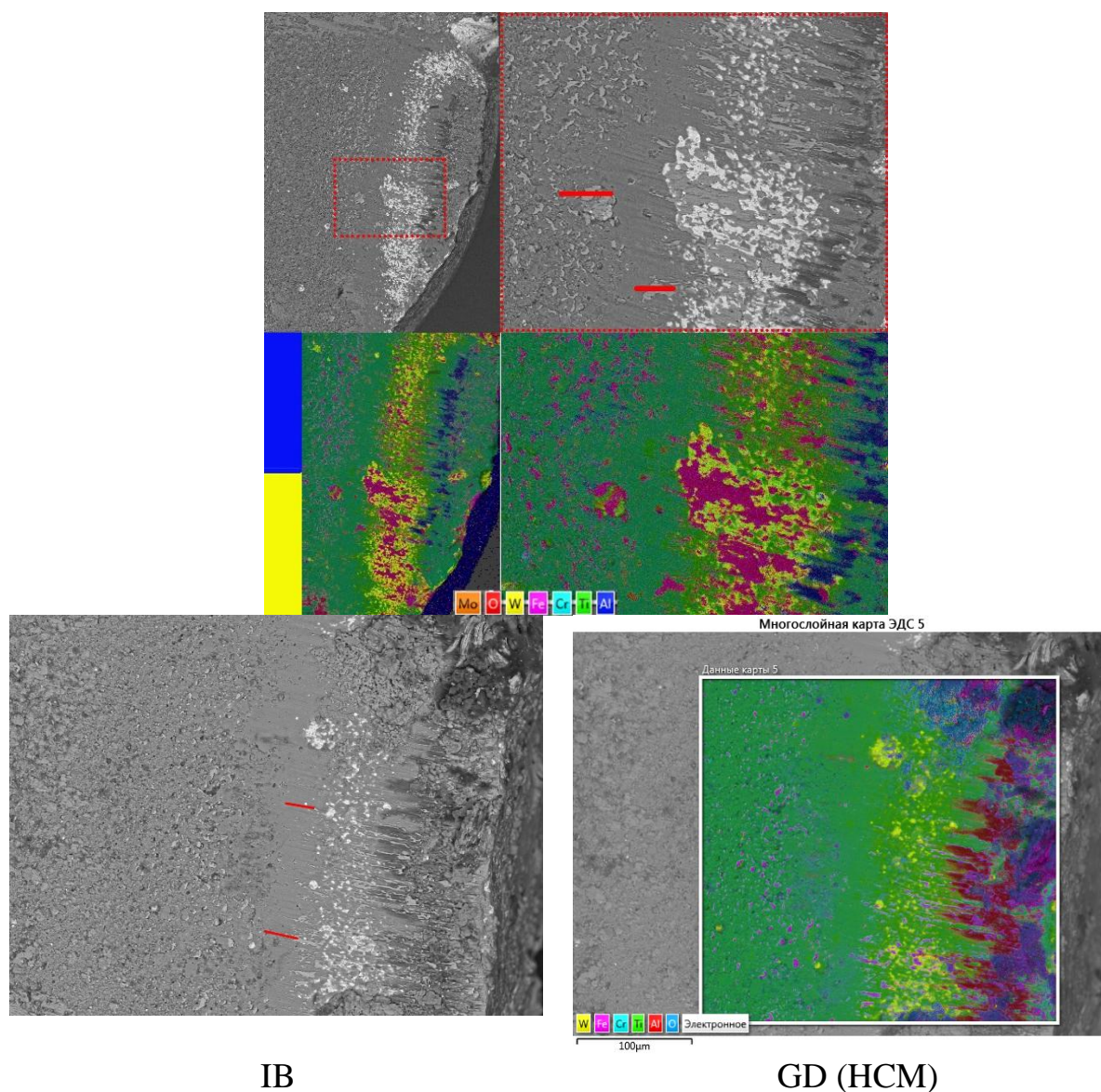
A – (Zr,Hf,Al)N PVD; A1 – IB; A2 – HCM; A – (Ti,Al,Cr)N PVD; A1 – IB; A2 – HCM;  
 B – CVD-покрытие из нитрида циркония Kehui B – (Ti,Si)NO – коммерческое CVD-покрытие

**Рис. 2.12. Результаты исследования режущих свойств при фрезеровании твердосплавными пластинами APMT1604-H2: а – титанового сплава ТС4 при  $v = 70$  м/мин,  $s = 0,2$  мм/об,  $t = 0,1$  мм; б – жаропрочного сплава GH4169 при  $v = 35$  м/мин,  $s = 0,2$  мм/об,  $t = 0,15$  мм**

Таким образом, применение предварительной подготовки поверхности субстрата плазмой тлеющего разряда (технология HCM) с рационально подобранными параметрами процесса обеспечивает износостойкость твердосплавных пластин с покрытиями на уровне, или даже выше пластин с коммерческими покрытиями CVD.

## 2.6 Характер изнашивания режущего инструмента с исследуемыми покрытиями

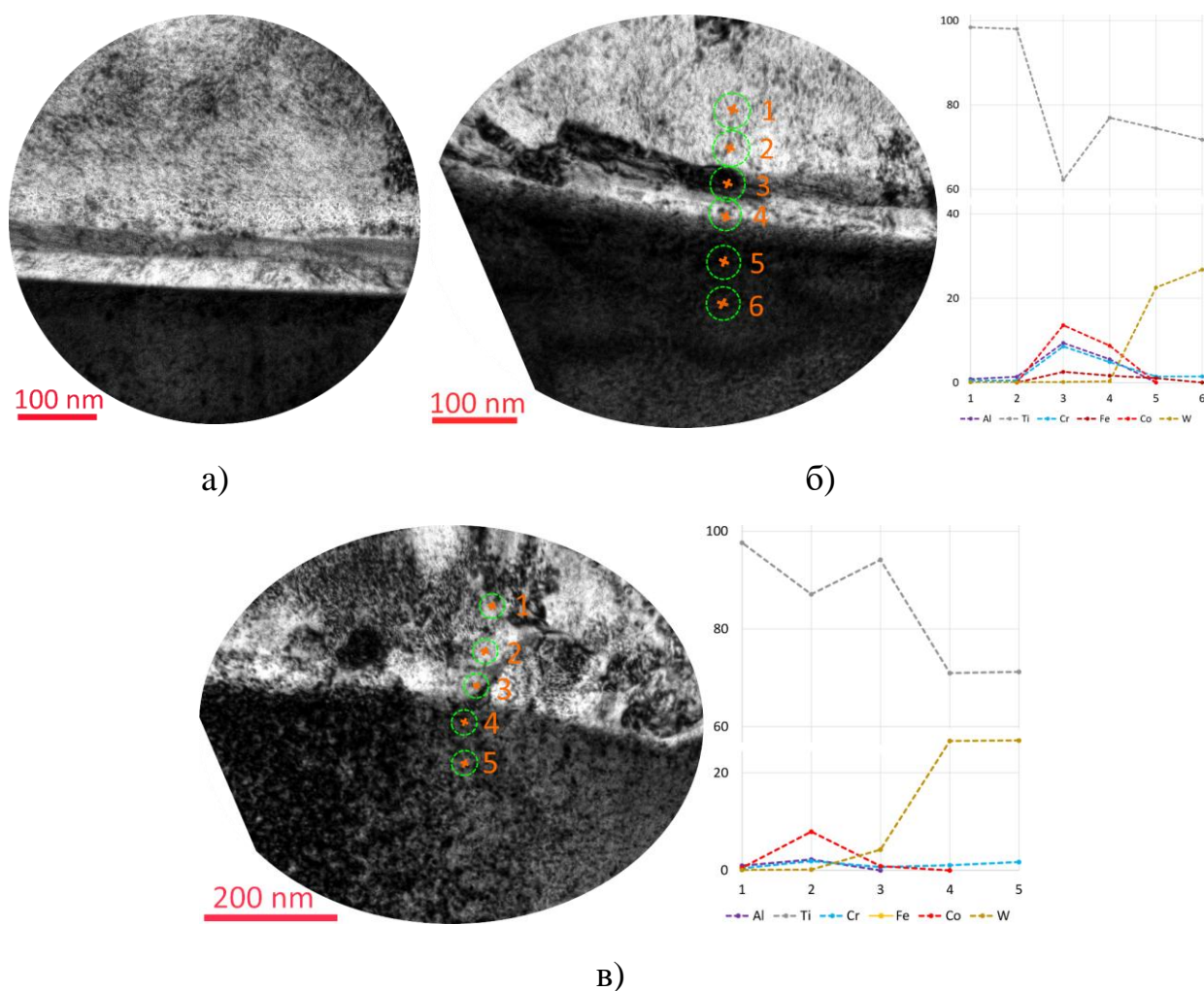
На изношенной передней поверхности инструмента с покрытием IB наблюдаются признаки отслоения покрытия от субстрата (это видно, в частности, исходя из распределения вольфрама). У инструмента с покрытием HCM признаки отслоения от субстрата также присутствуют, но немного в меньшей степени, проявляясь в нескольких незначительных по размеру областях деламинации. Для изучения причин такого характера разрушения покрытий изучим поперечные шлифы (ламеллы), вырезанные из границы изнашивания покрытий (на рис. 2.13 обозначены красными линиями).



**Рис. 2.13. Характер изнашивания режущего инструмента с исследуемыми покрытиями**

*Нагрев ионной бомбардировкой с генерацией плазмы дугowymi испарителями (IV).* Интерфейс покрытия и субстрата имеет достаточно сложную слоистую структуру (рис. 2.14а). Исследование распределения элементов в данных слоях показывает, что темный по контрасту слой (точка 3 на рис. 2.14б) толщиной порядка 20 нм имеет достаточно высокое содержание кобальта. В данном слое также наблюдается присутствие железа и достаточно высокое содержание хрома и алюминия при сниженном относительно соседних слоев содержании титана. Непосредственно к субстрату прилегает светлый по контрасту слой с высоким содержанием титана, а также

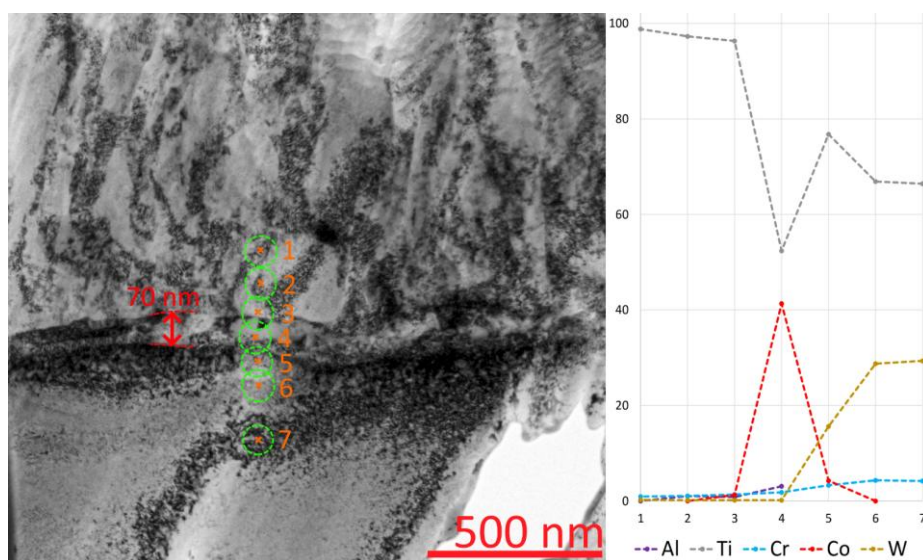
содержащий кобальт, хром и алюминий. Исследование другой области интерфейса (рис. 2.14в) также показывает чередование слоев с высоким содержанием кобальта и титана, однако в данном случае они менее дифференцированы по контрасту. В слое, прилегающем к субстрату (точка 3 на рис. 2.14в), наблюдается также заметная диффузия вольфрама. В обоих рассматриваемых случаях имеет место диффузия хрома в субстрат на глубину до 200 нм.



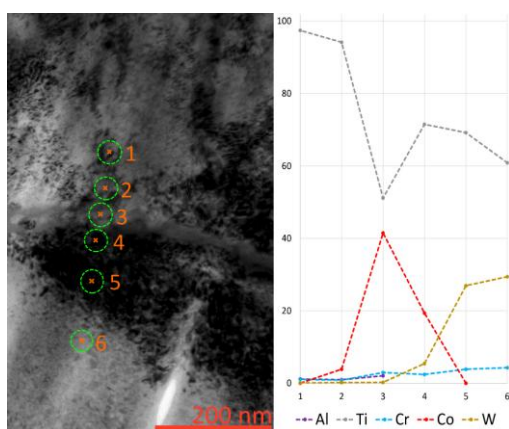
**Рис. 2.14. Исследование области интерфейса между субстратом и покрытием при ИВ: а – слоистое строение области интерфейса; б,в – анализ содержания химических элементов.**

Для подтверждения обнаруженных закономерностей проведем анализ ламеллы, вырезанной из другого образца (рис. 2.15). Общей закономерностью является наличие слоя с высоким содержанием кобальта (в некоторых случаях

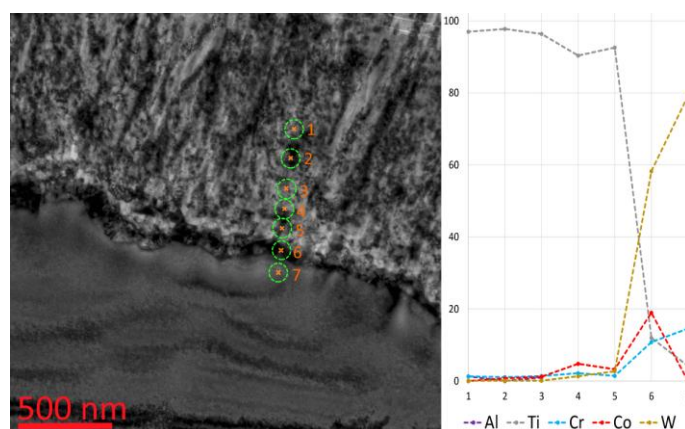
– выше 40 ат.%, рис. 2.15г). В большинстве случаев присутствует непосредственно прилегающий к поверхности субстрата слой с высоким содержанием титана (80–98 ат. %, рис. 2.15а, 2.15г, 2.15д). В двух случаях (рис. 2.15б, 2.15в) такой слой не наблюдается, непосредственно к субстрату примыкает слой с высоким содержанием кобальта. В одном случае (рис. 2.15г) между слоями с высоким содержанием титана и кобальта формируется слой с достаточно высоким (до 19 ат.%) содержанием хрома. В указанном слое наблюдается также высокое содержание алюминия и молибдена. Присутствие железа в незначительных количествах в слое, богатом кобальтом, наблюдается на рис 2.15г (точка 6) и 2.15д (точка 5).



(а)

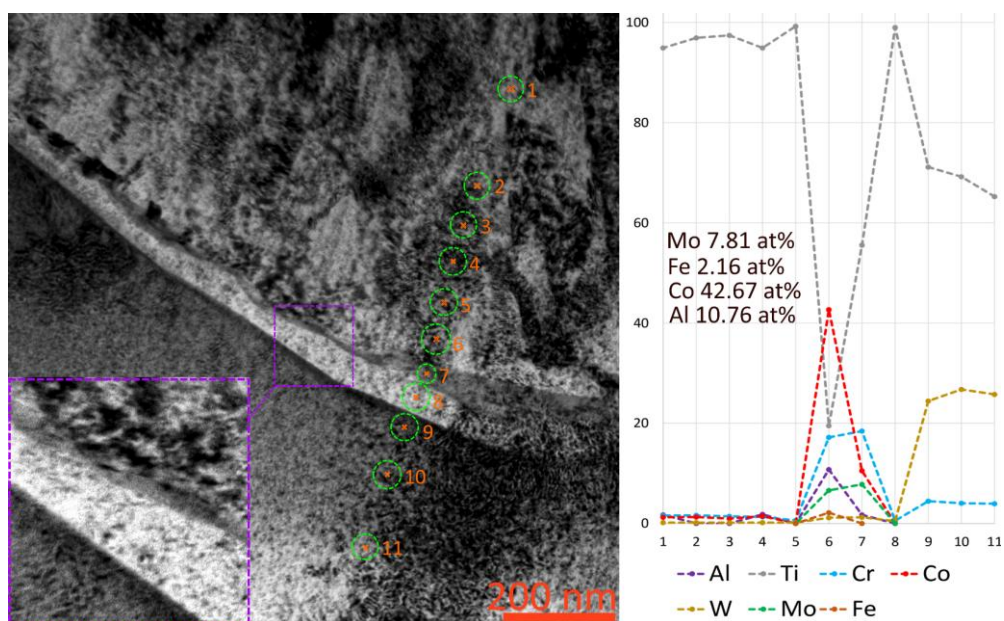


(б)

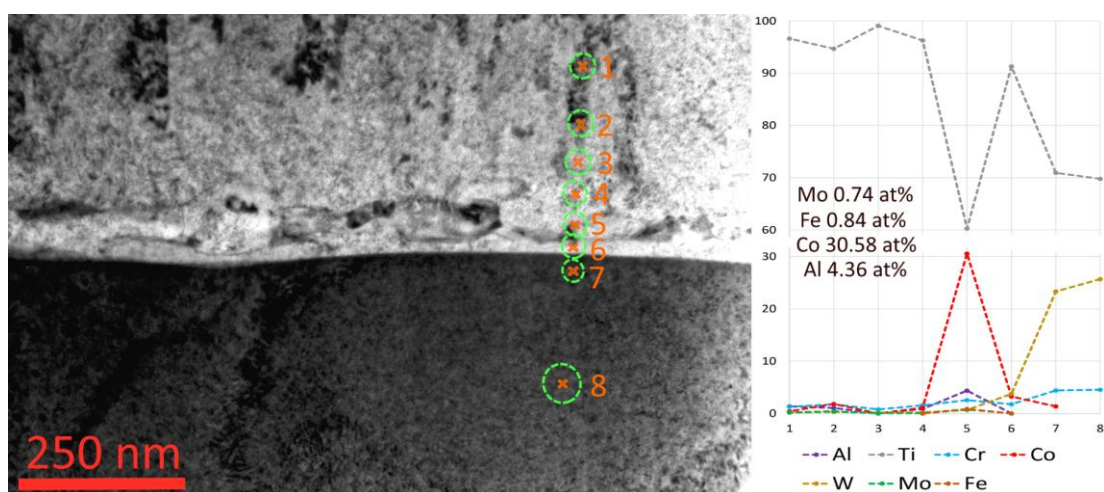


(в)

**Рис. 2.15. Анализ содержания химических элементов в области интерфейса между покрытием и субстратом при ИВ**



(Г)



Д)

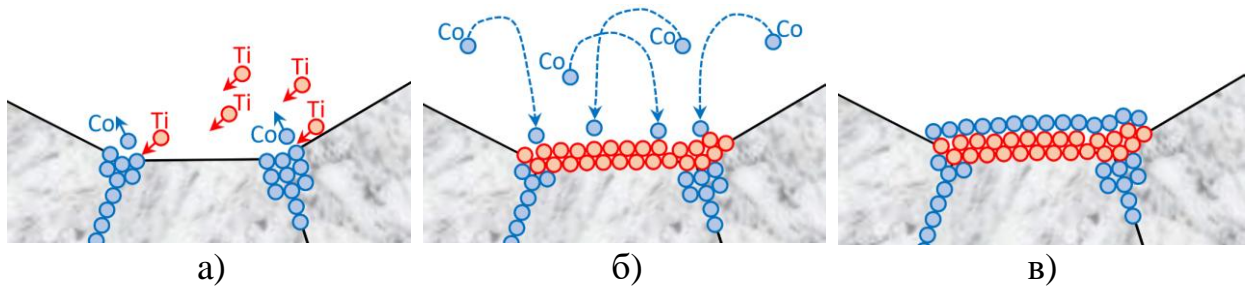
**Рис. 2.15. Анализ содержания химических элементов в области интерфейса между покрытием и субстратом при ИВ (продолжение)**

Формирование слоистой структуры, включающей слой практически чистого титана и слой с высоким содержанием кобальта и возможным включением некоторых дополнительных элементов (например, железа), которые отсутствуют как в составе покрытия, так и в составе субстрата, требует некоторого обсуждения. Ранее было установлено, что ионное травление инертным газом приводит к более быстрому удалению карбидов, чем кобальтовой матрицы. Напротив, травление ионами металлов обеспечивает эффект активного распыления кобальтовой связки. Таким

образом, можно предложить следующую гипотезу формирования слоистой структуры, включающей слой кобальта. Ионы титана при врезании в поверхность субстрата за счет соударений передают поверхностным атомам свою кинетическую энергию. Так как атомная масса кобальта (58,93) сопоставима с массой титана (47,86) и существенно меньше массы вольфрама (183,84), то атомы кобальта с большей вероятностью выбиваются с поверхности субстрата (рис. 2.16а). Так, формируется разреженное облако выбитых с поверхности атомов кобальта, а атомы титана формируют на поверхности субстрата слой нанометрической толщины (рис. 2.16б). При этом атомы кобальта притягиваются к поверхности субстрата, и в какой-то момент происходит их повторное осаждение с формированием соответствующего слоя, насыщенного кобальтом (рис. 2.16в). Относительно содержания в рассматриваемом нанослое железа и некоторых других элементов, то можно предположить, что в процессе ионного травления поток ионов может также выбивать из деталей оснастки (из нержавеющей стали) атомы железа и некоторых других элементов. Аналогично атомам кобальта атомы данных элементов (в частности, железа) могут оседать на поверхность субстрата в процессе термоактивации перед осаждением адгезионного субслоя.

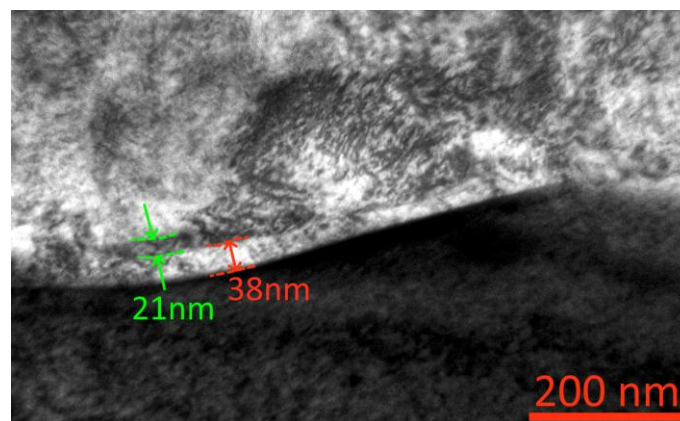
Таким образом, в процессе ионной бомбардировки с генерацией плазмы дуговыми испарителями на границе покрытия и субстрата формируется слой сложного строения и состава, который может включать:

- диффузионный слой в субстрате (толщиной до 200 нм). Наблюдается диффузия хрома и, возможно, титана (идентификация диффузии титана затруднена в связи с его присутствием также в составе субстрата – TiC);
- слой с доминирующим содержанием титана (толщиной 30–50 нм);
- слой с высоким содержанием кобальта и возможным присутствием деталей из оснастки (в частности, железа и молибдена). Состав данного слоя практически невозможно контролировать.

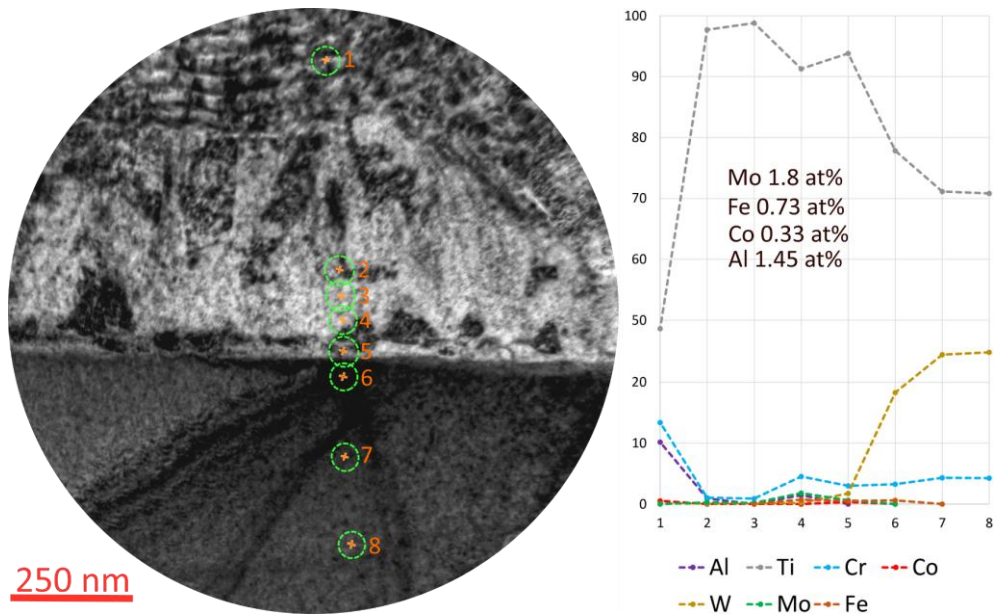


**Рис. 2.16. Гипотетическая схема формирования слоистой структуры в области интерфейса субстрата и покрытия: а – ионы титана выбивают атомы кобальта с поверхности субстрата; б – формируется слой титана, при этом выбитые с поверхности атомы кобальта дрейфуют, постепенно теряя энергию, и начинают повторно оседать на поверхность субстрата; в – над слоем титана формируется слой, богатый кобальтом**

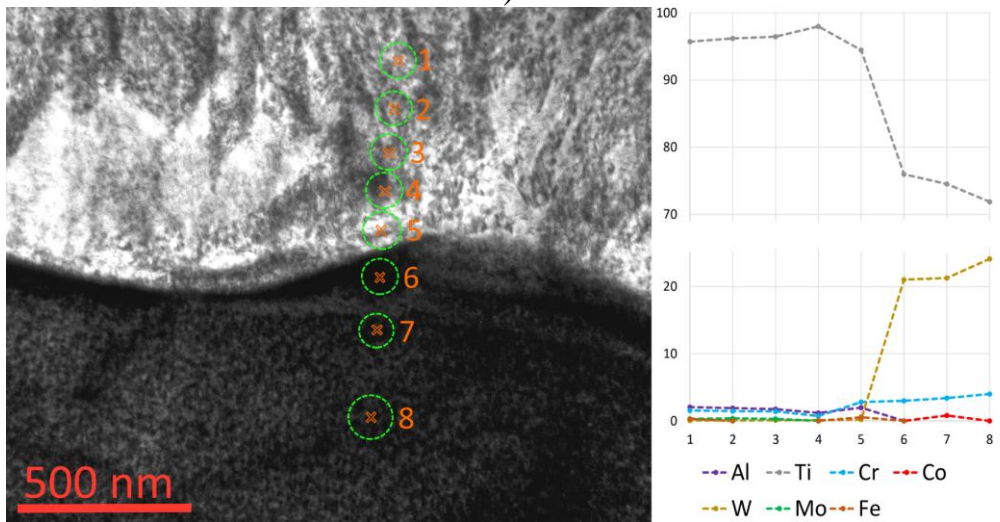
*Нагрев поверхности субстрата тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода (НСМ).* Рассмотрим структуру и состав слоя, сформировавшегося при нагреве поверхности субстрата тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода. Интерфейс покрытия и субстрата также имеет слоистую структуру (рис. 2.17). При этом слой с высоким содержанием кобальта отсутствует, в некоторых областях наблюдается присутствие кобальта в крайне незначительных количествах. Также наблюдается незначительное присутствие железа и молибдена, на их содержание существенно ниже, чем наблюдалось при исследовании покрытий IV. В некоторых случаях (рис. 2.18а, 2.18в) имеет место диффузия вольфрама в прилегающий к субстрату слой с высоким содержанием титана.



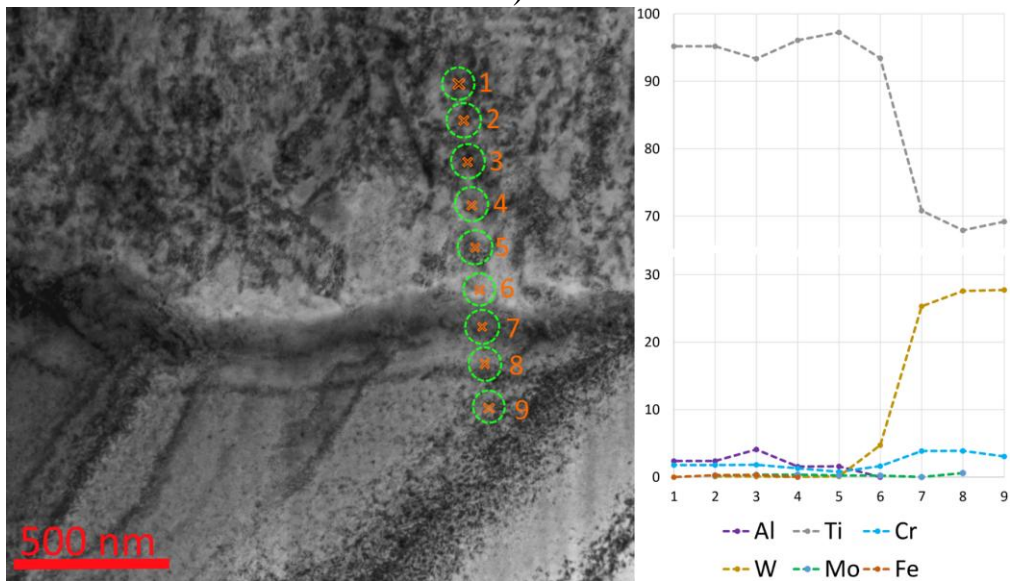
**Рис. 2.17. Слоистое строение области интерфейса между субстратом и покрытием при НСМ**



а)



б)



в)

Рис. 2.18. Анализ содержания химических элементов в области интерфейса между субстратом и покрытием при НСМ

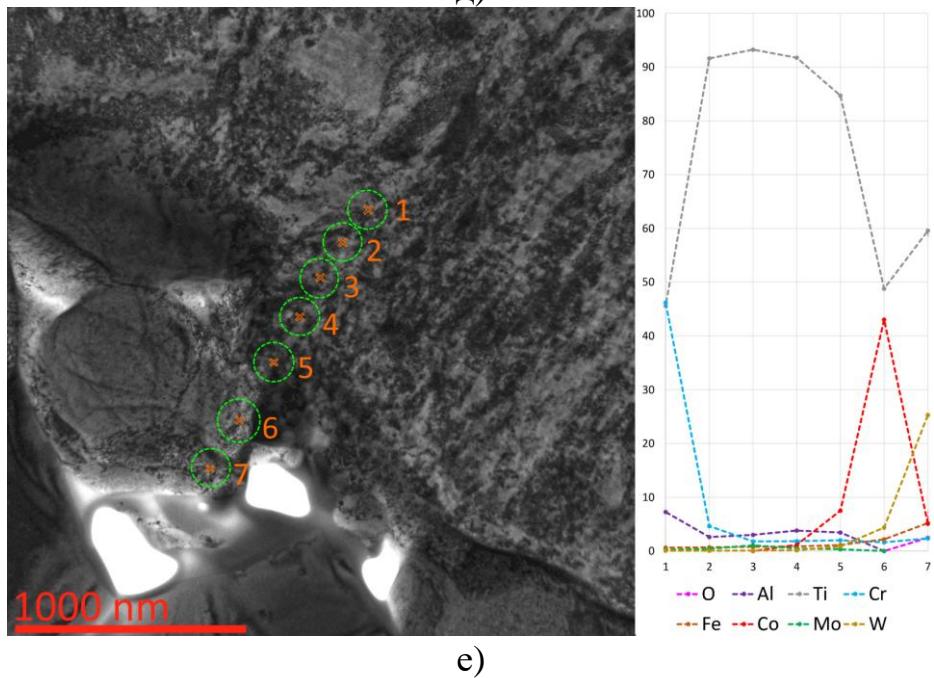
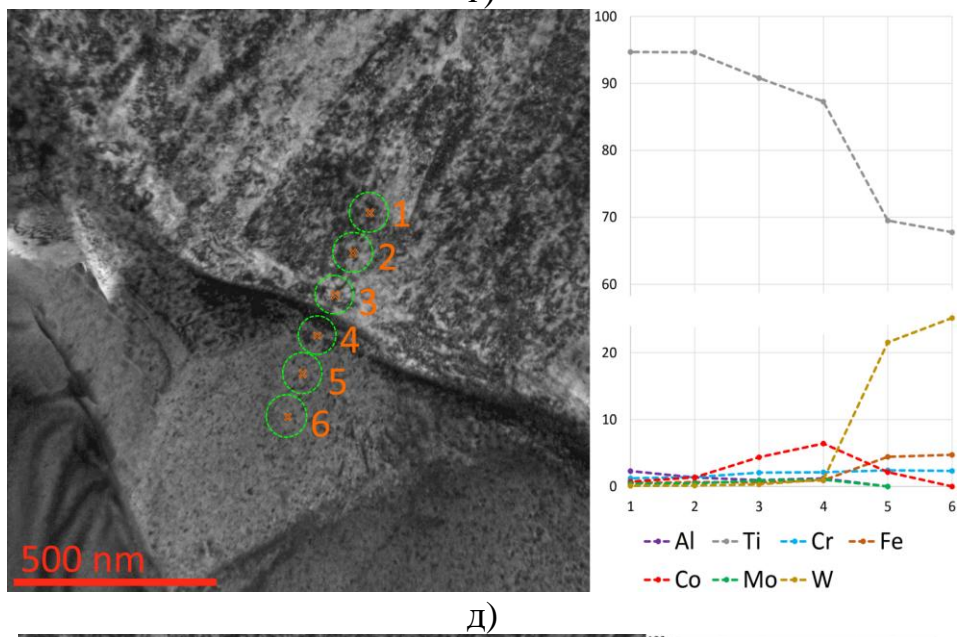
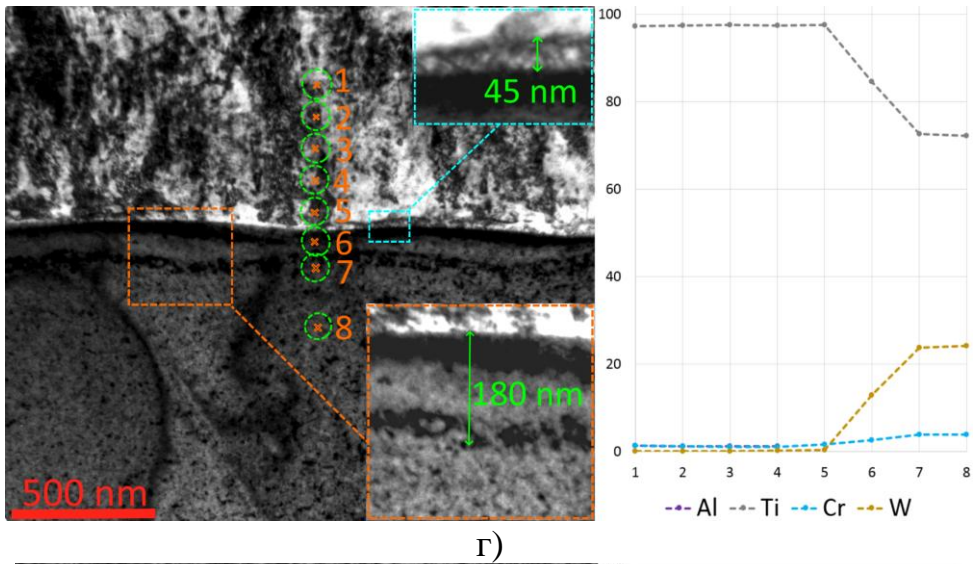


Рис. 2.18. Анализ содержания химических элементов в области интерфейса между субстратом и покрытием при HCM (продолжение)

## 2.7 Выводы по главе 2

Сравнивались свойства покрытий, полученных с использованием двух методов подготовки поверхности: нагрев и травление ионной бомбардировкой с генерацией плазмы дуговыми испарителями (IB) и нагрев и травление тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода (НСМ). Осаждали покрытие Ti-TiN-(Ti,Cr,Al)N. Было установлено, что:

- Применение нагрева при воздействии газовыми ионами тлеющего разряда обеспечивает меньший разброс температуры образцов по объему камеры по сравнению с нагревом ионной бомбардировкой с генерацией плазмы дуговыми испарителями.

- Покрытие IB начинает разрушаться при нагрузке в 36 Н. При достижении максимальной нагрузки в 40 Н признаков разрушения покрытия НСМ не наблюдается.

- Результаты стойкостных испытаний при точении стали 45 показывают, что инструмент с покрытием НСМ показывает несколько менее активную динамику изнашивания по сравнению с инструментом с покрытием IB, при этом чем выше скорость резания, тем разница в динамике изнашивания становится более заметной и очевидной. Так, через 7 минут резания со скоростью  $V_c = 350$  м/мин инструмент с покрытием IB достиг критерия предельного изнашивания ( $h_z = 350$  мкм), при этом инструмент с покрытием НСМ (GD) сохраняет работоспособность, не достигнув предельного значения износа.

- В процессе ионной бомбардировки на границе покрытия и субстрата формируется слой сложного строения и состава, который может включать:

- диффузионный слой в субстрате (толщиной до 200 нм).

Наблюдается диффузия хрома и, возможно, титана;

- слой с доминирующим содержанием титана (толщиной 30–50 нм);

○ слой с высоким содержанием кобальта и возможным присутствием других элементов (в частности, железа и молибдена). Данный слой формируется только при использовании нагрева и травления ионной бомбардировкой с генерацией плазмы дуговыми испарителями (IB).

• Формирование слоя с высоким содержанием молибдена может быть связано с распылением атомов кобальта из субстрата потоком металлических ионов с последующим обратным осаждением кобальта.

• Слой с высоким содержанием кобальта и присутствием других (загрязняющих) элементов может негативно влиять на общую прочность адгезии покрытия и субстрата. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

Таким образом, способ нагрева и травления тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода (HCM) может эффективно применяться в процессе осаждения покрытий методом PVD.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАГРЕВА И ТРАВЛЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА ПРИ ОСАЖДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СУБСТРАТЫ АЛЮМИНИЕВОГО И ТИТАНОВОГО СПЛАВА, НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

#### **3.1 Сравнение эксплуатационных свойств покрытия Zr-ZrN, осажденного на субстраты из титанового и алюминиевого сплава, а также нержавеющей стали с применением предварительной термоактивации и очистки методами ионной бомбардировки (IB) и тлеющего разряда (НСМ)**

##### **3.1.1 Исследуемые субстраты**

В качестве субстратов были выбраны следующие материалы:

- титановый сплав ВТ6 (табл. 3.1),
- алюминиевый сплав 7075 (аналог В95) (табл. 3.2) и
- коррозионностойкая жаропрочная нержавеющая сталь AISI 321 (аналог 08X18H10T) (табл. 3.3).

Титановый сплав ВТ6 является одним из наиболее распространенных титановых сплавов в России и мире. Среди областей его применения – авиастроение, медицина (различные имплантаты), энергетика (включая ядерную) и ряд других. В состав данного сплава входит алюминий, положительно влияющий на жаропрочность и прочность деталей, а также ванадий, влияющий на повышения прочности и пластичности.

Сплав ВТ6 имеет высокую прочность, низкую чувствительность к водороду, хорошую коррозионную стойкость, что позволяет эффективно применять его в машиностроении и энергетике. Относительно небольшой

удельный вес данного сплава в сочетании с его высокой прочностью предопределяет его широкое применение в авиационной промышленности.

Таблица 3.1. Химический состав титанового сплава ВТ6

Fe	C	Si	V	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примесей прочих
до 0,6	до 0,1	до 0,1	3,5–5,3	до 0,05	86,45–90,90	5,3–6,8	до 0,3	до 0,2	до 0,015	0,3

Алюминиевый сплав 7075 (AA7075, аналог высокопрочного алюминиевого сплава В95) включает цинк в качестве основного легирующего элемента. Данный сплав обладает хорошими механическими свойствами, сочетанием высокой пластичности, прочности, ударной вязкости и устойчивостью к усталостному разрушению. Данный сплав отличает также высокая коррозионная стойкость. Сплав 7075 является одним из наиболее часто используемых алюминиевых сплавов для изготовления конструкций, подвергающихся высоким нагрузкам. Он широко применяется для изготовления деталей авиационной и космической промышленности. Широкое применение данный сплав получил также в судостроении и автомобилестроении. Еще одной областью применения данного сплава является производство шатунов, используемых в автомобильных двигателях. Алюминиевые шатуны не обладают ресурсом выносливости кованых стальных шатунов, но имеют меньшую массу, чем их стальные аналоги, что приводит к снижению механических нагрузок в периоды, когда двигатель работает на полную мощность при высоких оборотах. Сплав 7075 также является стандартным материалом для защиты картера внедорожных мотоциклов. Благодаря высокой прочности, низкой плотности, термическим свойствам и способности к полировке сплав 7075 широко используется также в производстве пресс-форм.

Таблица 3.2. Химический состав алюминиевого сплава 7075

Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	Примесей прочих
до 0,5	до 0,5	0,2–0,6	до 0,1	0,10– 0,25	до 0,05	86,3– 91,5	1,4– 2,0	1,8– 2,8	5–7	каждая 0,05; всего 0,1

Нержавеющая сталь марки AISI 321 (аналог стали 08X18H10T) широко применяется во многих отраслях промышленности. Изделия из данной стали способны длительное время выдерживать высокие температурные режимы, не теряя при этом своих характеристик. Такие качества обусловлены содержанием в составе сплава 0,5 % титана. Благодаря такому составу, при сварке получается прочный, герметичный шов, устойчивый к процессам коррозии.

Среди достоинств данной стали можно выделить:

- высокую коррозионную стойкость связанную, в частности, с наличием в ее составе хрома;
- высокую жаростойкость и жаропрочность, что делает возможным применение до температуры +600 °С. При данной температуре структура стали не подвергается изменениям в течение достаточно продолжительного времени;
- хорошую свариваемость материала, что обеспечивается низким содержанием углерода;
- хорошую пластичность, что способствует улучшению обрабатываемости изделий из данной стали.

Кроме того, данная сталь относится к гигиеническим, активно применяется в пищевом, медицинском направлении.

Таблица 3.3. Химический состав коррозионностойкой жаропрочной нержавеющей стали AISI 321

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti	Fe
до 0,08	до 0,8	до 2	9–11	до 0,02	до 0,035	17–19	до 0,3	0,5	остальное

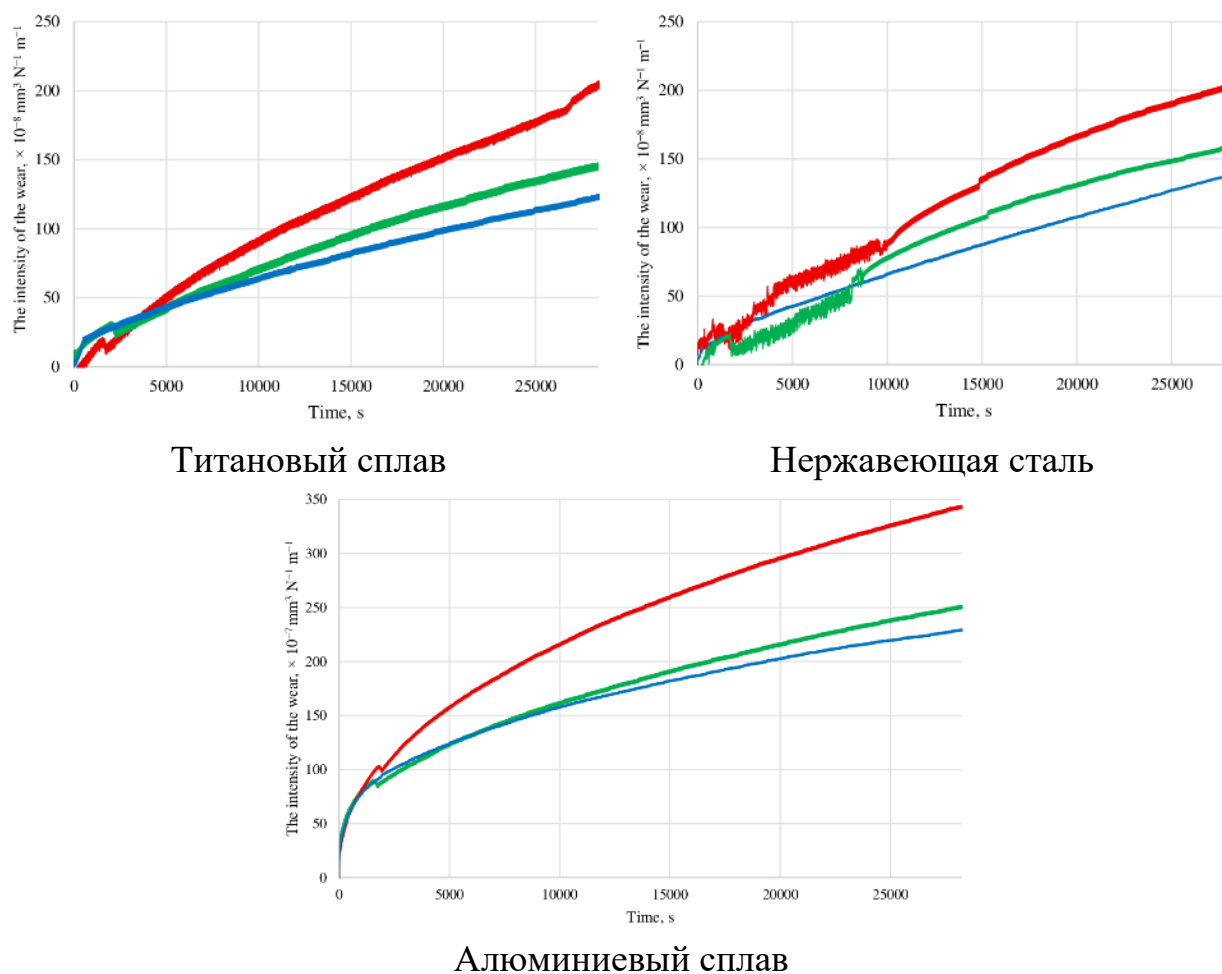
Покрытие ZrN обладает высокой твердостью и износостойкостью. Данное покрытие активно применяется для повышения износостойкости различных деталей. Покрытие данного состава было выбрано в связи со своими свойствами, а также отличием состава от состава всех исследуемых субстратов (во всех субстратах цирконий отсутствует), соответственно возможно изучение диффузионных процессов в области интерфейса «покрытие – субстрат».

### **3.1.2 Исследование износостойкости и трибологических параметров субстратов различного состава с покрытиями**

Для исследования износостойкости и трибологических свойств использовался универсальный трибометр DUCOM POD-4.0 для проведения испытаний на трение и износ по системе «штифт – диск» / «шарик – диск». Схема нагружения, примененная в DUCOM POD-4.0, обеспечивает независимость задания нагрузки рабочего тела (штифта или шара) от консоли трения, что снижает вероятность возникновения вибраций в системе и улучшает качество испытания. При проведении испытаний использовались следующие параметры нагружения: нагрузка 10 Н, скорость вращения 100 об/мин. Испытания проводились в течение 20000 с (около 5½ часа), использовался индентор (шарик) из подшипниковой стали ШХ15 (ASTM 52100), данный материал по своим свойствам наиболее близок к материалу образцов. Износостойкость исследовалась в соответствии со стандартным методом испытаний на износ и трение ASTM с использованием прибора «штифт – диск» или «шарик – диск». Испытание проводилось при комнатной температуре без смазки. Результаты износа представлены в виде потери объёма в кубических миллиметрах для испытуемого образца (диска с покрытием) и потери массы для шарика.

Результаты исследования износостойкости методом «штифт – диск» для субстратов различного состава с покрытиями, осажденными с использованием

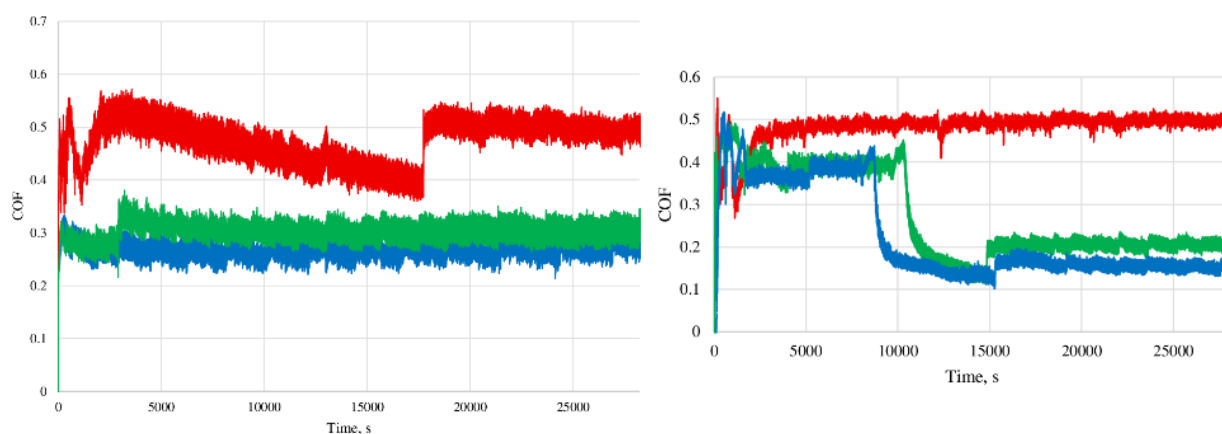
методов ионной бомбардировки (ИБ, зеленая линия) и тлеющего разряда (НСМ, синяя линия), а также без покрытия (красная линия) представлены на рис. 3.1. После осаждения покрытий износостойкость образцов увеличивается на 50–70 % по сравнению с образцами без покрытия, при этом применение метода НСМ позволяет обеспечить износостойкость на 5–30 % выше по сравнению с методом ИБ.



**Рис. 3.1. Результаты исследования износостойкости методом «штифт – диск» для субстратов различного состава с покрытиями, осажденными с использованием методов ионной бомбардировки (ИБ, зеленая линия) и тлеющего разряда (НСМ, синяя линия), а также без покрытия (красная линия)**

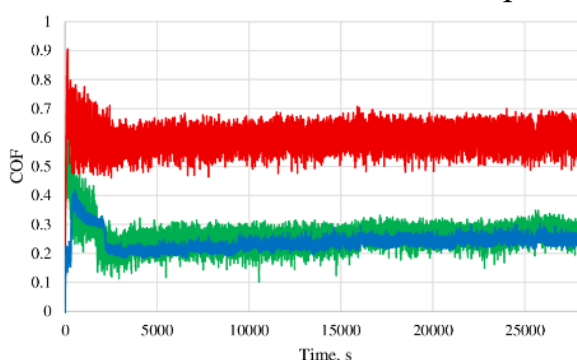
Исследования коэффициента трения (рис. 3.2) показывают, что осаждение покрытий обеспечивает снижение данного параметра с 0,5 до 0,3 (на 65 %) для образцов из титанового сплава, с 0,5 до 0,2 (в 2,5 раза) для

образцов из нержавеющей стали и с 0,60 до 0,25 (в 2,4 раза) для образцов из алюминиевого сплава. При этом образцы с покрытиями, осажденные с использованием методов НСМ и ИВ демонстрируют очень близкие значения коэффициента трения, с незначительным (на 10–15 %) снижении данного показателя у образцов НСМ.



Титановый сплав

Нержавеющая сталь



Алюминиевый сплав

**Рис. 3.2. Результаты исследования коэффициента трения методом «штифт – диск» для субстратов различного состава с покрытиями, осажденными с использованием методов ионной бомбардировки (ИВ, зеленая линия) и тлеющего разряда (НСМ, синяя линия), а также без покрытия (красная линия)**

Таким образом, применение метода ионной бомбардировки (ИВ) или тлеющего разряда (НСМ) существенно влияет на износостойкость покрытия, и лишь незначительно на трибологические параметры. Влияние на трибологические свойства образцов может быть связано, главным образом, с различием в шероховатости поверхности субстрата после предварительной

обработки, что, соответственно, влияет на финальную шероховатость поверхности после осаждения покрытия. Вопросы шероховатости поверхности в зависимости от вида предварительной обработки будут рассмотрены ниже (Глава 4).

### **3.1.3 Влияние параметров процесса НСМ (величины напряжения смещения) на износостойкость образцов с покрытием.**

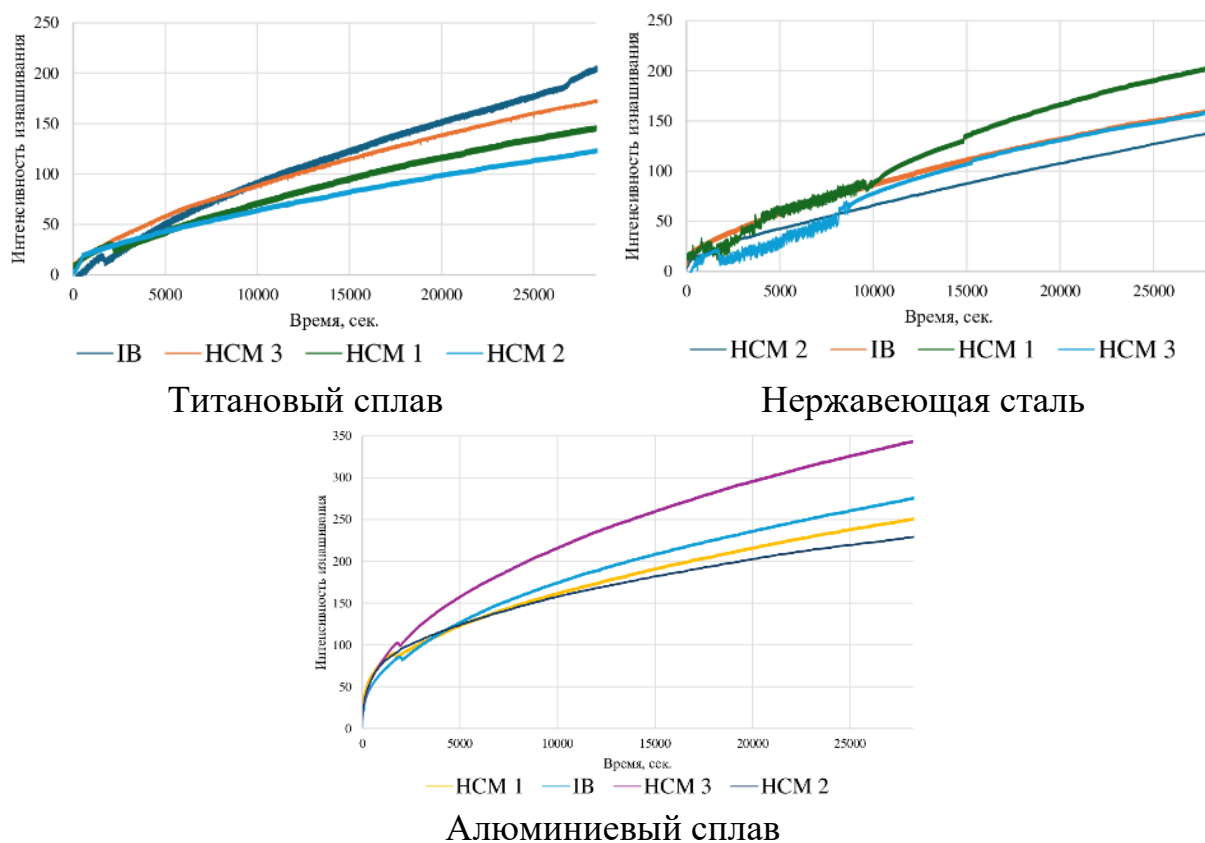
#### **Расчет величины оптимального напряжения смещения субтрата**

С целью изучения влияния параметров процесса НСМ (величины напряжения смещения) на износостойкость образцов с покрытием было проведено три процесса осаждения. В табл. 3.4 представлены обозначения образцов в зависимости от используемой в процессе НСМ величины напряжения смещения на субстрате. Остальные параметры были постоянными для всех трех процессов осаждения. Проводилось сравнение образцов с различными параметрами процесса НСМ, а также образца с подготовкой методом ИВ.

Таблица 3.4. Обозначение образцов в зависимости от величины напряжения смещения на субстрате

Обозначение образцов	НСМ 1	НСМ 2	НСМ 3
Напряжение смещения на субстрате	–900 В	–1200 В	–1500 В

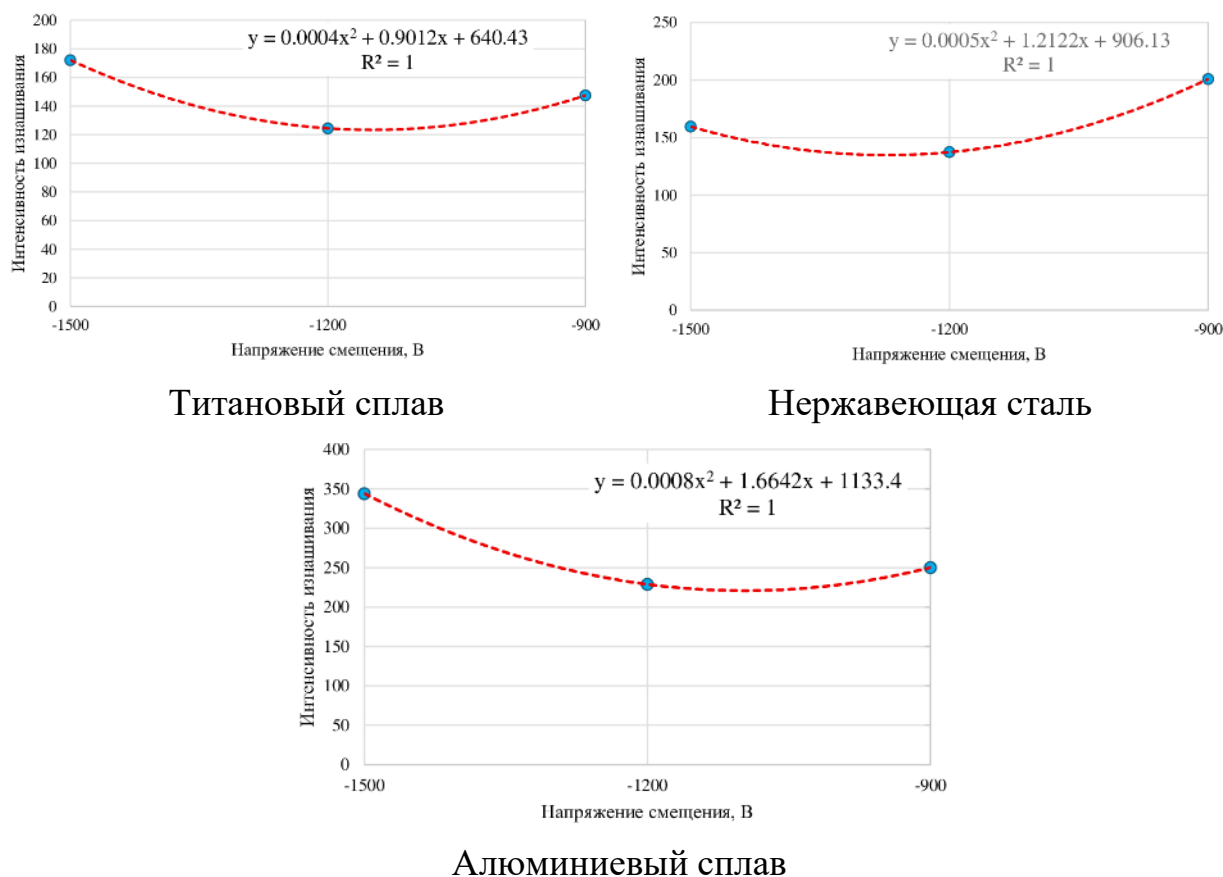
Результаты исследования износостойкости образцов с различными параметрами процесса НСМ при тесте «штифт – диск» представлены на рис. 3.3. Изменение величины напряжения смещения оказывает заметное влияние на сопротивляемость изнашиванию. В некоторых случаях износостойкость образцов с НСМ оказывается даже ниже, чем у образца с ИВ. При этом для всех трех материалов субстрата наилучшая сопротивляемость изнашиванию наблюдается у образца НСМ 2.



**Рис. 3.3. Результаты сравнения износостойкости образцов с различными параметрами процесса НСМ, а также образца с подготовкой методом ИВ при тесте «штифт – диск»**

Для поиска оптимальной величины напряжения смещения для каждого исследуемого материала субстрата построим графики зависимости интенсивности изнашивания от величины напряжения смещения (рис. 3.4). Для этого нанесем на график величины изнашивания каждого образца на момент завершения эксперимента, после чего определим вид зависимости, наилучшим образом аппроксимирующей полученные данные. Как известно, аппроксимирующей зависимостью (эмпирической формулой) является приближённая функциональная зависимость, полученная на основании экспериментальных данных. Решим задачу аппроксимации, заключающуюся в построении функции, которая наилучшим образом сглаживает экспериментальную зависимость и наиболее точно отражает общую тенденцию. Для этого рассмотрим такой показатель, как величину достоверности аппроксимации (коэффициент детерминации)  $R^2$ , являющийся

статистическим показателем, который измеряет долю дисперсии зависимой переменной, объясняемую независимыми переменными. Для всех трех субстратов наиболее точно (с наилучшей величиной  $R^2 = 1$ ) отражает общую тенденцию полиномиальная зависимость второй степени (квадратичная функция). Соответствующие зависимости представлены на графиках (см. рис. 3.4).



**Рис. 3.4. Зависимости интенсивности изнашивания от величины напряжения смещения для трех исследуемых материалов субстрата. Нахождение аппроксимирующей функции**

Получив аппроксимирующую функцию для каждого из субстратов, определим оптимальное значение величины напряжения смещения. Для этого определим точку экстремума функции. В нашем случае это точка области определения функции, в которой значение функции принимает минимальное значение (величина износа минимальна). Задача поиска экстремума функции предполагает нахождение производной функции, определение точки, в

которой производная равна нулю (или не существует, если функция имеет разрыв) и проверку того, меняется ли знак производной в этой точке. Смена знака производной указывает на наличие минимума функции.

Определим оптимальную величину напряжения смещения для каждого из субстратов.

### ***Нержавеющая сталь***

Аппроксимирующая зависимость определяется квадратичной формулой

$$y = 0,0005 \cdot x^2 + 1,2122 \cdot x + 906,13,$$

где  $x$  – напряжение смещения субстрата, В;  $y$  – величина износа после завершения эксперимента ( $10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н · м).

Находим первую производную функции:

$$y' = 0,001 \cdot x + 1,2122.$$

Приравниваем ее к нулю:

$$0,001 \cdot x + 1,2122 = 0, \text{ таким образом}$$

$$x_1 = -1212,2.$$

Вычисляем значения функции

$$f(-1212,2) = 171,416.$$

Проведем проверку. Используем достаточное условие экстремума функции одной переменной. Найдем вторую производную:

$$y'' = 0,001.$$

Вычисляем:

$$f''(-1212,2) = 0,001 > 0.$$

Таким образом, получено значение минимума функции, соответствующее оптимальной величине напряжения смещения субстрата, обеспечивающей минимальную величину изнашивания.

### ***Алюминиевый сплав***

Аппроксимирующая зависимость определяется квадратичной формулой

$$y = 0,0008 \cdot x^2 + 1,6642 \cdot x + 1133,4,$$

где  $x$  – напряжение смещения субстрата, В;  $y$  – величина износа после завершения эксперимента ( $10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н · м).

Находим первую производную функции:

$$y' = 0,0016 \cdot x + 1,6642.$$

Приравниваем ее к нулю:

$$0,0016 \cdot x + 1,6642 = 0, \text{ таким образом}$$

$$x_1 = -1040,125.$$

Вычисляем значения функции:

$$f(-1040,125) = 267,912.$$

Проведем проверку. Используем достаточное условие экстремума функции одной переменной. Найдем вторую производную:

$$y'' = 0,0016.$$

Вычисляем:

$$f''(-1040,125) = 0,0016 > 0.$$

Таким образом, получено значение минимума функции, соответствующее оптимальной величине напряжения смещения субстрата, обеспечивающей минимальную величину изнашивания.

### ***Титановый сплав***

Аппроксимирующая зависимость определяется квадратичной формулой

$$y = 0,0004 \cdot x^2 + 0,9012 \cdot x + 640,43.$$

Находим первую производную функции:

$$y' = 0,0008 \cdot x + 0,9012.$$

Приравниваем ее к нулю:

$$0,0008 \cdot x + 0,9012 = 0, \text{ таким образом}$$

$$x_1 = -1126,5.$$

Вычисляем значения функции:

$$f(-1126,5) = 132,829.$$

Проведем проверку. Используем достаточное условие экстремума функции одной переменной. Найдем вторую производную:

$$y'' = 0,0008.$$

Вычисляем:

$$f''(-1126,5) = 0,0008 > 0.$$

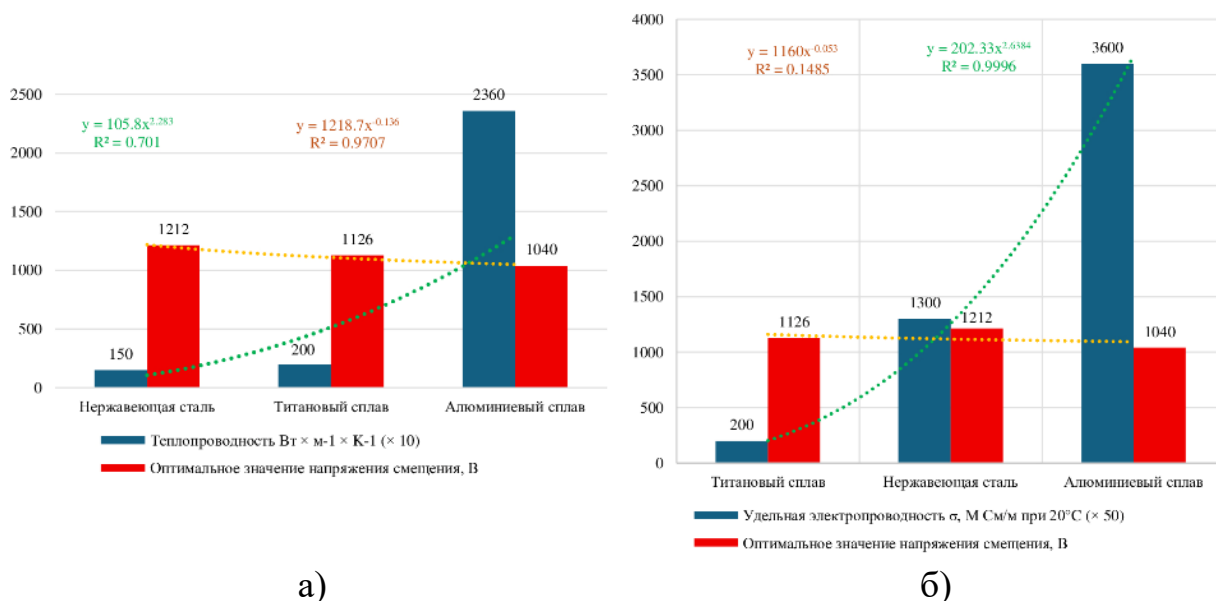
Таким образом, получено значение минимума функции, соответствующее оптимальной величине напряжения смещения субстрата, обеспечивающей минимальную величину изнашивания.

Отклонение расчетных рациональных значений от используемого в экспериментах значения  $-1200$  В составило, соответственно, 1,01 %, 13,30 % и 6,12 %. При этом максимальное отклонение наблюдается у образцов из алюминиевого сплава, для которых характерен также существенный разброс значений величины износа.

Таким образом, оптимальное значение напряжение смещения для субстратов из нержавеющей стали, алюминиевого и титанового сплава составляет  $-1212$  В,  $-1040$  В и  $-1126$  В, соответственно.

### 3.1.4 Зависимость оптимальной величины напряжения смещения от теплопроводности материала субстрата

Оптимальная величина напряжения смещения на субстрате зависит от такого свойства материала субстрата, как теплопроводность (рис. 3.5а). Чем выше величина теплопроводности материала, тем ниже оптимальная величина напряжения смещения.



**Рис. 3.5. Связь оптимальной величины напряжения смещения на субстрате и таких свойств материала субстрата, как теплопроводность (а) и электропроводность (б)**

При этом влияние электропроводности менее очевидно (рис. 3.5б). Электропроводность титанового сплава ниже, чем у нержавеющей стали, однако оптимальная величина напряжения смещения при этом выше. В процессе ионной обработки необходимо добиться, с одной стороны, достаточный уровень очистки без чрезмерного растравливания поверхности и, с другой, достичь требуемой равновесной температуры изделия. Нижний порог температуры определяется полнотой протекания химических реакций для получения необходимого стехиометрического состава покрытий, а также началом термодиффузных процессов материала покрытия в основу. Верхний

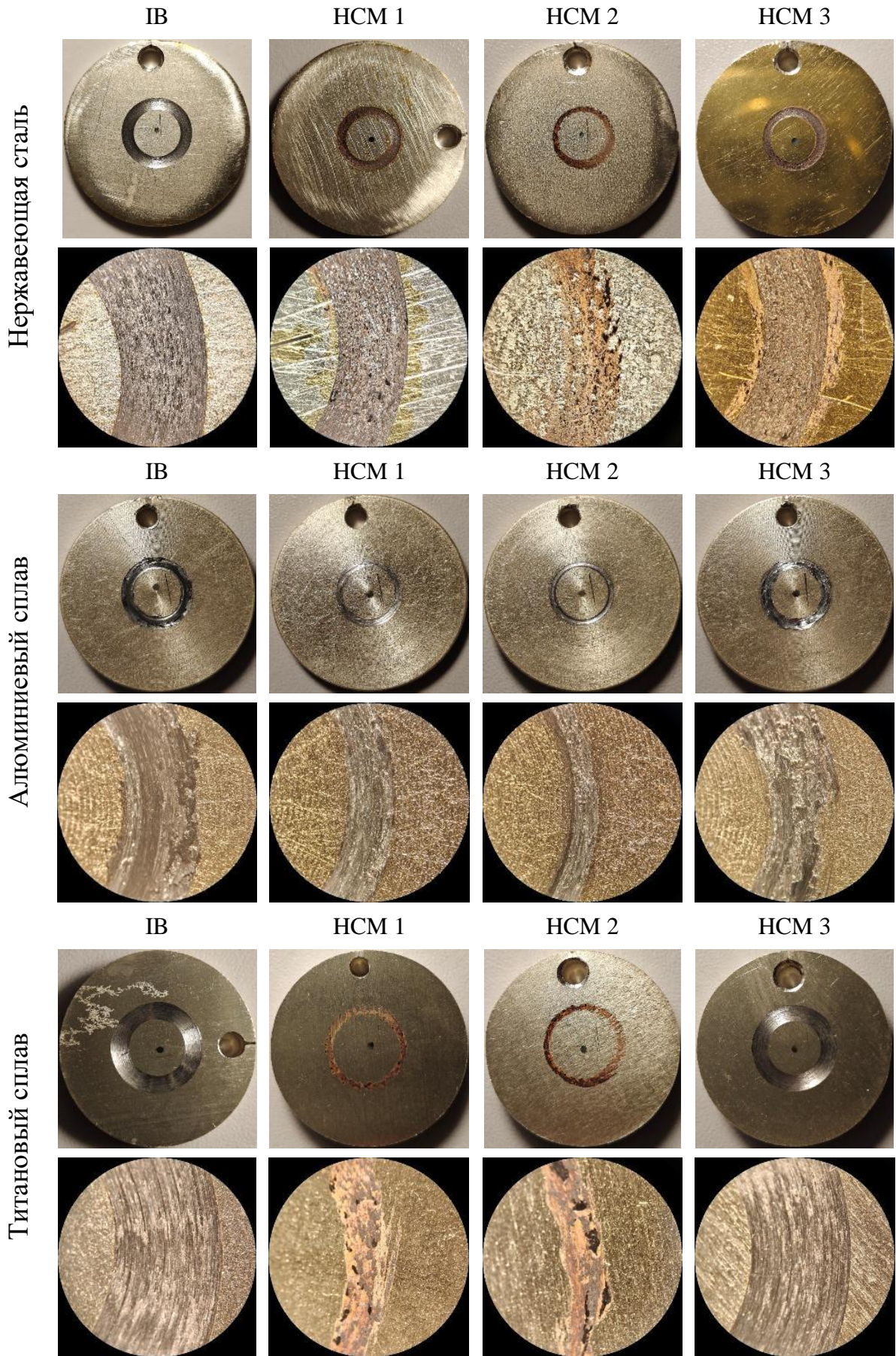
порог определяется структурными и фазовыми изменениями материала основы. Диапазон необходимой равновесной температуры обеспечивается параметрами ионной обработки, т.е. параметрами газового разряда.

### **3.1.5 Исследование характера изнашивания образцов с покрытиями при тесте «штифт – диск»**

Характер изнашивания образцов после теста «штифт – диск» имеет определенные различия (рис. 3.6). В частности, на образцах из нержавеющей стали только покрытие НСМ 2 фрагментарно сохраняется в центральной части борозды изнашивания. По краям борозды изнашивания у данного образца имеет место плавное изнашивание покрытия, без формирования четких границ. На остальных образцах покрытие в области борозды изнашивания полностью утрачено, а сама борозда имеет четко выраженные границы. Наибольшая ширина борозды изнашивания (и, соответственно, максимальный объем удаленного материала, что подтверждается ранее приведенными данными) наблюдается у образца IV.

У образцов из алюминиевого сплава наиболее обширные борозды износа сформировались у образцов IV и НСМ 3. При этом если у образца IV покрытие в области борозды полностью разрушено, то у образца НСМ 3 в борозде наблюдаются сохранившиеся участки покрытия. Наименьшая ширина борозды и, соответственно, наименьшая интенсивность изнашивания наблюдается у образца НСМ 2 (что подтверждает данные, полученные ранее).

У образцов из титанового сплава наибольшая интенсивность изнашивания наблюдается у образцов НСМ 3 и IV. У образцов НСМ 1 и НСМ 2 наблюдается существенно меньшая интенсивность изнашивания. При том, что внешне борозды изнашивания у образцов НСМ 1 и НСМ 2 выглядят практически идентично, полученные ранее данные (см. рис. 3.4) показывают, что у образца НСМ 2 интенсивность изнашивания несколько ниже. Борозда изнашивания у образцов НСМ 1 и НСМ 2 не имеет четких границ, внутри



**Рис. 3.6. Общий вид борозд износа и характер изнашивания образцов после теста «штифт – диск» (оптический микроскоп)**

борозды покрытие в значительной степени сохранилось. При этом у образцов НСМ 3 и IV сформировалась четкая борозда с явно видимыми границами.

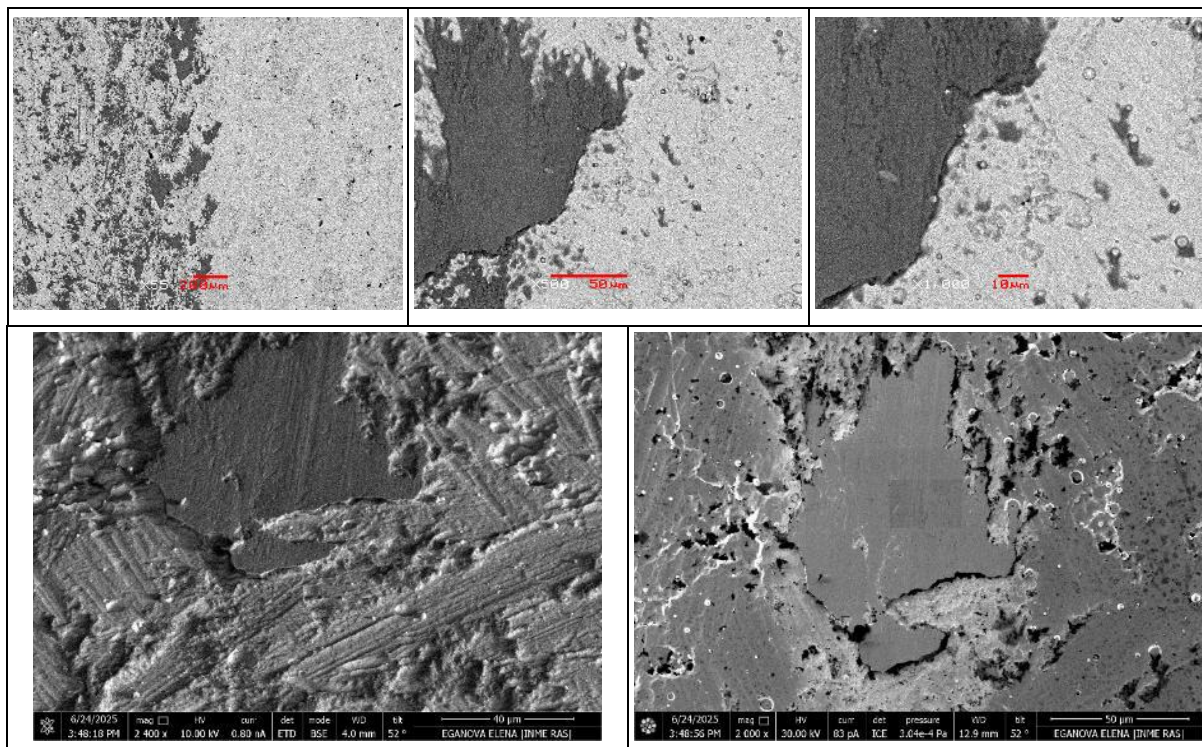
В целом, данные оптической микроскопии хорошо коррелируют с ранее полученными данными при измерении интенсивности изнашивания.

### 3.1.6 Исследование внутренней структуры и состава интерфейса «покрытие – субстрат» образцов после тестов на износостойкость

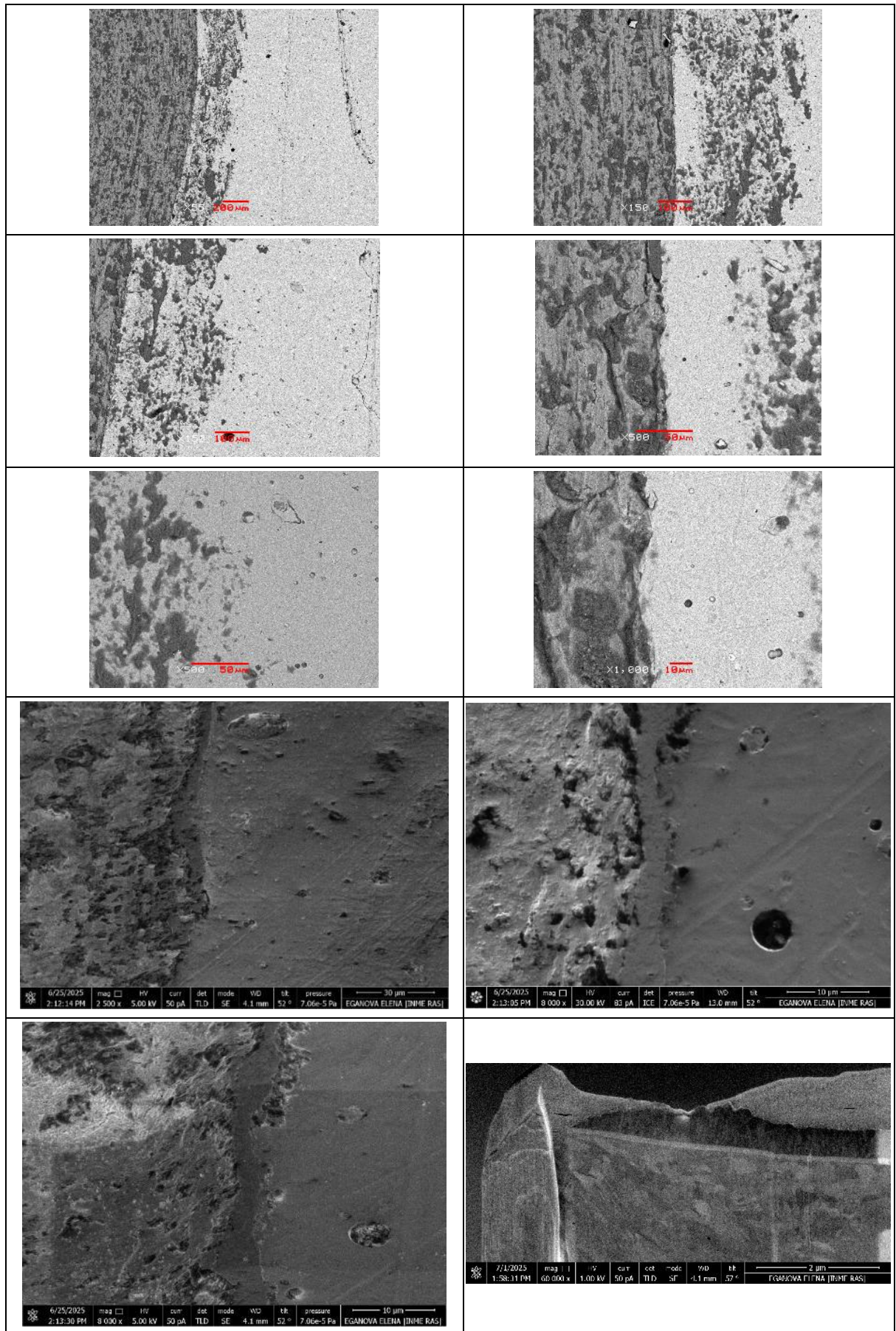
Для сравнения характера изнашивания и внутренней структуры поверхностного слоя образцов с покрытиями были выбраны образцы НСМ 2, показавшие лучший результат по износостойкости для всех рассматриваемых материалов субстрата и образцы IV.

#### *Нержавеющая сталь*

На рис. 3.7 и 3.8 представлен характер изнашивания поверхности при тесте «штифт – диск» образца из нержавеющей стали с покрытиями НСМ 2 и IV, соответственно.

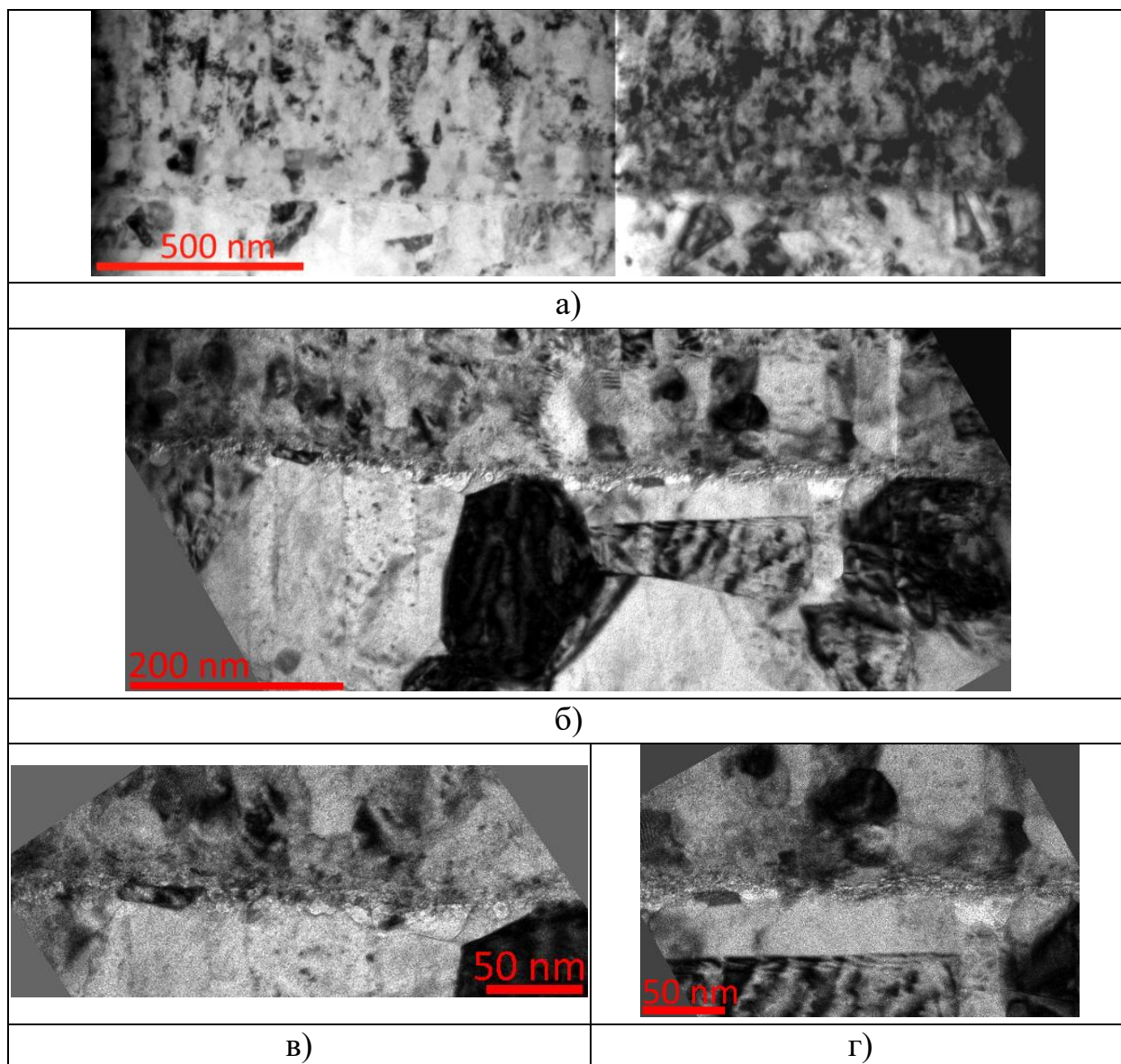


**Рис. 3.7. Характер изнашивания поверхности образца из нержавеющей стали с покрытиями НСМ 2 при тесте «штифт – диск»**

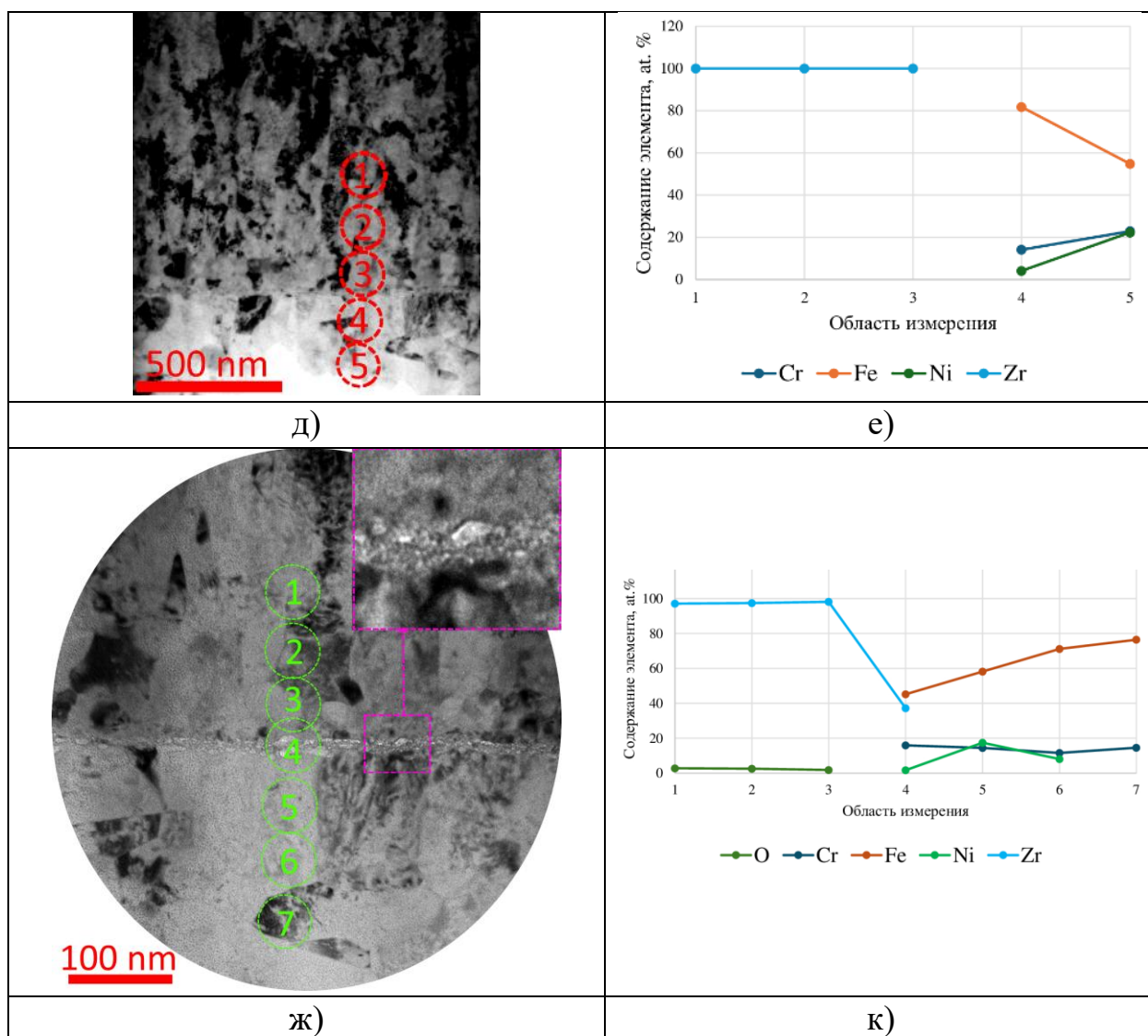


**Рис. 3.8. Характер изнашивания поверхности образца из нержавеющей стали с покрытиями IV при тесте «штифт – диск»**

Анализ характера интерфейса между покрытием и субстратом нержавеющей стали при использовании метода НСМ (рис. 3.9) показывает, что в данной области отсутствуют заметные нарушения сплошности или адгезии. Наблюдается переходный слой между покрытием и субстратом толщиной 15–25 нм (рис. 3.9б–3.9г). Данный слой образован смесью железа (порядка 43 ат.%), циркония (порядка 38 ат.%), хрома (порядка 18 ат.%) и никеля (около 1–2 ат.%). Стоит отметить заметное снижение содержания никеля в данном слое по сравнению с субстратом (порядка 20 ат.%). С точки зрения структуры данный слой характеризуется наноразмерной зернистой структурой с размерами зерен 10–30 нм.

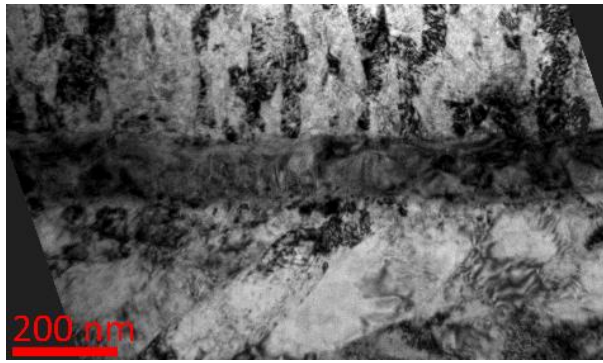


**Рис. 3.9. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из нержавеющей стали с покрытием НСМ при тесте «штифт – диск»**

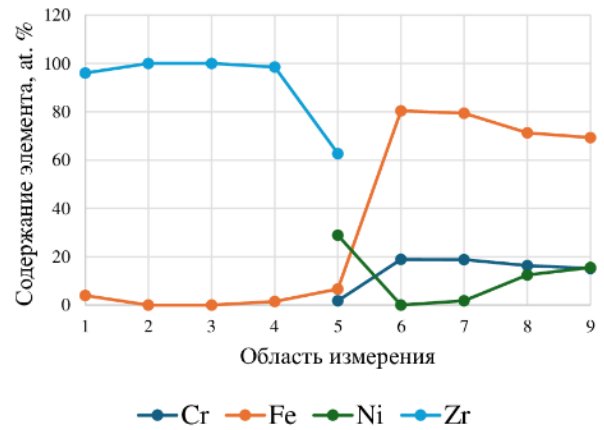


**Рис. 3.9. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из нержавеющей стали с покрытием НСМ при тесте «штифт – диск» (продолжение)**

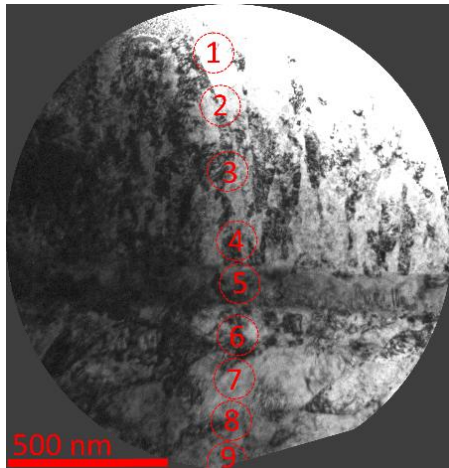
При использовании метода ИВ интерфейс имеет некоторые отличия. В области интерфейса формируется слой толщиной 100–150 нм (рис. 3.10а). В данном слое наблюдается повышенное содержание никеля (до 20–28 ат.%) и пониженное – хрома (с 15–18 до 2–4 ат.%) (рис. 3.10б–3.10д). При этом непосредственно в поверхностном слое субстрата, на глубине порядка 150 нм, наблюдается снижение содержания никеля с 11–12 ат.% до значений, близких к 0. Таким образом, с точки зрения элементного состава, исследуемый переходный слой включает цирконий (60–63 ат.%), никель (20–28 ат.%), железо (6–18 ат.%) при незначительном содержании хрома (2–4 ат.%).



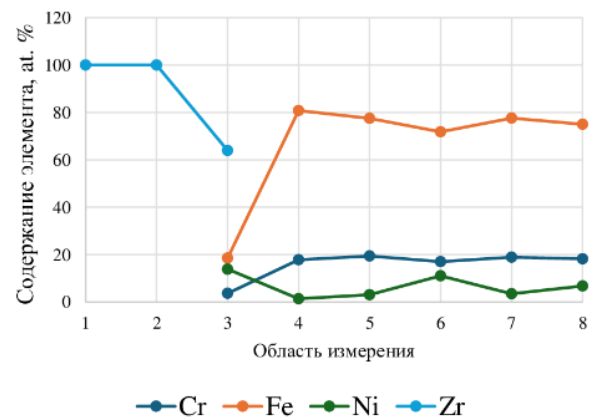
а)



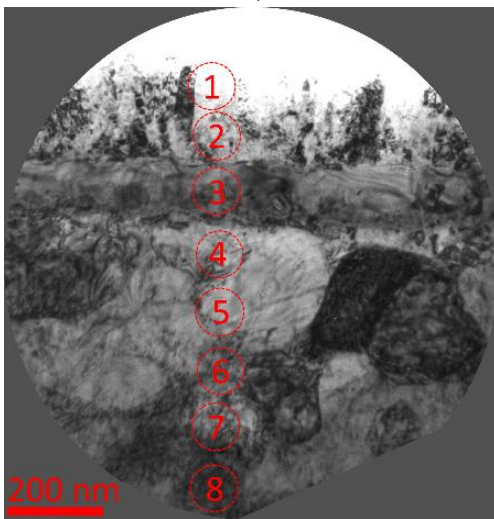
в)



б)



г)



г)

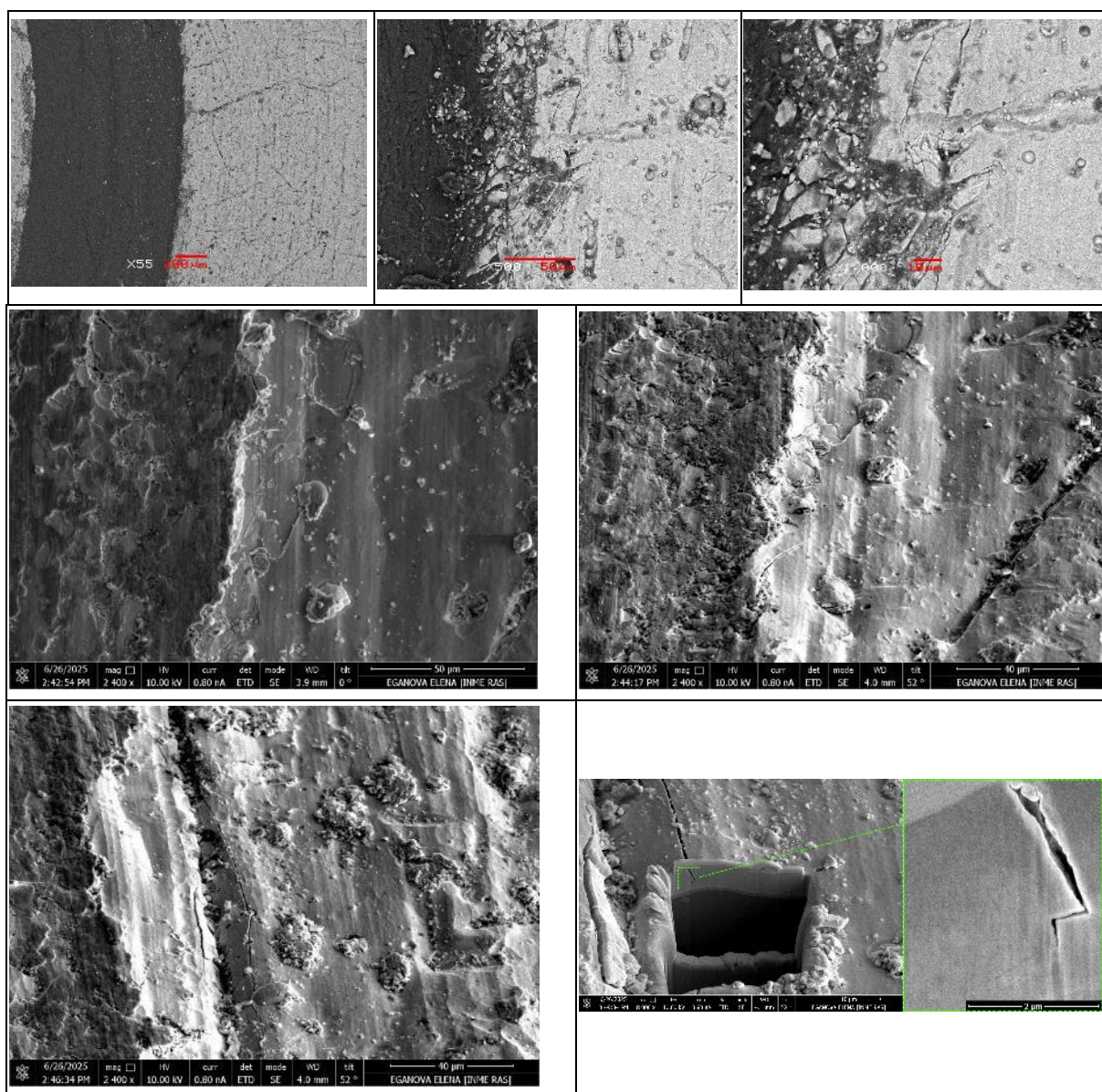
**Рис. 3.10. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из нержавеющей стали с покрытием IV при тесте «штифт – диск»**

Можно предположить формирование в рассматриваемом слое никелециркония, являющегося бинарным неорганическим соединением никеля и циркония с формулой  $Zr_2Ni$ . Как известно, никелецирконий формируется при спекании стехиометрических количеств чистых веществ (никеля и циркония).

При концентрации выше 1 масс.% циркония в сплавах уменьшается коррозионная стойкость, ухудшаются пластичность и обрабатываемость механическим способом. Это происходит из-за выделения по границам зёрен твёрдого раствора значительного количества второй фазы (металлическое соединение  $Ni_5Zr$ ).

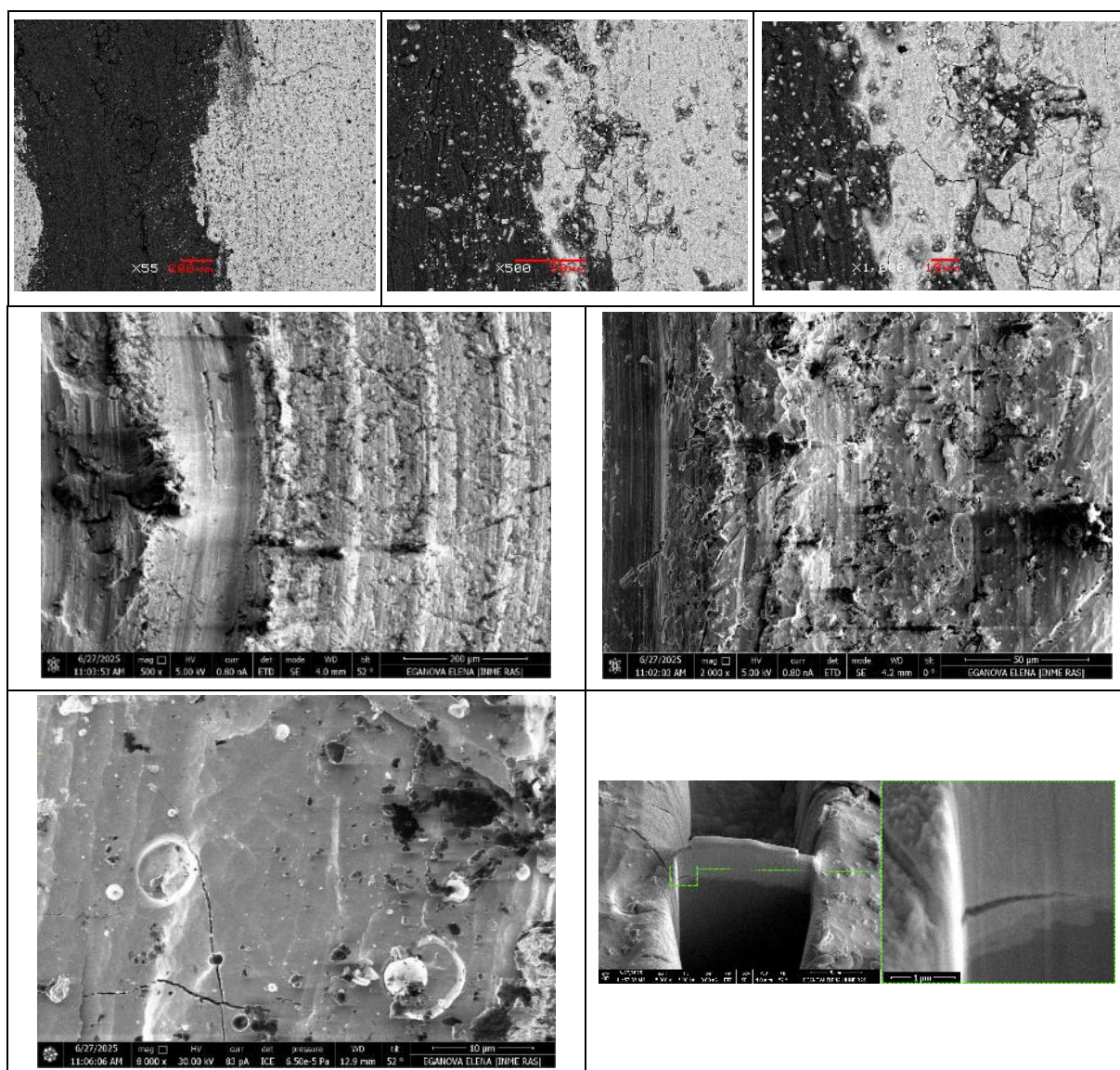
### *Алюминиевый сплав*

На рис. 3.11 представлен характер изнашивания при тесте «штифт – диск» поверхности образца из алюминиевого сплава с покрытиями IV.



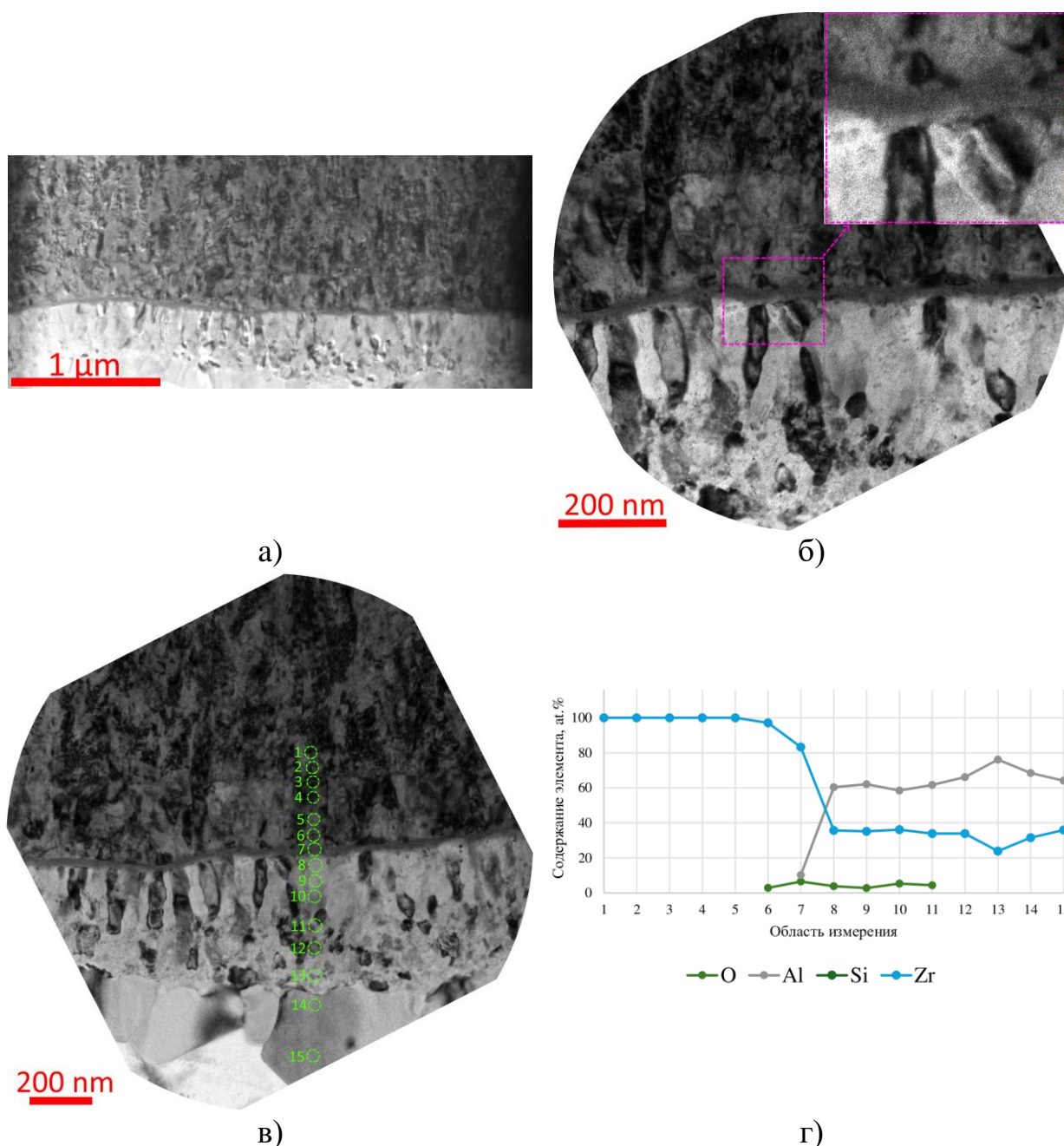
**Рис. 3.11. Характер изнашивания поверхности образца из алюминиевого сплава с покрытиями IV при тесте «штифт – диск»**

На рис. 3.12 представлен характер изнашивания при тесте «штифт – диск» поверхности образца из алюминиевого сплава с покрытиями НСМ 2.



**Рис. 3.12. Характер изнашивания поверхности образца из алюминиевого сплава с покрытиями НСМ 2 при тесте «штифт – диск»**

На рис. 3.13 представлены результаты исследования внутренней структуры поверхностного слоя образца из алюминиевого сплава с покрытием IV при тесте «штифт – диск». Между покрытием и субстратом наблюдается формирование переходного слоя толщиной порядка 20 нм (рис. 3.13а, 3.13б). Данный слой включает цирконий (порядка 82 ат.%) и алюминий (порядка 10 ат.%). В данном слое и области субстрата, примыкающей к границе с

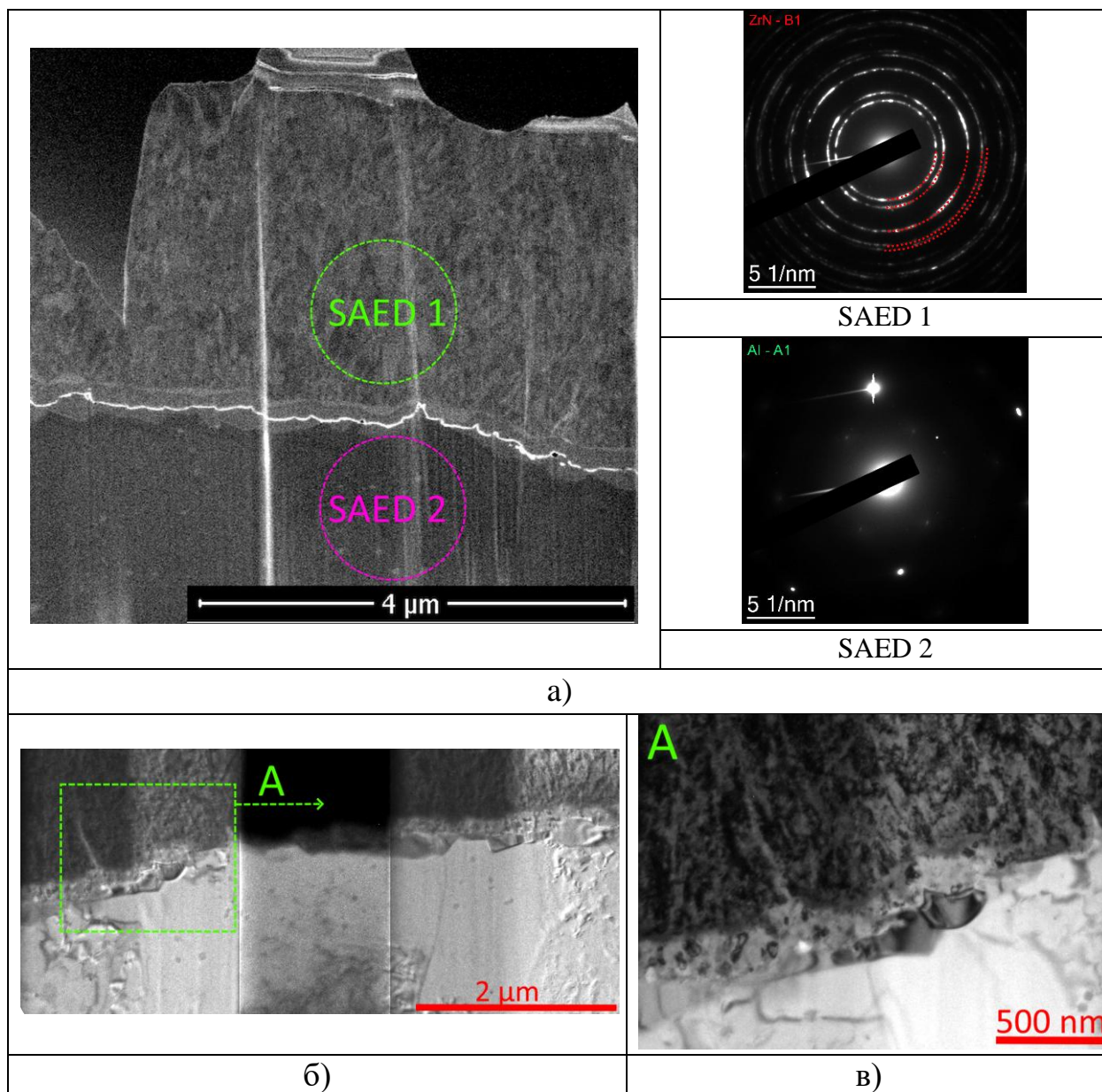


**Рис. 3.13. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из алюминиевого сплава с покрытием IV при тесте «штифт – диск»**

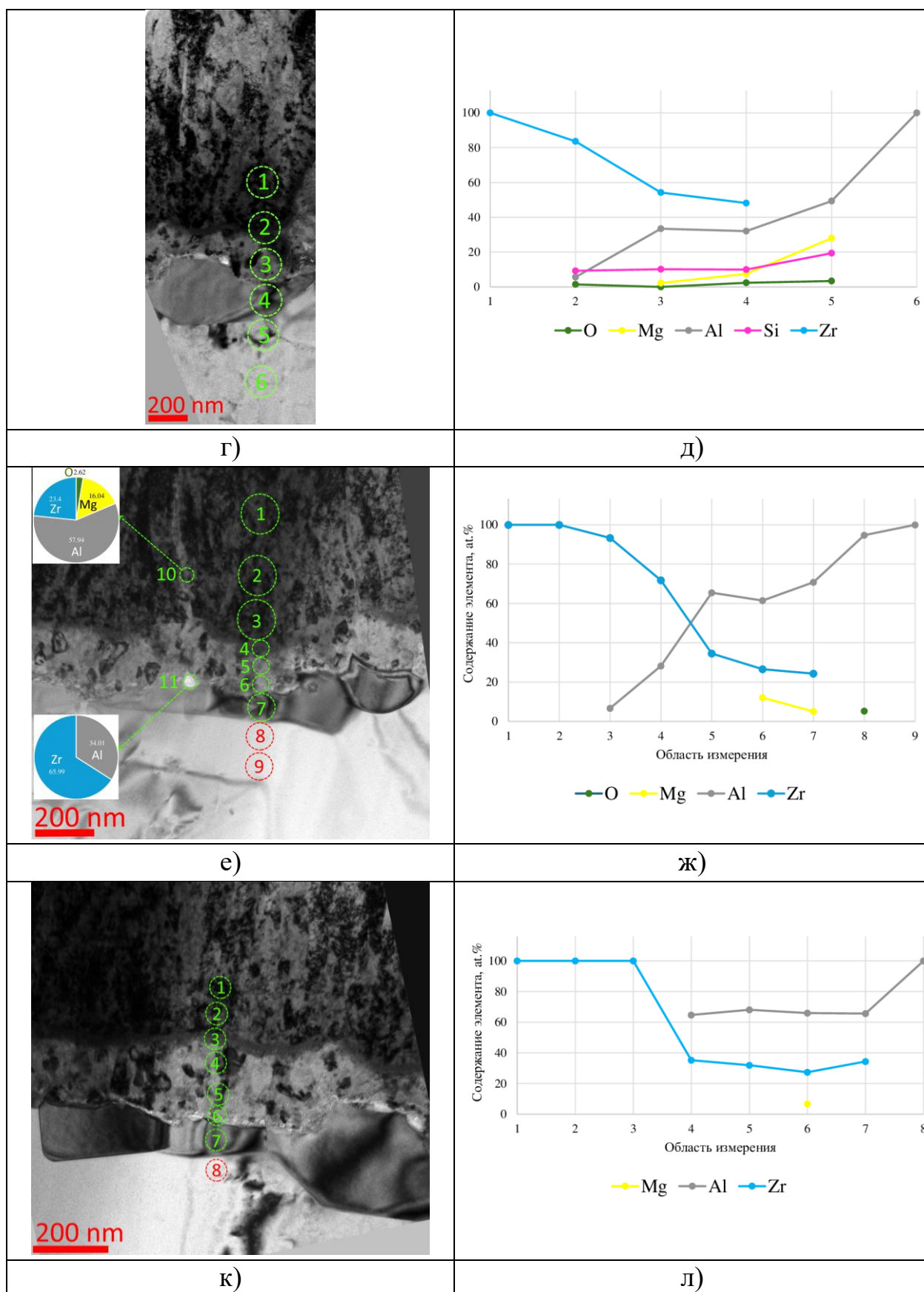
покрытием (на глубину порядка 250 нм), присутствует кислород. Наличие кислорода предположительно связано с остаточной оксидной пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также наблюдается диффузия циркония в субстрат алюминиевого сплава на глубину не менее 700 нм.

Рассмотрим внутреннюю структуру, элементный и фазовый состав поверхностного слоя образца из алюминиевого сплава с покрытием HCM 2 (рис. 3.14). Покрытие имеет простой фазовый состав –  $\text{ZrN}$  (B1), а субстрат в

исследуемой области содержит единственную фазу Al (A1) (рис. 3.14а). Структура интерфейса «субстрат – покрытие» представлена на рис. 3.14б, 3.14в. Слой интерфейса между покрытием и субстратом содержит смесь циркония (45–50 ат.%) и алюминия (порядка 35 ат.%). Общая толщина переходного слоя составляет порядка 400 нм, что существенно больше толщины аналогичного слоя, формируемого при использовании технологии IV.



**Рис. 3.14. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из алюминиевого сплава с покрытием HSM 2 при тесте «штифт – диск»**



**Рис. 3.14. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из алюминиевого сплава с покрытием НСМ 2 при тесте «штифт – диск» (продолжение)**

### Титановый сплав

Характер изнашивания поверхности образца из титанового сплава с покрытиями ИВ и НСМ при тесте «штифт – диск» представлен на рис. 3.15 и 3.16, соответственно.

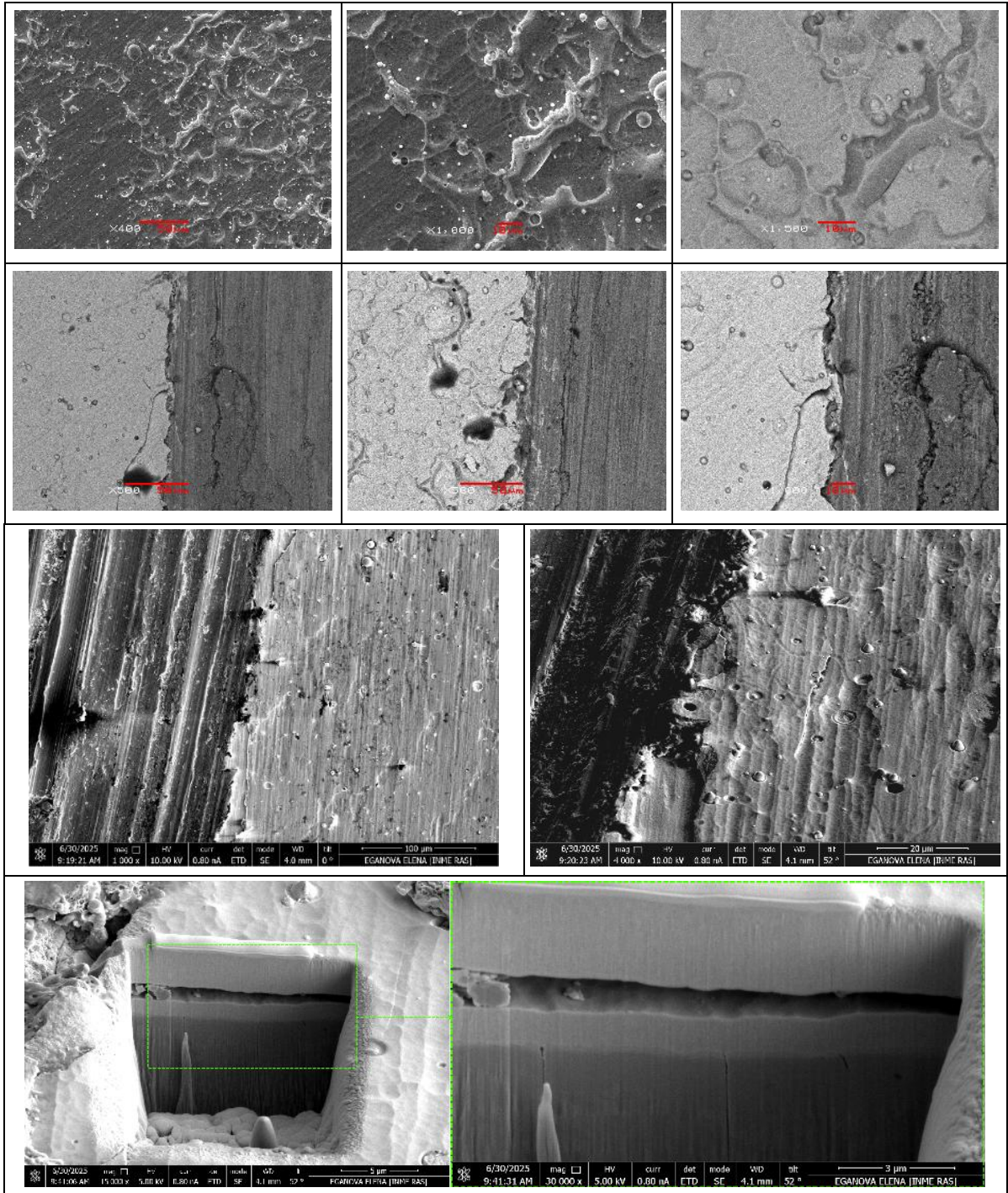
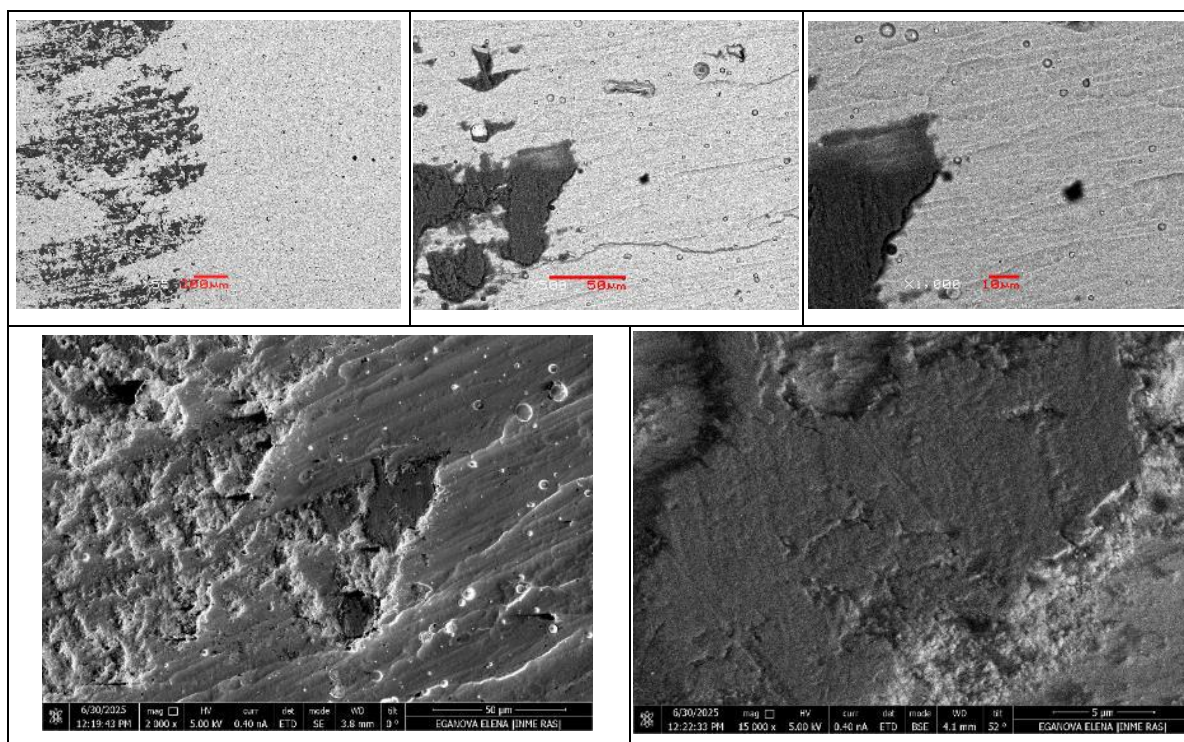


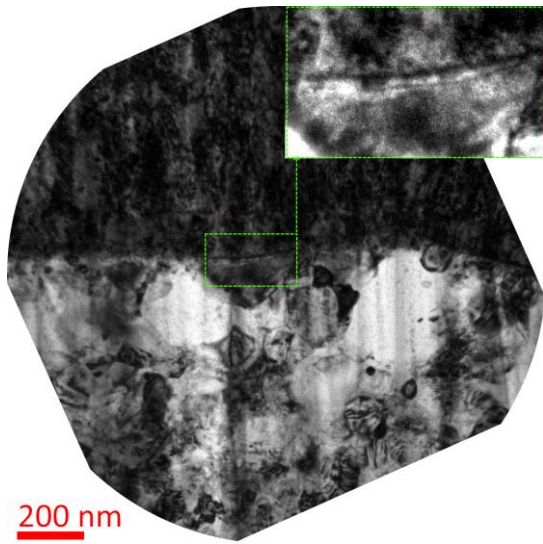
Рис. 3.15. Характер изнашивания поверхности образца из титанового сплава с покрытиями ИВ при тесте «штифт – диск»



**Рис. 3.16. Характер изнашивания поверхности образца из титанового сплава с покрытиями НСМ 2 при тесте «штифт – диск»**

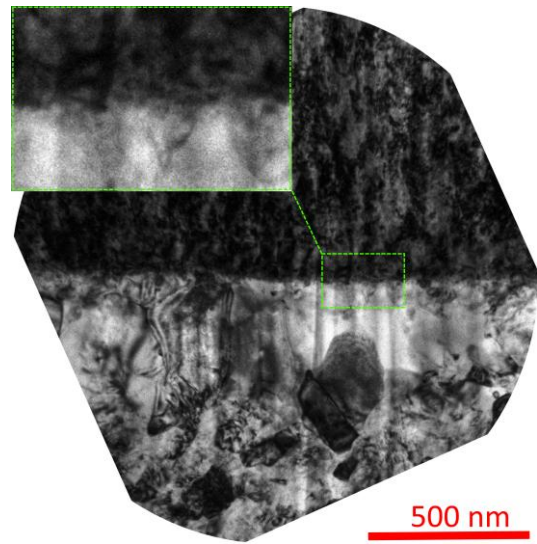
Анализ интерфейса покрытия, осажденного с использованием метода НСМ на субстрат титанового сплава, показывает, что в некоторых областях формируется тонкий промежуточный слой толщиной порядка 20 нм (рис. 3.17а), в других областях данный слой в явном виде не фиксируется (рис. 3.17б). При этом в области интерфейса присутствует область смешения материалов покрытия (цирконий) и субстрата (титан и алюминий) (зоны 6 и 7 на рис. 3.17д и зона 3 на рис. 3.17ж). В среднем в данной области наблюдается примерно эквивалентное содержание титана и циркония (46–47 ат.%) при незначительном (3–5 ат.%) присутствии алюминия и ванадия. Таким образом, исходя из анализа содержания элементов, можно утверждать о наличии переходного слоя толщиной порядка 100 нм.

Имеет место незначительная адгезия титана в покрытие на глубину до 200 нм (рис. 3.17а, 3.17б), при этом заметной адгезии циркония в субстрат не наблюдается. На поверхности образца присутствует налип окисленного материала индентора (сталь ШХ15) (рис. 3.17в, 3.17г).



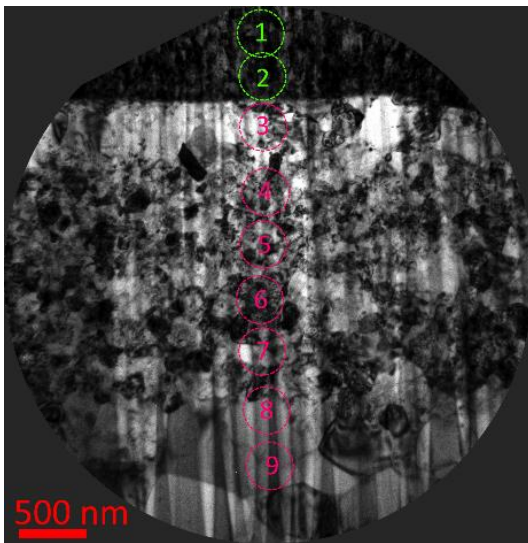
200 nm

а)



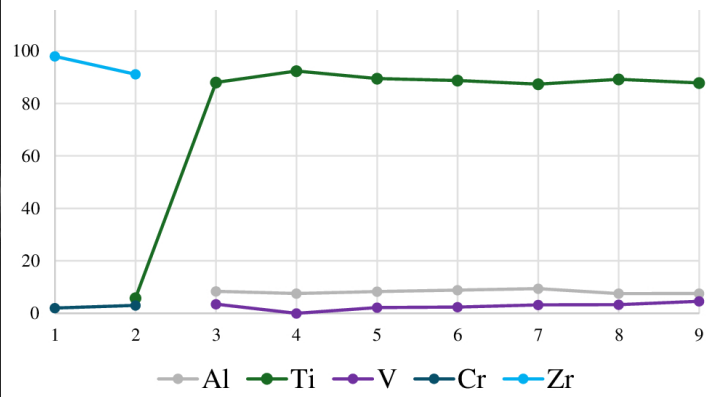
500 nm

б)

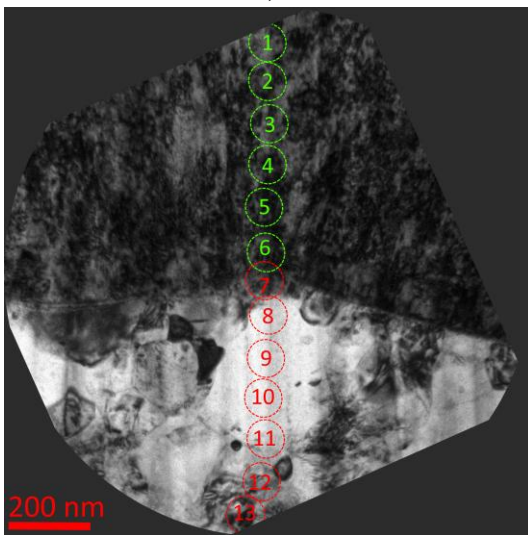


500 nm

в)

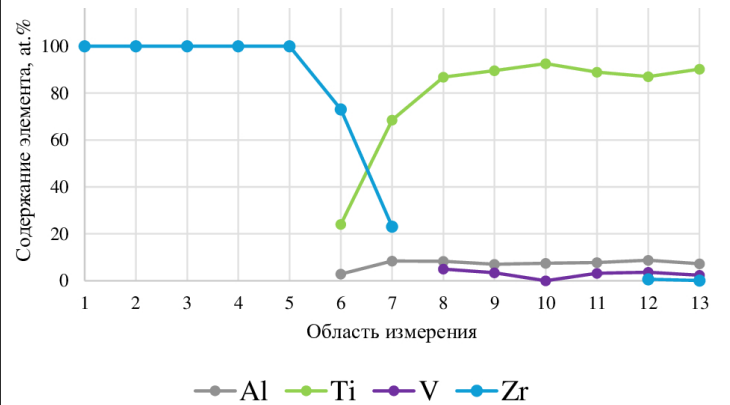


г)



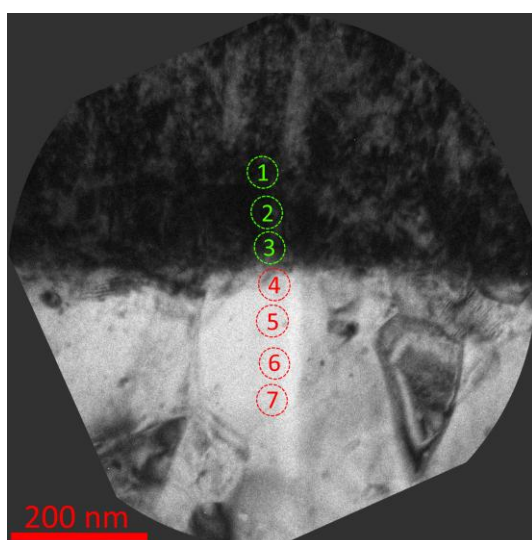
200 nm

д)

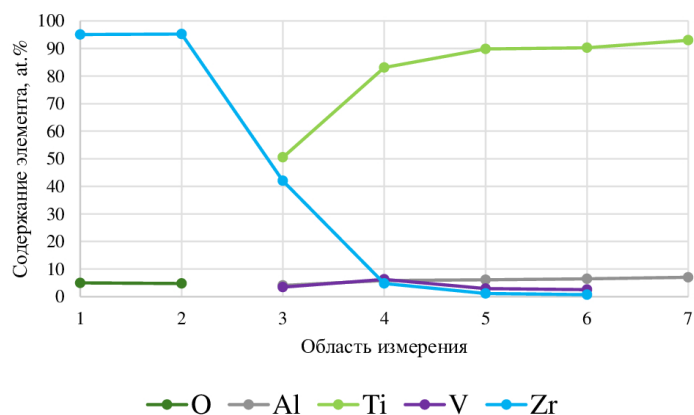


е)

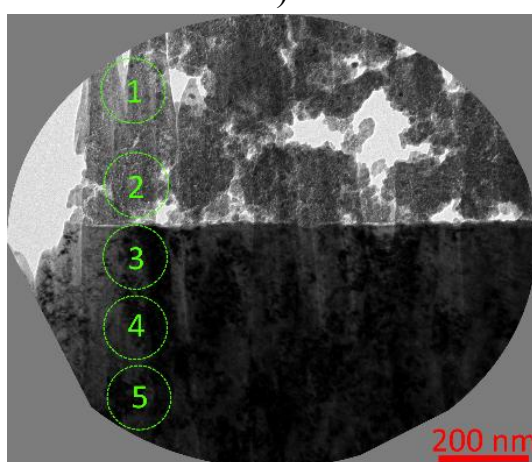
**Рис. 3.17. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из титанового сплава с покрытием НСМ 2 при тесте «штифт – диск»**



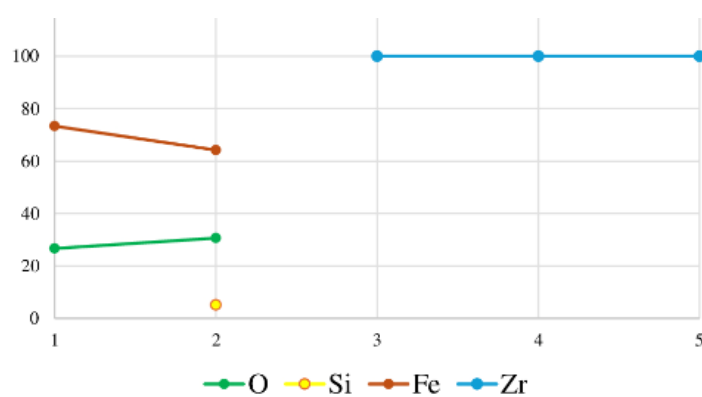
ж)



к)



л)

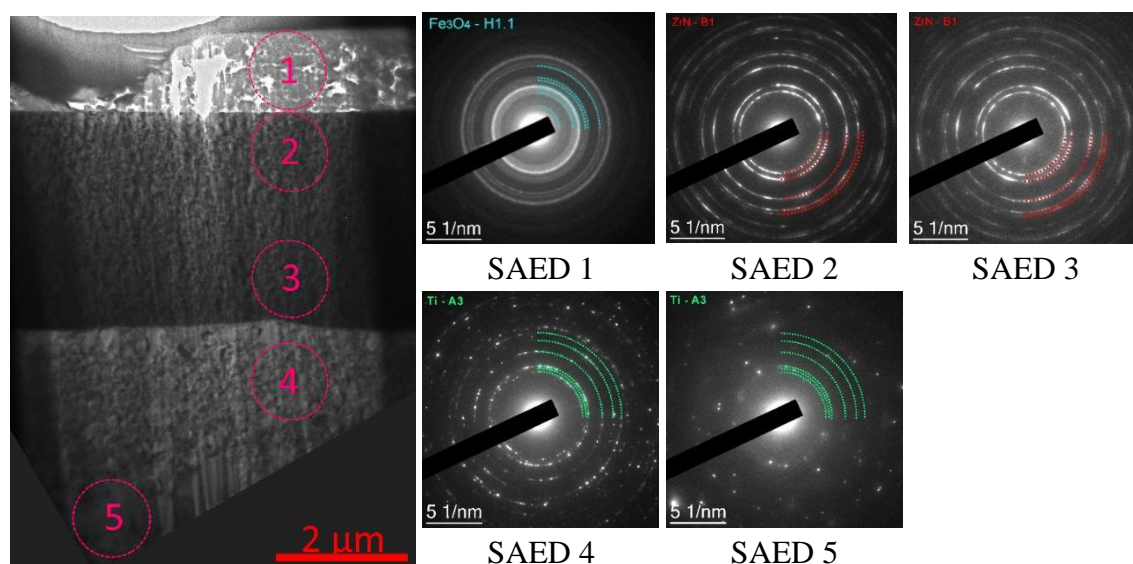


м)

**Рис. 3.17. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из титанового сплава с покрытием HfM 2 при тесте «штифт – диск» (продолжение)**

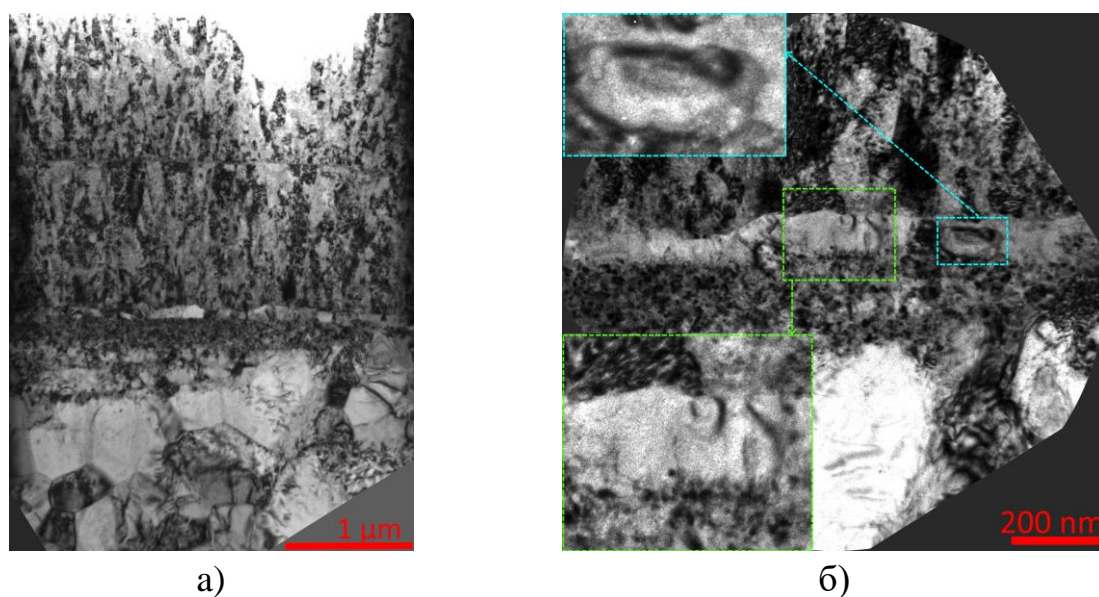
Исследования фазового состава поверхностных слоев субстрата и покрытия (метод электронограммы – SAED) показывают фазу оксида железа  $Fe_3O_4$  (H1.1) в окислившемся налипке материала индентора, покрытие представлено одной фазой ZrN (B1), а в субстрате наблюдается фаза Ti (A3) (рис. 3.18).

Исследование внутренней структуры и состава области интерфейса между субстратом и покрытием ZrN, осажденным с использованием технологии ИВ, показывает наличие переходного слоя толщиной порядка 100 нм (рис. 3.19а, 3.19б). С точки зрения элементного состава данный слой

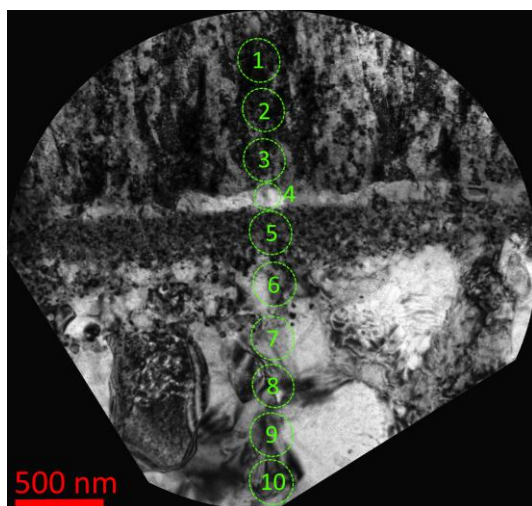


**Рис. 3.18. Фазовый состав поверхностных слоев субстрата титанового сплава и покрытия HCM 2 (электроннограмма – SAED)**

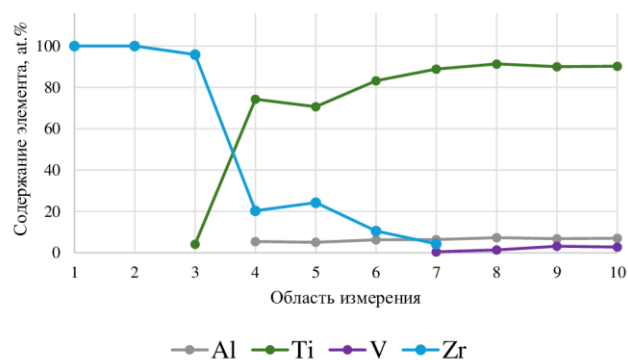
образован смесью титана (порядка 75 ат.%), циркония (порядка 20 ат.%) и алюминия (порядка 5 ат.%) (рис. 3.19в, 3.19г). Наблюдается заметная диффузия циркония в субстрат (на глубину до 1 мкм), также имеется диффузия титана из субстрата в покрытие на глубину до 250 нм. В поверхностных слоях субстрата (порядка 600 нм от границы с покрытием) ванадий отсутствует полностью или присутствует в крайне малых количествах.



**Рис. 3.19. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из титанового сплава с покрытием HfM 2 при тесте «штифт – диск»**



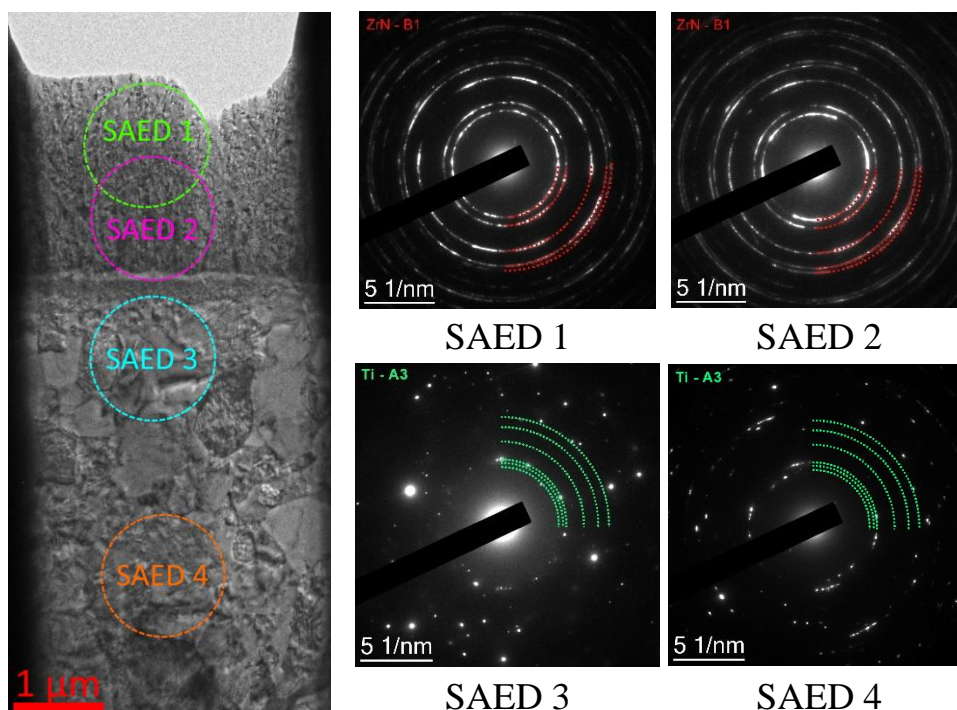
В)



Г)

**Рис. 3.19. Внутренняя структура и состав поверхностного слоя образца из титанового сплава с покрытием IV при тесте «штифт – диск» (продолжение)**

Исследования фазового состава поверхностных слоев субстрата и покрытия (метод электронограммы – SAED) показывают, что покрытие представлено одной фазой ZrN (B1), а в субстрате наблюдается только фаза Ti (A3) (рис. 3.20).



**Рис. 3.20. Фазовый состав поверхностных слоев субстрата и покрытия IV (электронограмма – SAED)**

Таким образом, обобщая полученные данные по структуре и составу интерфейса между покрытиями, осажденными методами НСМ и ИВ, и субстратами различного состава, можно сделать следующие выводы. В процессе предварительной обработки субстрата методами НСМ и ИВ может формироваться переходный слой в области интерфейса «покрытие – субстрат», толщина данного слоя варьируется в пределах 15–400 нм, а состав представляет смесь материалов покрытия (цирконий) и субстрата (железа, хрома и никеля; алюминия; титана, алюминия и ванадия – в зависимости от состава субстрата).

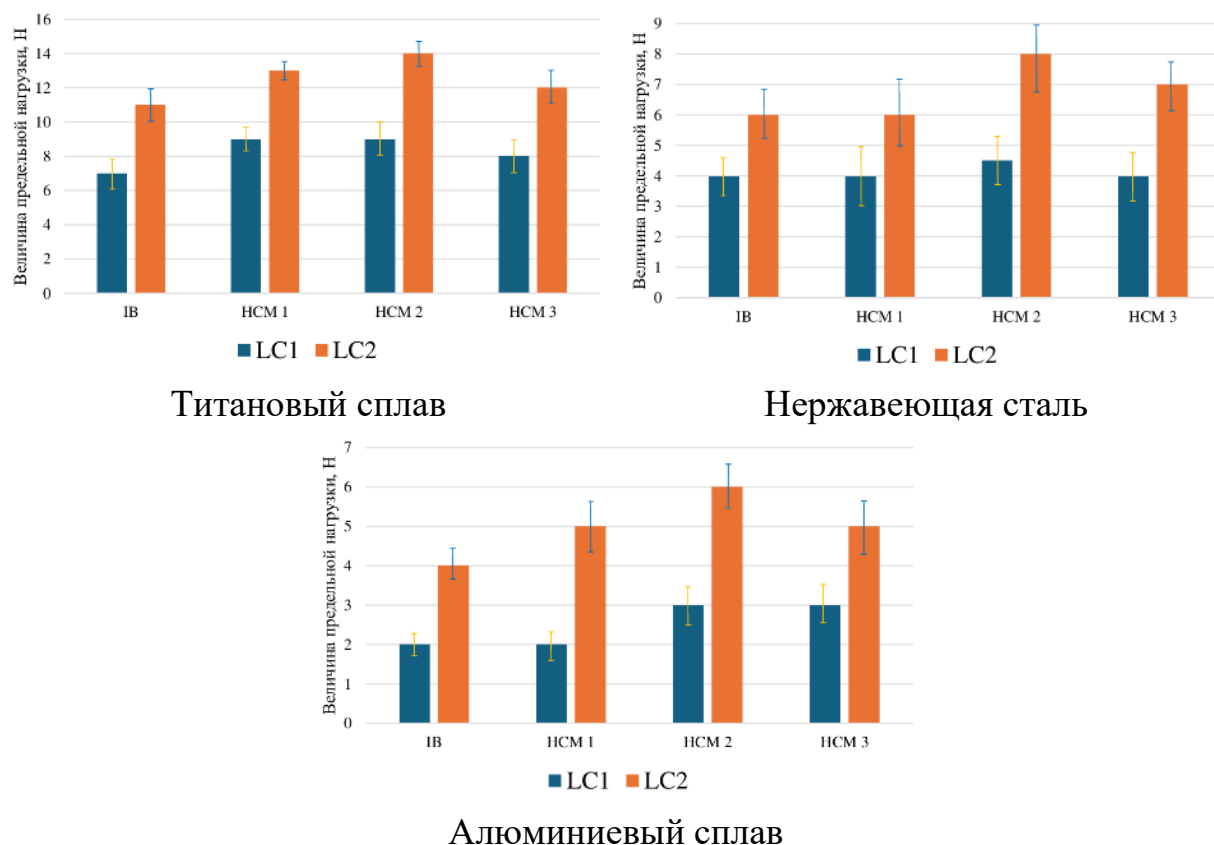
Сопоставление толщин и состава исследуемых переходных слоев представлено в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Сопоставление толщин и состава исследуемых переходных слоев

Материал субстрата	Метод подготовки поверхности	Толщина переходного слоя	Состав переходного слоя
Нержавеющая сталь	НСМ	15–25 нм	железо (порядка 43 ат.%), цирконий (порядка 38 ат.%), хром (порядка 18 ат.%), никель (около 1–2 ат.%)
	ИВ	100–150 нм	цирконий (60–63 ат.%), никель (20–28 ат.%), железо (6–18 ат.%), хром (2–4 ат.%)
Алюминиевый сплав	НСМ	400 нм	цирконий (45–50 ат.%), алюминий (порядка 35 ат.%)
	ИВ	20 нм	цирконий (порядка 82 ат.%), алюминий (порядка 10 ат.%)
Титановый сплав	НСМ	100 нм	эквивалентное содержание титана и циркония (46–47 ат.%), алюминия и ванадия (3–5 ат.%)
	ИВ	100 нм	титан (порядка 75 ат.%), цирконий (порядка 20 ат.%), алюминий (порядка 5 ат.%)

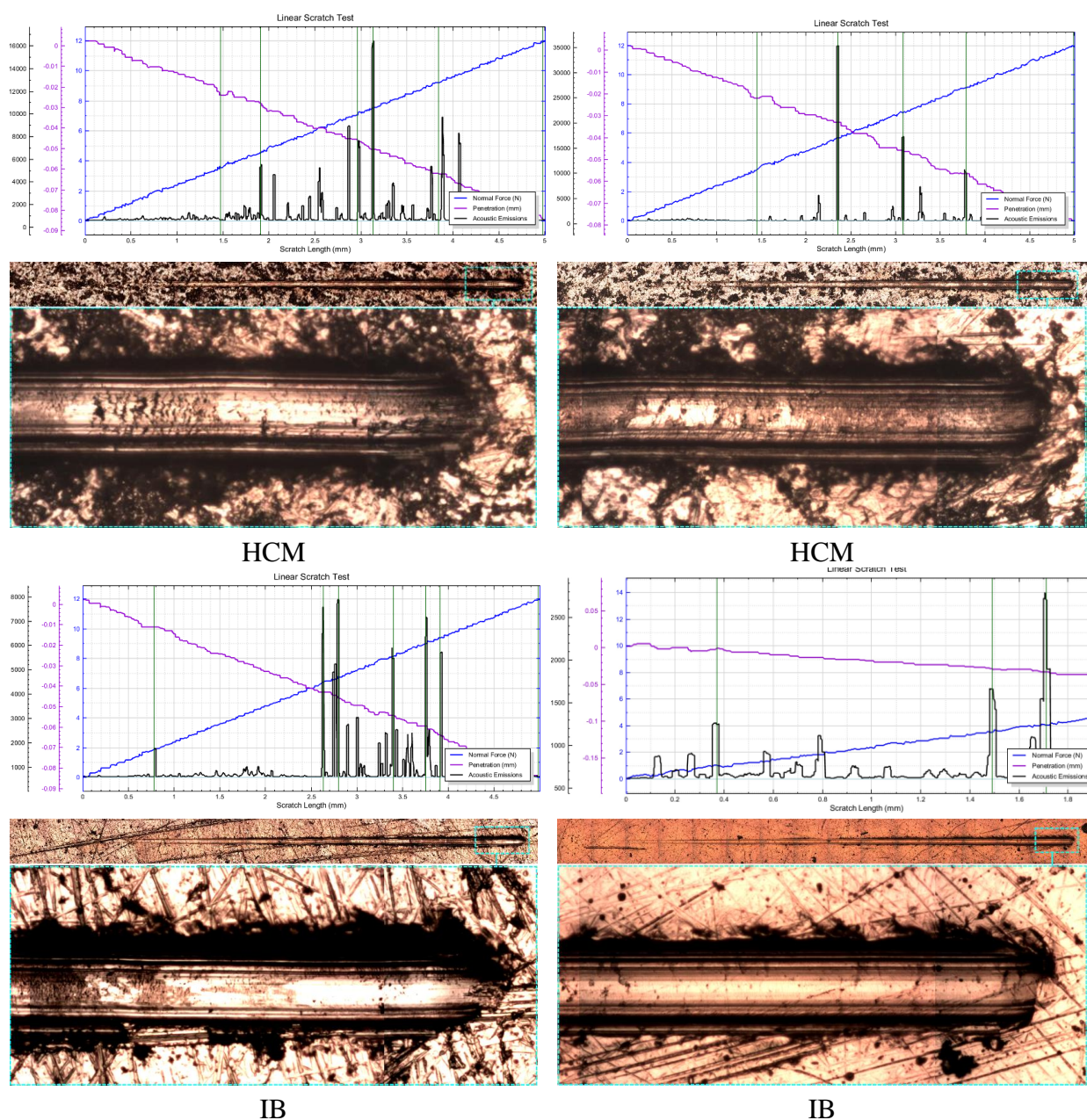
### 3.1.7 Исследование характера разрушения образцов с покрытиями методом скретч-тест

Результаты исследования характера разрушения образцов с покрытиями методом скретч-тест представлены на рис. 3.21. Наилучшее сопротивление разрушению показали покрытия, осажденные на титановый сплав ( $L_{C2} = 11–14$  Н), для субстрата нержавеющей стали величины предельной нагрузки разрушения несколько ниже ( $L_{C2} = 6–9$  Н), а для субстрата алюминиевого сплава эта величина еще ниже ( $L_{C2} = 4–6$  Н). Для субстрата титанового сплава характерен также наименьший разброс значений величин предельной нагрузки (по 5 измерениям). Такие данные можно объяснить различными свойствами материала субстратов. В частности, титановый сплав имеет хорошую адгезию с покрытием благодаря химической близости покрытия (ZrN) и субстрата (Ti-Al-V), при этом титановый сплав и сталь имеют также наибольшую из рассматриваемых субстратом твердость.



**Рис. 3.21. Результаты исследования характера разрушения образцов с покрытиями методом скретч-тест**

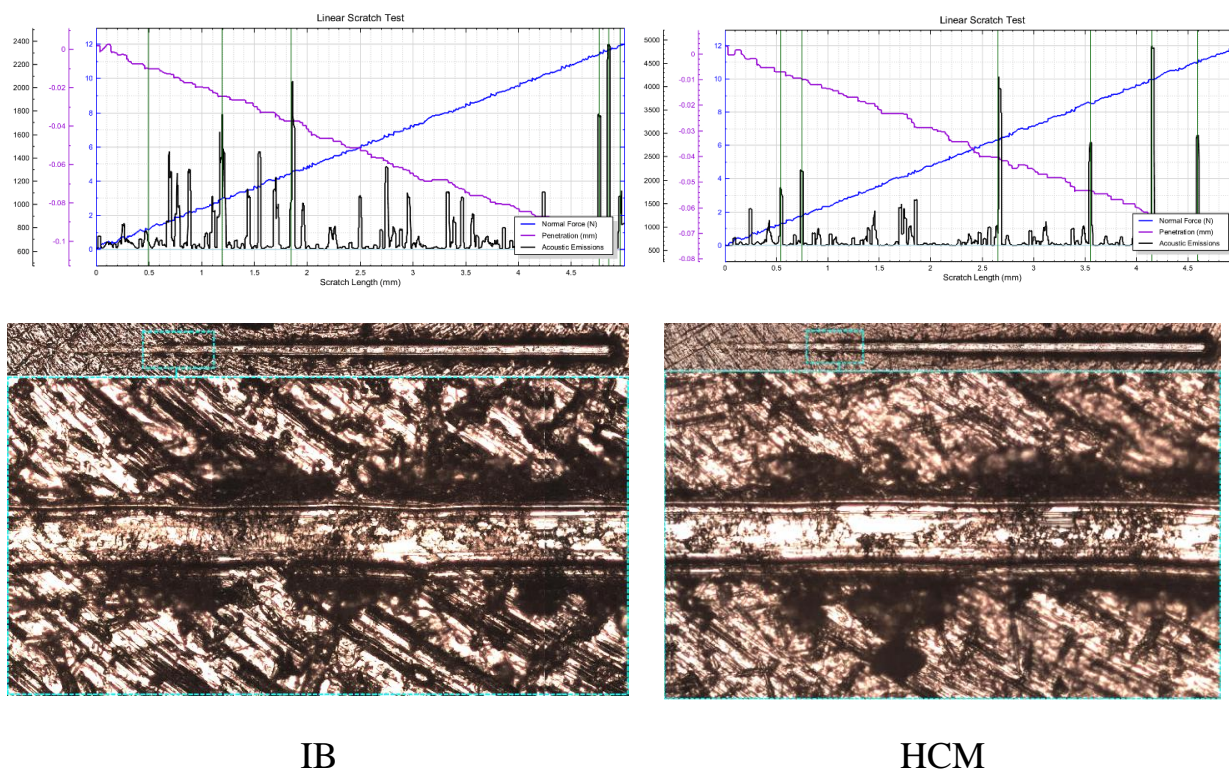
Алюминиевый сплав является достаточно мягким и пластичным материалом, что предопределяет активную пластическую деформацию при скретч-тесте, что дополнительно стимулирует разрушение твердого, но при этом хрупкого покрытия. Титан и цирконий имеют достаточно близкие показатели по величинам ковалентного радиуса 132 пм и 145 пм, значению электроотрицательности 1,54 и 1,33 (шкала Полинга), соответственно. При этом у алюминия эти показатели составляют 121 пм и 1,61, а для железа – 117 пм и 1,83.



**Рис. 3.22. Характер разрушения покрытий HCM и IB на субстрате из нержавеющей стали**

Рассмотрим характер разрушения покрытий на субстратах различного состава. При том, что покрытие на субстрате нержавеющей стали разрушается при относительно наибольших нагрузках ( $L_{C2} = 6-9 \text{ Н}$ ), обширных областей отслоения покрытия от субстрата не наблюдается, то есть разрушение происходит главным образом за счет процессов в самом покрытии, а не за счет отслоения покрытия от субстрата (рис. 3.22).

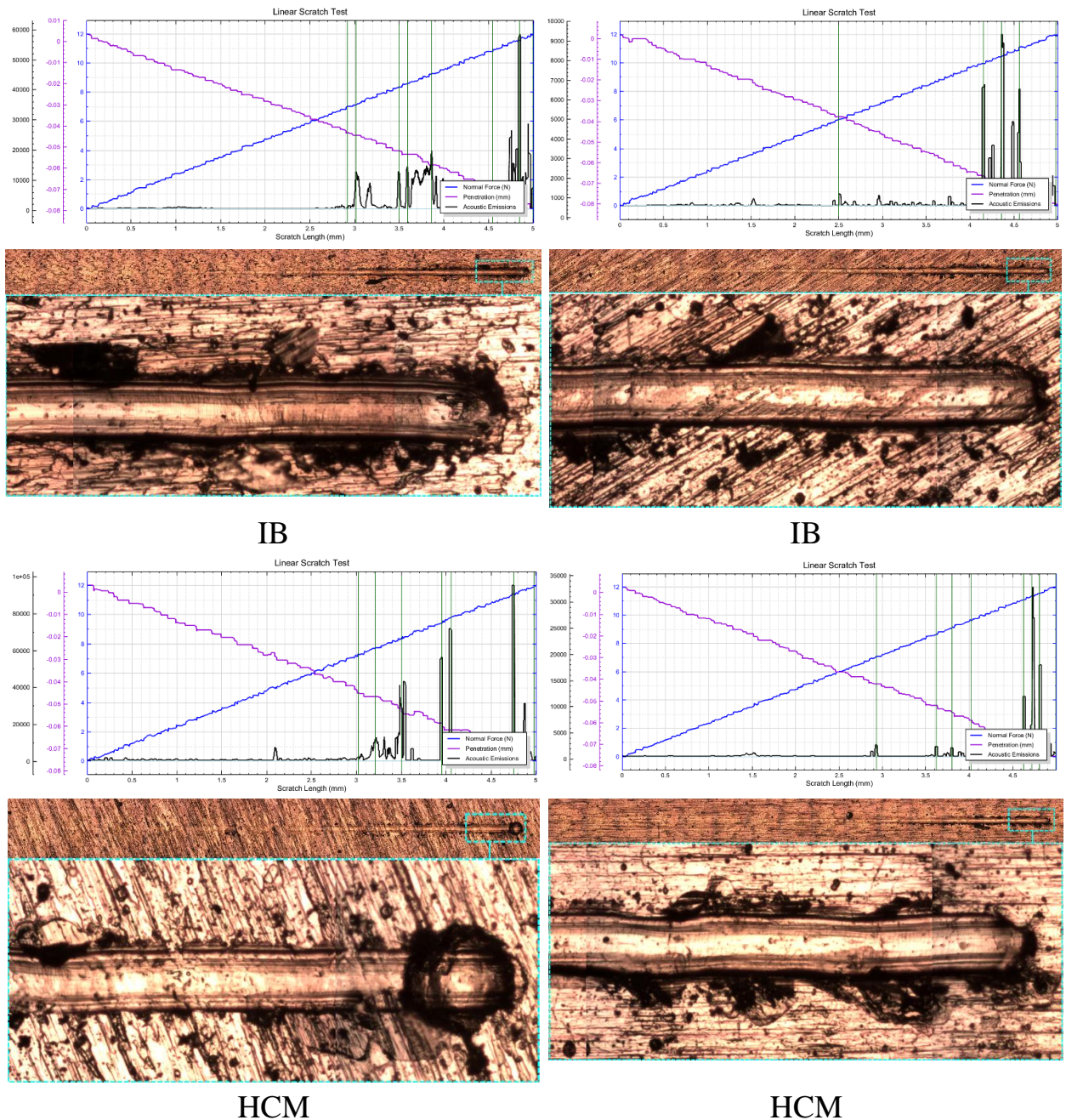
Для покрытий на алюминиевом сплаве наблюдается формирование областей деламинации, более обширных, чем у нержавеющей стали (рис. 3.23). Таким образом, отслоение от субстрата имеет существенную роль в процессе общего разрушения покрытий.



**Рис. 3.23. Характер разрушения покрытий НСМ и IV на субстрате алюминиевого сплава**

Для титанового сплава характерна лучшая (из исследуемых образцов) стойкость к разрушению покрытия при скретч-тесте (рис. 3.24). Отслоение от субстрата оказывает наименьшее среди трех субстратов влияние на

разрушение покрытия, что хорошо коррелирует с достаточно высокой прочностью покрытий ( $L_{C2} = 11-14$  Н).



**Рис. 3.24. Характер разрушения покрытий HCSM и IB на субстрате из титанового сплава**

### 3.2 Выводы по главе 3

- После осаждения покрытий износостойкость образцов увеличивается на 50–70 % по сравнению с образцами без покрытия, при этом применение

метода НСМ позволяет обеспечить износостойкость на 5–30% выше по сравнению с методом ИВ.

- Исследования коэффициента трения показывают, что осаждение покрытий обеспечивает снижение данного параметра с 0,5 до 0,3 (на 65 %) для образцов из титанового сплава, с 0,5 до 0,2 (в 2,5 раза) для образцов из нержавеющей стали и с 0,60 до 0,25 (в 2,4 раза) для образцов из алюминиевого сплава. При этом образцы с покрытиями, осажденные с использованием методов НСМ и ИВ демонстрируют очень близкие значения коэффициента трения, с незначительным (на 10–15 %) снижении данного показателя у образцов НСМ.

- Применение метода ионной бомбардировки (ИВ) или тлеющего разряда (НСМ) существенно влияет на износостойкость покрытия, но лишь незначительно – на трибологические параметры.

- Изменение величины напряжения смещения на субстрате (–900, –1200 и –1500 В) оказывает заметное влияние на сопротивляемость изнашиванию. При этом для всех трех материалов субстрата наилучшая сопротивляемость изнашиванию наблюдается у образца НСМ с напряжением смещения –1200 В.

- Расчетное оптимальное значение напряжение смещения для субстратов из нержавеющей стали, алюминиевого и титанового сплава составляет соответственно –1212 В, –1040 В и –1126 В.

- Чем выше величина теплопроводности материала, тем ниже оптимальная величина напряжения смещения. При этом влияние электропроводности менее очевидно.

- В процессе предварительной обработки субстрата методами НСМ и ИВ может формироваться переходный слой в области интерфейса «покрытие – субстрат», толщина данного слоя варьируется в пределах 15–400 нм, а состав представляет смесь материалов покрытия (цирконий) и субстрата (железа, хрома и никеля; алюминия; титана, алюминия и ванадия – в зависимости от состава субстрата).

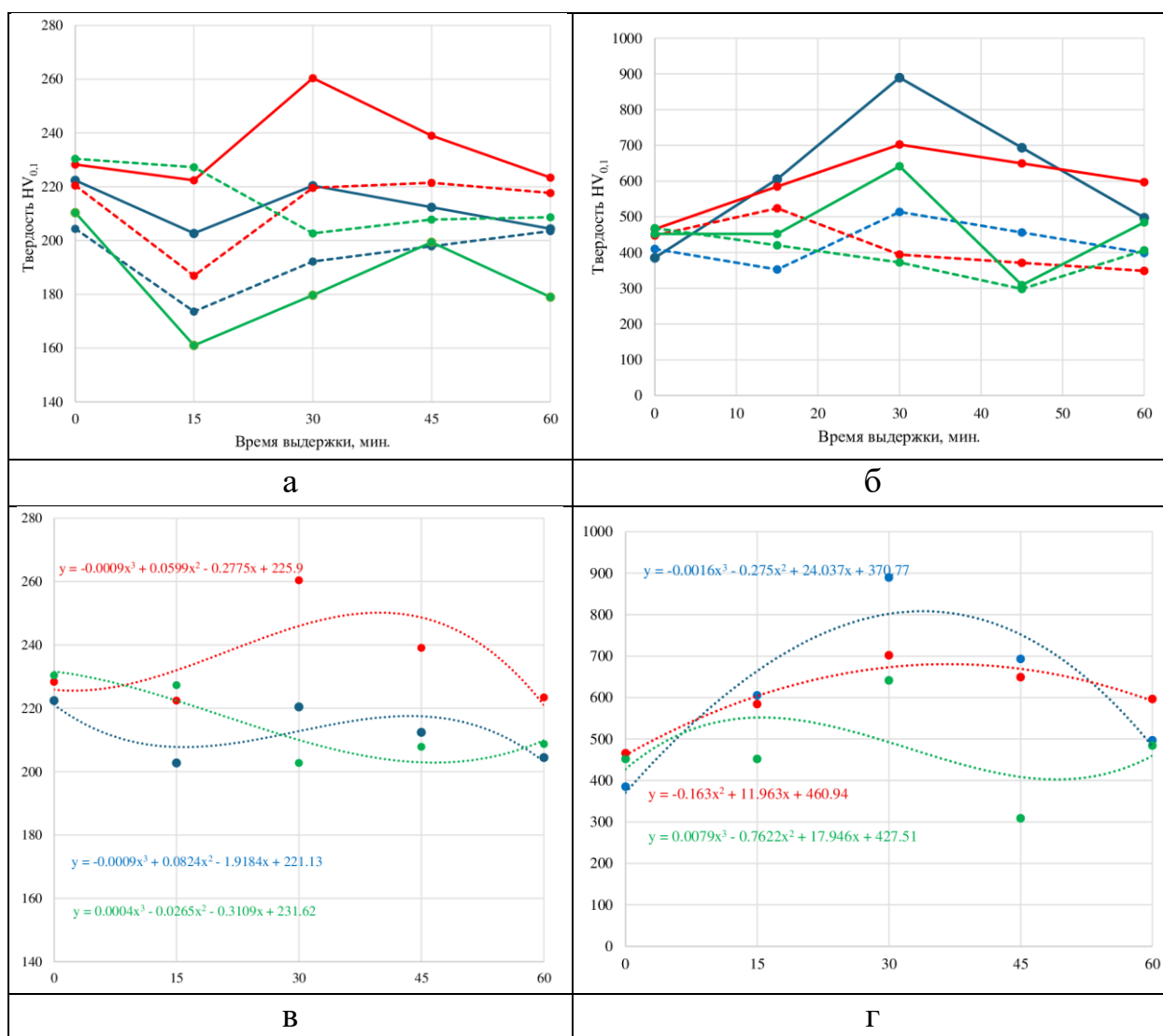
- Наилучшее сопротивление разрушению показали покрытия, осажденные на титановый сплав ( $L_{C2} = 11-14$  Н), для субстрата нержавеющей стали величины предельной нагрузки разрушения несколько ниже ( $L_{C2} = 6-9$  Н), а для субстрата алюминиевого сплава эта величина еще ниже ( $L_{C2} = 4-6$  Н). Для алюминиевого сплава характерно формирование заметных областей отслоения покрытий, для нержавеющей стали такие области менее характерны, а для титанового сплава практически отсутствуют.

## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ С ЧАСТИЧНОЙ РЕАЛИЗАЦИЕЙ ЭФФЕКТА ПОЛОГО КАТОДА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ И ТВЕРДОСТЬ, А ТАКЖЕ СТОЙКОСТЬ К КОРРОЗИИ В СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ТИТАНОВОГО СПЛАВА**

Для исследования особенностей и механизмов воздействия тлеющим разрядом с частичной реализацией эффекта полого катода на поверхность образцов из нержавеющей стали и титанового сплава ВТ6 был проведен ряд экспериментов, при которых использовались три различные величины напряжения смещения на субстрате (-900, -1200 и -1500 В), а также различное время обработки (15, 30, 45 и 60 минут). С целью получения корректных данных последующее осаждение покрытий не проводилось.

### **4.1 Изменение твердости субстрата в зависимости от режимов (величина напряжения смещения) и времени обработки методом НСМ**

Твердость титанового сплава ВТ6 в состоянии поставки составляет HV 200–250. Твердость стали AISI 321 в состоянии поставки составляет HV 400–450. При всех исследуемых видах обработки твердость образцов из титанового сплава ВТ6 изменяется незначительно (рис. 4.1а). При этом после обработки в течение 15 минут наблюдается снижение твердости на 5–30 единиц HV. После обработки в течение 30 минут твердость повышается на 10–40 единиц HV, а затем снижается до уровня, примерно соответствующему уровню твердости после 15 минут обработки. Изменение твердости в данном случае можно связать с возможным азотированием титанового сплава, однако данный процесс требует дополнительного исследования.



**Рис. 4.1. Влияние времени обработки на твердость образцов без покрытия, обработанных методами НСМ и ИВ: а,в – титановый сплав VT6; б,г – нержавеющая сталь AISI 321; а,б – графики; в,г – аппроксимирующие кривые и формулы**

Для образцов из нержавеющей стали характерен аналогичный алгоритм изменения твердости (рис. 4.1б), однако в данном случае максимальная твердость достигается при обработке в течение 30 минут.

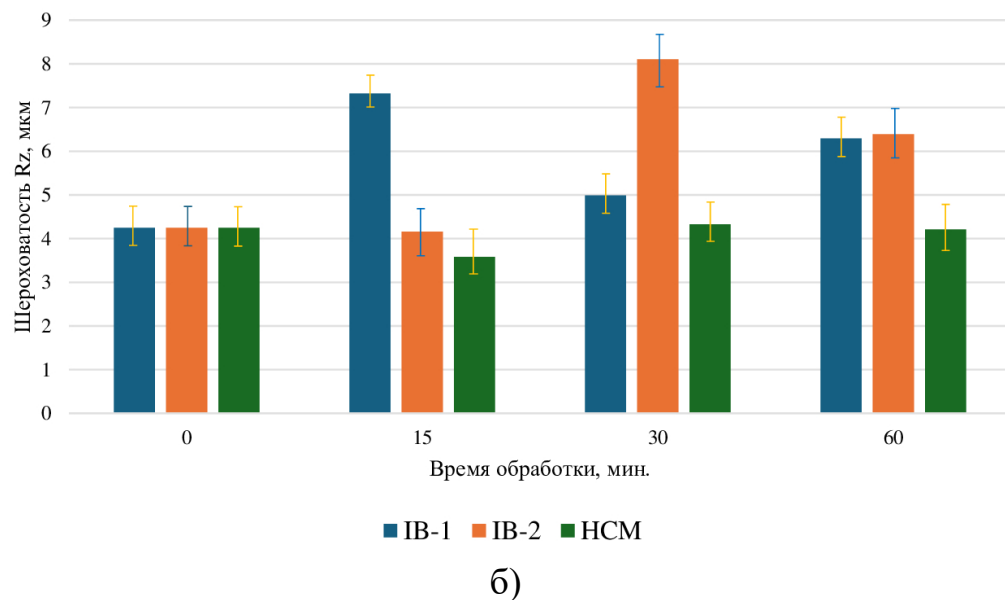
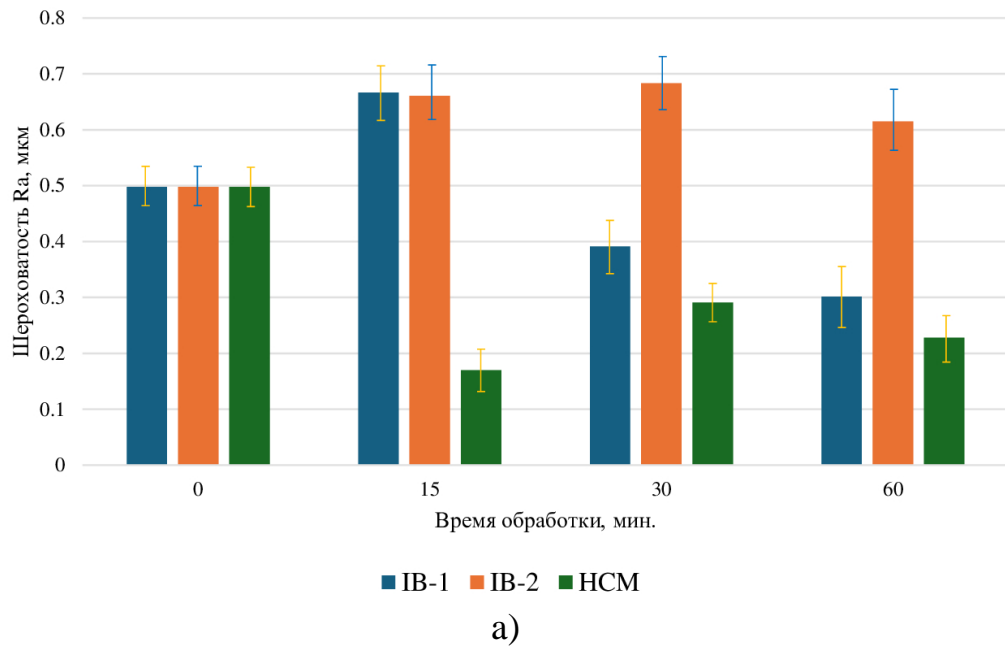
#### **4.2 Влияние режимов (величины напряжения смещения) и времени обработки методом НСМ на шероховатость поверхности субстрата**

Измерение шероховатости поверхности образцов проводились при помощи системы для регистрации топографии поверхности Dektak XT (Bruker,

США). Данное оборудование позволяет проводить измерения электромеханическим способом при перемещении стилуса с алмазным наконечником по поверхности образца. Стилус перемещается с помощью высокоточного подъемника в соответствии с заданной длиной и скоростью сканирования, а также силой давления стилуса. Стилус соединен с ядром линейно-регулируемого дифференциального трансформатора.

Были проведены сравнения параметров шероховатости  $R_z$  и  $R_a$  образцов, обработанных с применением технологий НСМ-2 (напряжение смещения -1200 В) и ИВ (рис. 4.2). С целью изучения влияния времени обработки на параметры шероховатости был изготовлен ряд серий образцов, обрабатываемых в течение 15, 30 и 60 минут. Исследовалось также влияния схемы метода ИВ (использование одного или двух испарителей) на шероховатость получаемой поверхности. Полученные данные показывают, что применение метода НСМ позволяет существенно снизить показатель шероховатости поверхности образцов  $R_a$  (характеризует общую гладкость поверхности) при том, что использование метода ИВ приводит к увеличению данного параметра шероховатости поверхности. Применение ИВ с двумя задействованными катодными системами ухудшает шероховатость поверхности значительно больше по сравнению с применением одного испарителя.

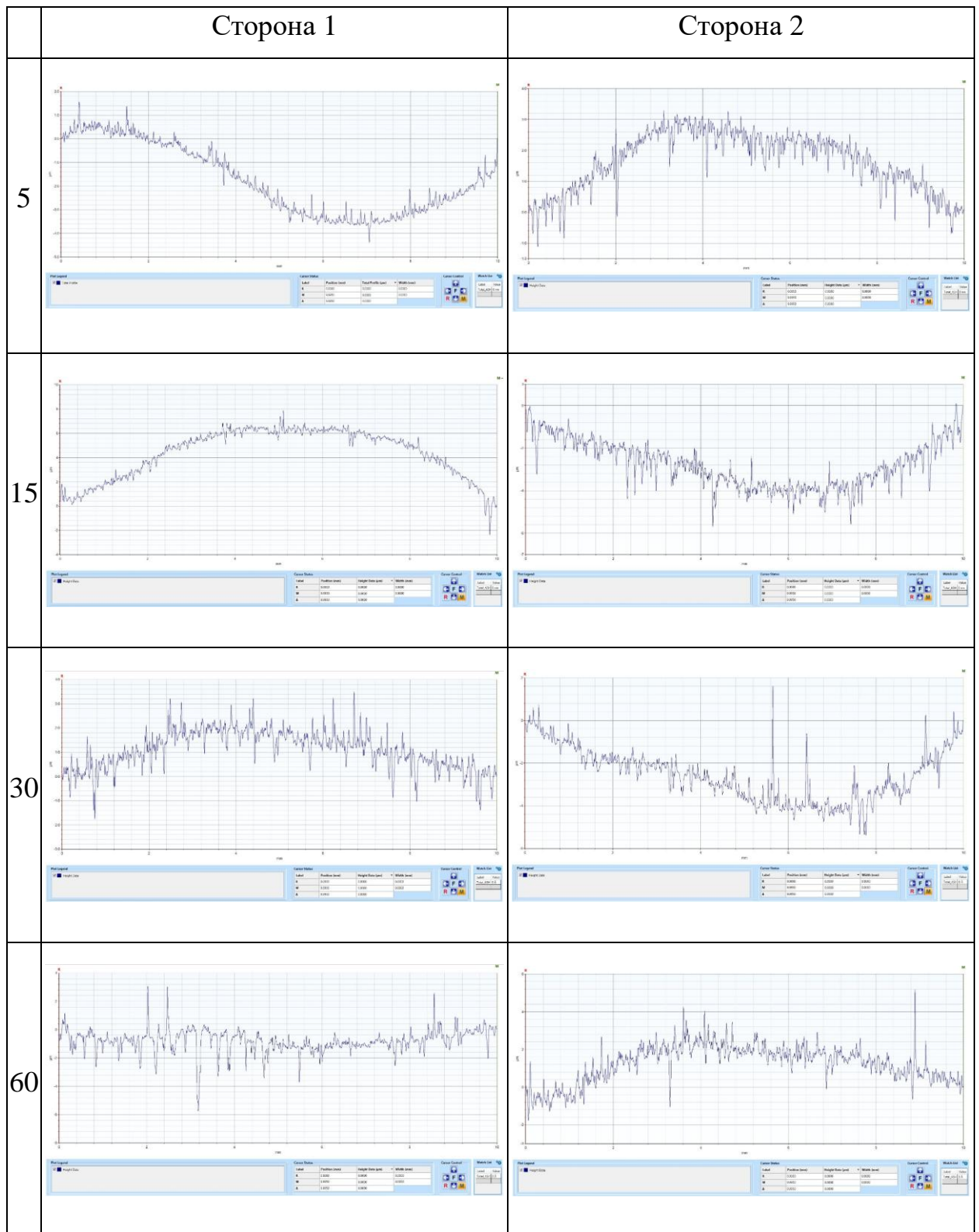
С точки зрения параметра  $R_z$  (характеризует максимальную разницу высот между пиками и впадинами поверхности, фокусируясь на степени неровности поверхности) применение метода НСМ позволяет снизить неровность поверхности после 15 минут обработки, однако затем  $R_z$  возвращается к прежнему уровню. Применение метода ИВ ведет к заметному повышению  $R_z$ . Таким образом, применение метода НСМ позволяет снизить оба показателя шероховатости,  $R_a$  и  $R_z$ , причем продолжительность обработки более 15 минут нецелесообразна, так как ведет к некоторому повышению данных параметров. Применение метода ИВ ведет к заметному повышению показателей шероховатости.



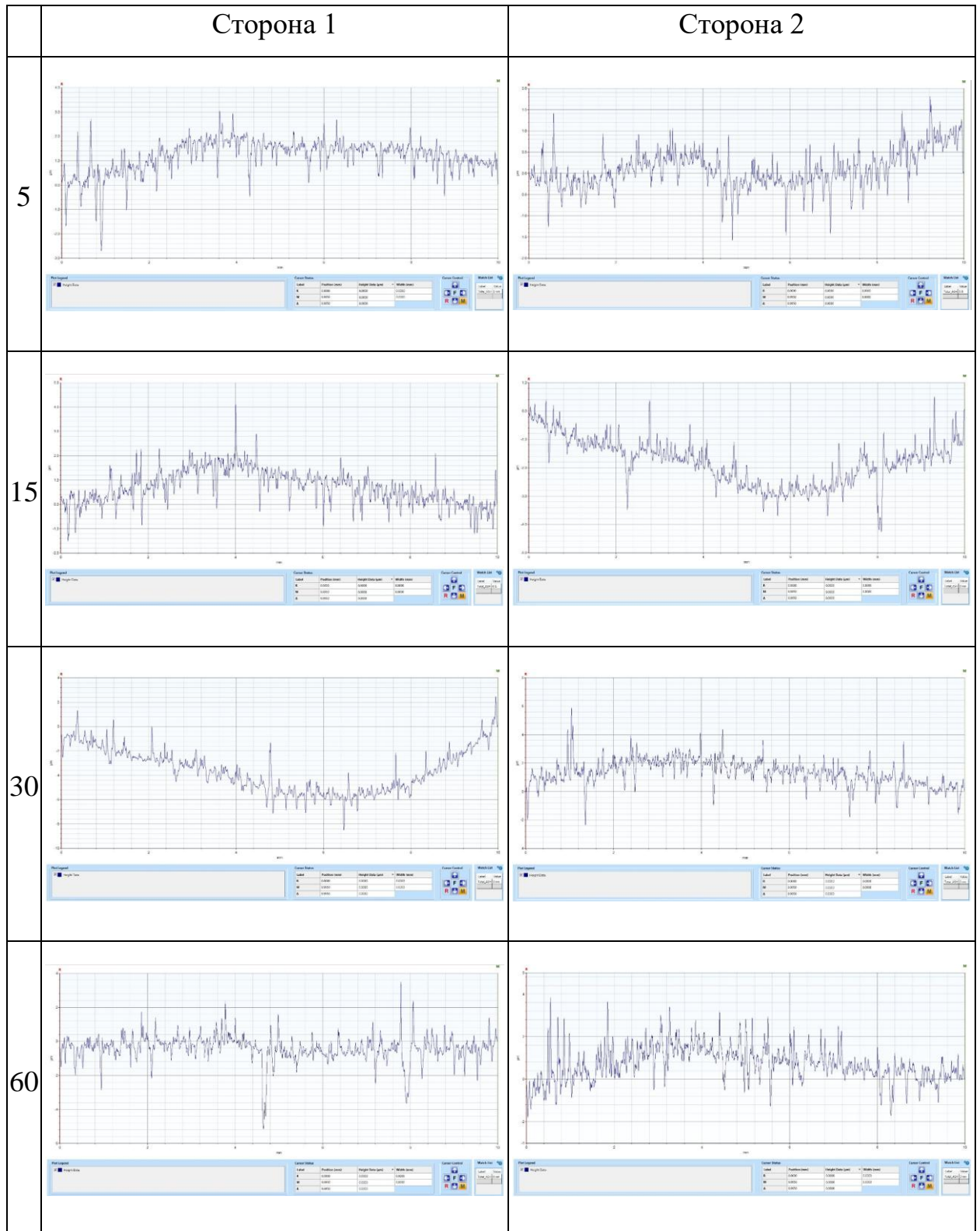
**Рис. 4.2. Влияние метода и продолжительности процесса подготовки поверхности на шероховатость поверхности: а –  $R_a$ ; б –  $R_z$**

Для изучения влияния величины напряжения смещения субстрата на шероховатость поверхности при различном времени воздействия были выбраны образцы из титанового сплава ВТ6 и нержавеющей стали AISI 321. Полученные профилограммы для стороны 1 (лицевая) и стороны 2 (оборотная) образцов представлены на рис. 4.3–4.8. При том, что основное воздействие оказывается на лицевую сторону образца, в связи с вращением образцов

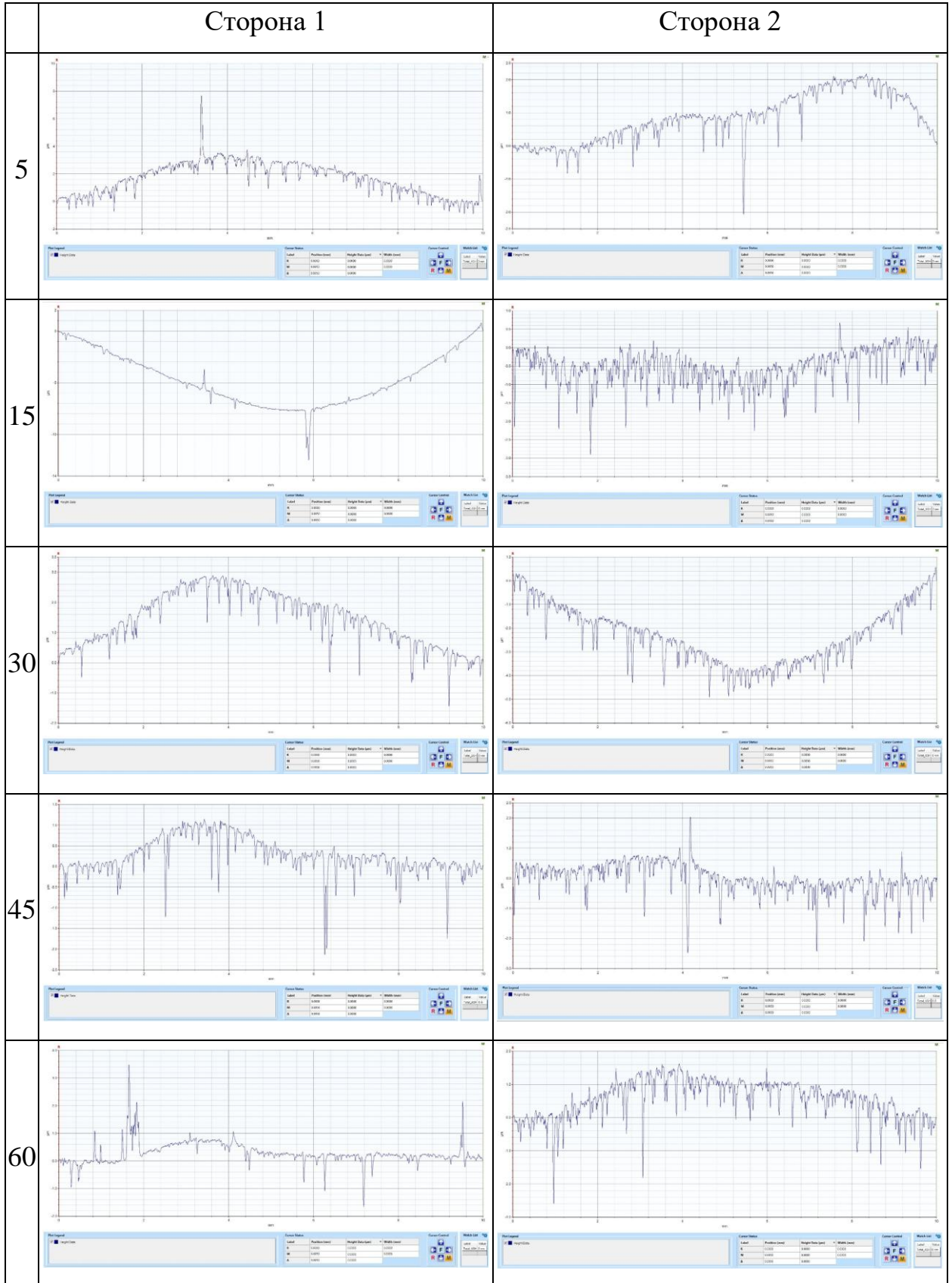
воздействию подвергается также и обратная сторона, поэтому исследовались обе стороны образцов.



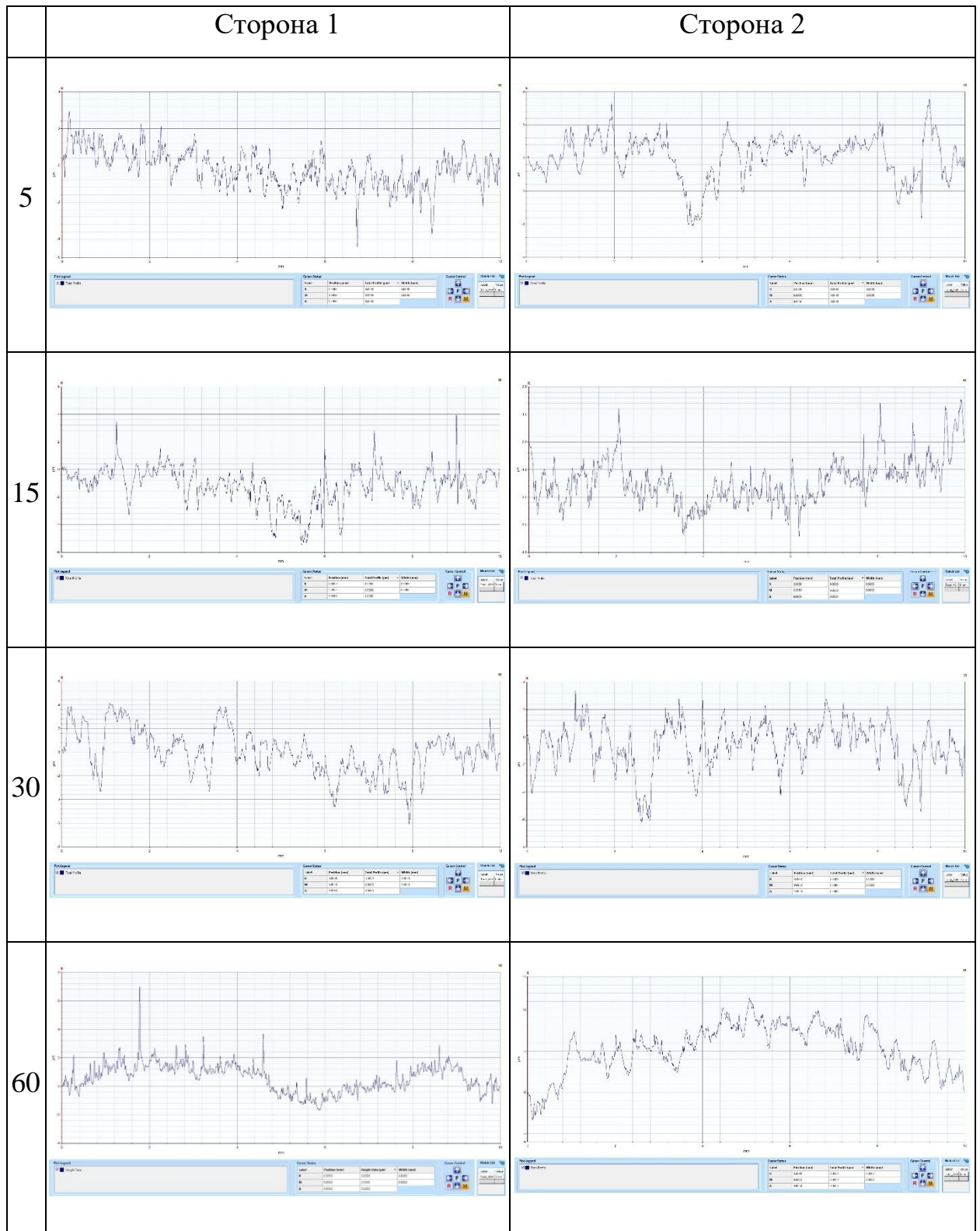
**Рис. 4.3. Профилограмма поверхности образца из титанового сплава ВТ6 после обработки НСМ-1 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**



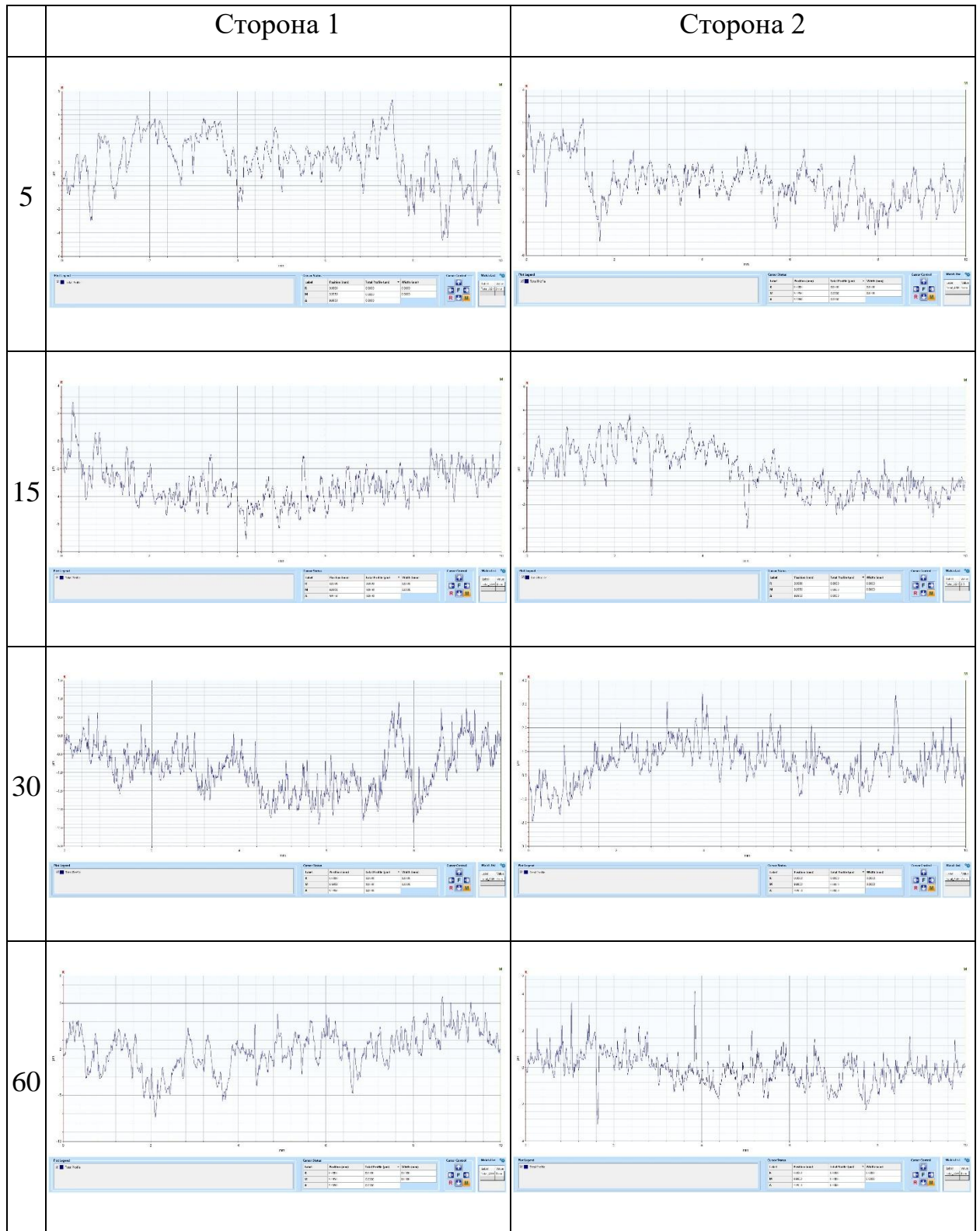
**Рис. 4.4. Профилограмма поверхности образца из титанового сплава ВТ6 после обработки НСМ-2 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**



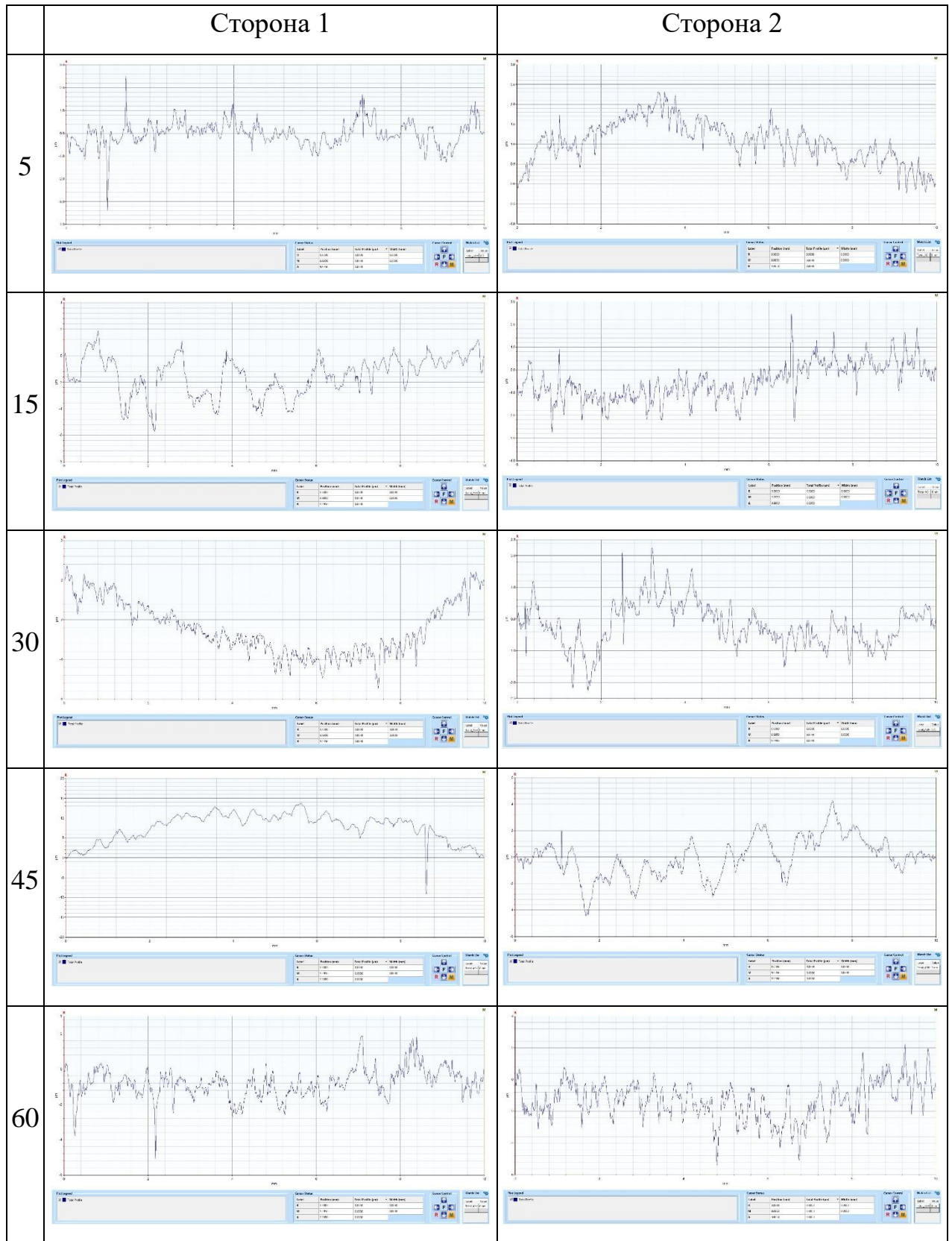
**Рис. 4.5. Профилограмма поверхности образца из титанового сплава ВТ6 после обработки НСМ-3 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**



**Рис. 4.6. Профилограмма поверхности образца из нержавеющей стали AISI 321 после обработки HCM-1 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**

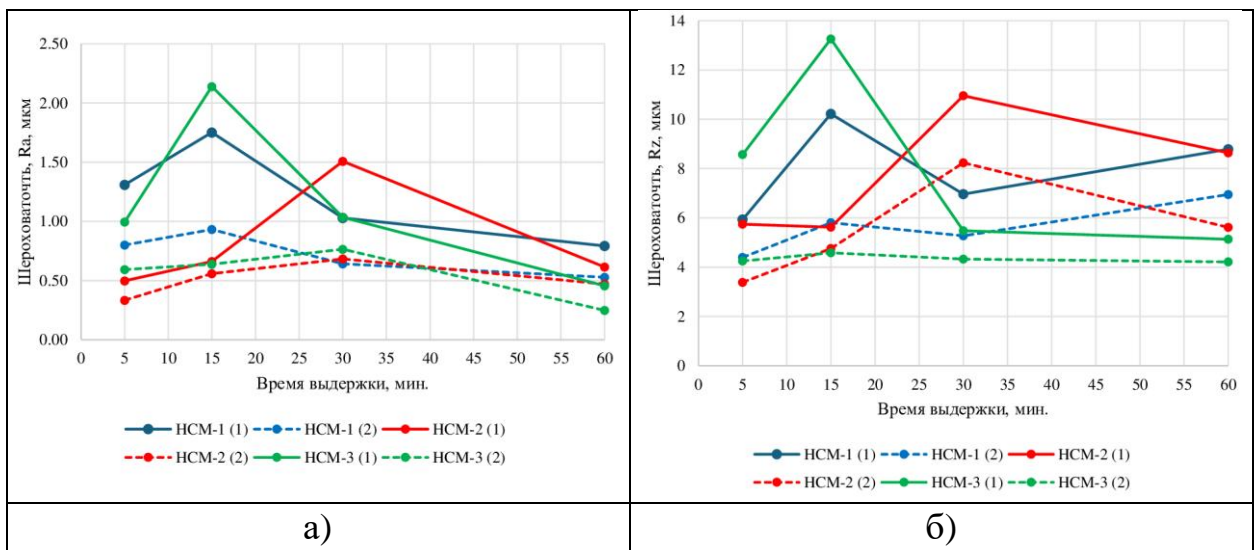


**Рис. 4.7. Профилограмма поверхности образца из нержавеющей стали AISI 321 после обработки HCM-2 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**



**Рис. 4.8. Профилограмма поверхности образца из нержавеющей стали AISI 321 после обработки HCM-3 в зависимости от времени обработки (мин; указано в столбце 1)**

В результате обработки полученных результатов были рассчитаны параметры  $R_z$  и  $R_a$  в зависимости от времени обработки для всех трех режимов НСМ (рис. 4.9). Анализ полученных данных показывает, что применение предварительной обработки поверхности НСМ-2 (напряжение смещения -1200 В) обеспечивает минимальные значения  $R_z$  и  $R_a$  после 5 минут обработки. Увеличение времени обработки до 15, 30 и 60 минут не ведет к дальнейшему снижению шероховатости, соответственно не является целесообразной с точки зрения расхода времени и, в итоге, снижения эффективности процесса. При использовании процессов НСМ-1 и НСМ-3 после 15 минут обработки наблюдается резкое увеличение показателей  $R_z$  и  $R_a$  на лицевой стороне образцов, для процесса НСМ-2 такое увеличение наблюдается после 30 минут обработки. После 60 минут обработки происходит снижение  $R_z$  и  $R_a$  до величин, близких к начальным (необработанная поверхность).



**Рис. 4.9. Шероховатость поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 (а), нержавеющей стали AISI 321 (б) после обработки НСМ с различной величиной напряжения смещения субстрата: 1 – сторона 1; 2 – сторона 2**

### 4.3 Влияние метода подготовки поверхности на коррозионную стойкость образцов в среде солевого раствора

Электрохимические коррозионные исследования ионно-плазменных покрытий на сплаве ВТ6 проводили методом циклической вольтаметрии (скорость развертки потенциала 1 мВ/с) при поляризации электрода  $\pm 800$  мВ с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302 N (Нидерланды) в физиологическом растворе (0,9 масс.% NaCl) в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с графитовым вспомогательным электродом и насыщенным хлорид-серебряным электродом сравнения при 40 °С. Площадь рабочего электрода – 1 см<sup>2</sup>. Все значения потенциалов, измеренные относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения, переведены в шкалу стандартного водородного электрода.

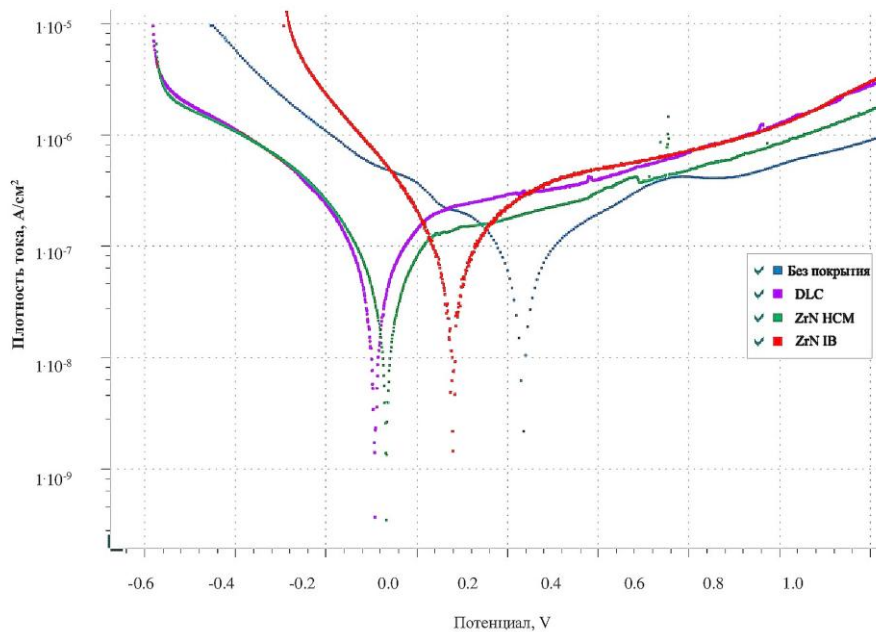
Токи коррозии рассчитывали с использованием функций математического моделирования процесса коррозии в программе Nova 2.0 по методу поляризационного сопротивления на основе экспериментальных данных при малых поляризациях ( $\eta = \pm 20$  мВ):

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = R_0 i \quad (4.1)$$

где  $R_0 = \frac{RT}{i_0 n F}$  – сопротивление переносу заряда, Ом.

Потенциодинамические поляризационные кривые исследуемых покрытий ZrN HCM, ZrN IB и DLC на поверхности сплава ВТ6 в физиологическом растворе (0,9 % NaCl) представлены на рис. 4.10. Ранее было установлено, что покрытия ZrN IB и DLC обеспечивают высокую коррозионную стойкость в растворе Рингера и 0,9 %-ном растворе NaCl. При этом сравнение антикоррозионных свойств покрытий ZrN HCM и DLC, осажденных на субстрат сплава ВТ6, показало, что покрытие ZrN обеспечивает лучшую защиту от коррозии в физиологическом растворе.

На полученном графике, на анодной ветви поляризационной кривой покрытия DLC после области активного растворения  $+0,25...+0,55$  В наблюдается локальный минимум анодной плотности тока при  $+0,65$  В. Причиной такого поведения является формирование оксидного слоя на поверхности DLC покрытия и последующим самопассивированием титановой основы, как это наблюдалось в работе с коррозией образцов из ВТ6 с DLC покрытием.



**Рис. 4.10. Совмещение потенциодинамических кривых исследуемых ZrN IB, ZrN HCM и DLC покрытий на поверхности сплава ВТ6 в 0,9 %-ном растворе NaCl при 40 °C ( $V_p = 10$  мВ/с) в сравнении с субстратом без покрытия**

Таким образом, осаждение на поверхности образцов из сплава ВТ6 покрытий ZrN IB, ZrN HCM и DLC позволяет затормозить коррозионное растворение основы на 30–40 % в сравнении с непокрытым образцом из сплава ВТ6. Применение метода HCM позволяет повысить коррозионную стойкость нитридного покрытия ZrN до уровня покрытия DLC.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. После обработки в течение 30 минут твердость образцов как из титанового сплава, так и из нержавеющей стали повышается на 10–40 единиц HV, а затем снижается до уровня, примерно соответствующему начальному уровню твердости. Изменение твердости в данном случае можно связать с возможным эффектом азотирования, однако данный процесс требует дополнительного исследования.

2. Применение метода НСМ позволяет снизить оба показателя шероховатости, Ra и Rz, причем продолжительность обработки более 15 минут нецелесообразна, так как ведет к некоторому повышению данных параметров. Применение метода ИВ ведет к заметному повышению показателей шероховатости.

3. Применение предварительной обработки поверхности НСМ-2 (напряжение смещения -1200 В) обеспечивает минимальные значения Rz и Ra после 5 минут обработки. Увеличение времени обработки не ведет к дальнейшему снижению шероховатости, соответственно не является целесообразной, с точки зрения расхода времени и, в итоге, снижения эффективности процесса.

4. Применение метода НСМ позволяет заметно повысить коррозионную стойкость образцов из титанового сплава с нитридным покрытием ZrN, доведя этот показатель до уровня образца с покрытием DLC.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития машиностроительной отрасли и обеспечивающие повышение функциональных свойств изделий из различных материалов (твердого сплава, титанового и алюминиевого сплавов, нержавеющей стали) посредством применения усовершенствованной технологии подготовки (очистки и термоактивации) их поверхности в плазме тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода с последующим осаждением вакуумно-плазменных покрытий.

1. Выполненные аналитические и экспериментальные исследования различных процессов подготовки поверхности субстратов позволили выявить ряд эффектов, наблюдающихся при обработке по усовершенствованной технологии с использованием плазмы тлеющего разряда с эффектом полого катода. В сравнении с традиционной обработкой в плазме вакуумно-дугового разряда установлены более высокая равномерность нагрева образцов по всему объему вакуумной камеры (амплитуды температур 125...140 °С и 50...60 °С соответственно), отсутствие растравливания поверхности субстратов, а также увеличение на 20...35 % прочности интерфейса (адгезионной прочности) между субстратом и осаждаемым в последующем вакуумно-плазменным покрытием.

2. На основе проведенного комплексного изучения состояния поверхностного слоя субстратов из твердого сплава установлено, что в процессе подготовки поверхности с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда наблюдается микровыкрашивание поверхностного слоя образцов и вытравливание кобальтовой связки с последующим формированием в структуре осажденного вакуумно-плазменного покрытия насыщенного кобальтом субслоя, снижающего функциональные свойства покрытия. При подготовке поверхности с использованием

усовершенствованной технологии, микровыкрашиваний поверхностного слоя субстратов и вытравливание кобальта не наблюдается.

3. Установленные взаимосвязи между параметрами процесса очистки и термоактивации плазмой тлеющего разряда и свойствами вакуумно-плазменных покрытий, осажденных на субстраты из различных материалов, позволили выявить ключевое влияние на адгезионную прочность и износостойкость покрытий теплопроводности субстрата, определяющей выбор рационального напряжения смещения в процессе обработки, которое для образцов из твердого сплава, титанового, алюминиевого сплавов и нержавеющей стали составило -1100 В, -1040 В, -1126 В и -1212 В соответственно.

4. Проведенный комплекс лабораторных стойкостных испытаний в МГТУ «СТАНКИН» и производственных испытаний на базе компании Jiangsu Tiangong Cemented Carbide Technology Co. Ltd. твердосплавных пластин с вакуумно-плазменными покрытиями (Zr,Hf,Al)N и (Ti,Al,Cr)N, осажденными в соответствии с усовершенствованной технологией подготовки поверхности в плазме тлеющего разряда, показал увеличение их износостойкости на 20–50 % при различных условиях механической обработки – точении конструкционной стали, фрезеровании титанового и жаропрочного никелевого сплава – по сравнению с твердосплавными пластинами, прошедшими традиционную обработку в плазме вакуумно-дугового разряда.

5. Выполненные в условиях трения скольжения сравнительные трибологические испытания образцов субстратов из различных материалов (титановый и алюминиевый сплавы, нержавеющая сталь) с вакуумно-плазменными покрытиями Ti-TiN, осажденными в соответствии с усовершенствованной технологией подготовки поверхности в плазме тлеющего разряда, показали увеличение износостойкости на 30–50 % относительно образцов, прошедших традиционную обработку в плазме вакуумно-дугового разряда.

6. Посредством проведенных испытаний на коррозионную стойкость образцов из титанового сплава с вакуумно-плазменными покрытиями ZrN, осажденными в соответствии с усовершенствованной технологией подготовки поверхности в плазме тлеющего разряда, установлено снижение скорости коррозии на 30–40 % относительно образцов, прошедших традиционную обработку в плазме вакуумно-дугового разряда, что связано с меньшей шероховатостью поверхности и более высокой адгезионной прочностью сформированных покрытий, сдерживающих начало коррозионных процессов.

7. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ФГАОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН» при подготовке магистров по направлениям 15.04.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» и 20.04.01 «Техносферная безопасность» в рамках преподавания дисциплины «Инновационные технологии машиностроительного производства».

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Галль, Н.Р. Адсорбция, десорбция, контактная и термическая трансформация молекул С60 на поверхности Та (100) / Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 11. – С. 1325–1330.
2. Мармер, Э.Н. Высокотемпературные вакуумные технологии и электропечи для термообработки и спекания / Э.Н. Мармер // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 4(72). – С. 32–70.
3. Дэшман, С. Научные основы вакуумной техники / С. Дэшман. – М.: Мир, 1964.
4. Лозован, А.А. Ионно-плазменное модифицирование поверхностей изделий сложной формы / А.А. Лозован // 5-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом»; 6-9 октября 2003 г., Минск, Беларусь. – 2003. – С. 62–64.
5. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма : [отв. ред. В.И. Сергиенко] : Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
6. Buchwalder, A. Pre- and post-surface treatments using electron beam technology for load-related application of thermochemical and PVD hard coatings on soft substrate materials / A. Buchwalder, R. Zenker // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 375. – P. 920–932.
7. Шиллер, З. Электронно-лучевая технология / З. Шиллер, У. Гайзиг, З. Панцер; Пер. с нем. В.П. Цишевского. – М.: Энергия, 1980. – 528 с.
8. Артамонов, Б.А. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов / Б.А. Артамонов, Ю.С. Волков и др. – М.: Высшая школа, 1983.
9. Зуев, И.В. Обработка материалов концентрированными потоками энергии / И.В. Зуев. – М.: Издательство МЭИ, 1998. – 162 с.

10. Дампилон, Б.В. Особенности структурообразования модифицированных зон в покрытии из хромованадиевого чугуна, полученных многоточечной импульсной электронно-лучевой обработкой / Б.В. Дампилон, В.Г. Дураков, А.И. Зиганшин, А.М. Толстокулаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7–2. – С. 216–220.

11. Иванов, И.В. Влияние удельной поверхностной энергии электронного пучка на толщину закаленного слоя при вневакуумной электронно-лучевой обработке титанового сплава ОТ4 / И.В. Иванов, Е.А. Руденя // Актуальные проблемы в машиностроении. – 2018. – Т. 5, № 3–4. – С. 106–112.

12. Полетика, И.М. Использование электронно-лучевой обработки для создания упрочняющих покрытий / И.М. Полетика, Т.А. Крылова, С.А. Макаров // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 2. – С. 94–98.

13. Guo, X. Controllable preparation of micro-textures on WC/Co substrate surface by an integrated laser-dry etching process for improving PVD coatings adhesion / X. Guo, F. Liu, K. Zhang, C. Wang, Z. Piao, L. Sun // Applied Surface Science. – 2020. – V. 534. – Art. No 147580.

14. Tillmann, W. Influence of etching-pretreatment on nano-grained WC-Co surfaces and properties of PVD/HVOF duplex coatings / W. Tillmann, L. Hagen, D. Stangier, M. Krabiell, M. Elbers // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V. 374. – P. 32–43.

15. Gassner, M. Influence of Ar ion etching on the surface topography of cemented carbide cutting inserts / M. Gassner, N. Schalk, B. Sartory, M. Pohler, C. Czettel, C. Mitterer // The International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – V. 69. – P. 234–239.

16. Yang, J. Grinding effects on surface integrity and mechanical strength of WC-Co cemented carbides / J. Yang, M. Odén, M.P. Johansson-Jöesaar, L. Llanes // Procedia CIRP. – 2014. – V. 13. – P. 257–263.

17. Yang, J. Mechanical strength of ground WC-Co cemented carbides after coating deposition / J. Yang, M. Odén, M.P. Johansson-Jösaar, J. Esteve, L. Llanes // *Materials Science and Engineering A*. – 2017. – V. 689. – P. 72–77.
18. Лучкин, А.Г. Очистка поверхности подложек для нанесения покрытий вакуумно-плазменными методами / А.Г. Лучкин, Г.С. Лучкин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15, № 15. – С. 208–210.
19. Плешивцев, Н.В. Физика воздействия ионных пучков на материалы / Н.В. Плешивцев, А.И. Бажин. – М.: Вузовская книга, 1998.
20. Плешивцев, Н.В. Катодное распыление / Н.В. Плешивцев. – М.: Атомиздат, 1968.
21. Моргулис, Н.Д. Катодное распыление / Н.Д. Моргулис // *Успехи физических наук*. – 1946. – Т. 28, № 2–3. – С. 202–224.
22. Юрасова, В.Е. Взаимодействие ионов с поверхностью : Избр. тр. / В.Е. Юрасова; [Сост. И.Ф. Уразгильдин]. – М., 1999. – 639 с.
23. Томпсон, М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / М. Томпсон; Пер. с англ. – М. Изд-во Мир, 1971. – 368 с.
24. Габович, М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов / М.Д. Габович. – М.: Атомиздат, 1972. – 304 с.
25. Морозов, А.И. Ионные инжекторы и плазменные ускорители / А.И. Морозов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
26. Ерофеев, Е.С. Холловский ускоритель плазмы с слоем / Е.С. Ерофеев, Л.В. Лесков // *Физика и применение плазменных ускорителей*. – Минск: Наука и техника, 1974. – С. 18–47.
27. Гришин, С.Д. Плазменные ускорители / С.Д. Гришин, Л.В. Лесков, Н.П. Козлов. – М.: Машиностроение, 1983. – 226 с.
28. Kaufman, H.R. Focused ion beam designs for sputter deposition / H.R. Kaufman, J.M.E. Harper, J.J. Cuomo // *Journal of Vacuum Science Technology*. – 1979. – V. 16(3). – P. 899–905.

29. Гончаров, Л.А. Электронные и ионные пучки / Л.А. Гончаров, В.Г. Григорьян // Прикладная физика. – 2007. – № 5. – С. 67–70.
30. Габович, М.Б. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей / М.Б. Габович, Н.В. Плешивцев, Н.Н. Семашко. – М.: Энергоиздат, 1986.
31. Райзер, Ю.П. Высокочастотный емкостный разряд: физика, техника, приложения / Ю.П. Райзер, М.Н. Шнейдер, Н.А. Яценко. – М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та; Наука, Физматлит, 1995. – 320 с.
32. Данилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Б.С. Данилин, В.Ю. Киреев. – М.: Энергоиздат, 1987. – 264 с.
33. Ивановский, Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г.Ф. Ивановский, В.И. Петров. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
34. Степановский, А.С. Ионная обработка материалов / А.С. Степановский // Машиностроение: наука и техника. – 2013. – Выпуск 14.
35. Абдуллин, И.Ш. Использование высокочастотной плазмы пониженного давления для получения изотропных свойств металла / И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин. // Вестник КГТУ. – 2010. – № 11. – С. 625–627.
36. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; Пер. с англ. – М.: Наука, 1978.
37. Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил; Пер. с англ. – М.: Мир, 1990.
38. Павлов, П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000.
39. Майссел, Л. Технология тонких пленок : справочник / Л. Майссел, Р. Глэнг; Пер. с англ., под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – М.: Советское радио, 1977. – 652 с.
40. Забродин, И.Г. Ионно-пучковые методики прецизионной обработки оптических поверхностей / И.Г. Забродин, М.В. Зорина,

И.А. Каськов, И.В. Малышев, М.С. Михайленко, А.Е. Пестов, Н.Н. Салащенко, А.К. Чернышев, Н.И. Чхало // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, № 11. – С. 1922–1930.

41. Pemmasani, S.P. Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings / S.P. Pemmasani, K. Valleti, R.C. Gundakaram, K.V. Rajulapati, R. Mantripragada, S. Koppoju, S.V. Joshi // Applied Surface Science. – 2014. – V. 313. – P. 936–946.

42. Barshilia, H.C. Ar + H<sub>2</sub> plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates / H.C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan, G. Srinivas // Vacuum. – 2012. – V. 86(8). – P. 1165–1173.

43. Ильин, А.А. Очистка и активация поверхности изделий из конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров, В.В. Зеленков, С.Б. Иванчук, И.В. Соколов // Технология легких сплавов. – 2009. – № 2. – С. 111–117.

44. Иешкин, А.Е. Температурные зависимости коэффициента распыления при облучении газовыми кластерными ионами. Численное моделирование / А.Е. Иешкин, А.Д. Завильгельский, М.Е. Беляев, А.В. Назаров // ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2022. – № 4. – С. 30–34.

45. Пугина, Е.В. Влияние температуры на распыление поверхностных металлических кластеров / Е.В. Пугина, Г.В. Корнич, Г. Бетц // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 552–556.

46. Lieberman, M.A. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing / M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg. – John Wiley & Sons, 2005.

47. Проблемы прикладной физики. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Выпуск II: Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности / Под ред. Р. Бериша; Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

48. Берлин, Е. Мир материалов и технологий. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е. Берлин, С. Двинин, Л. Сейдман. – М.: Техносфера, 2007. – 172 с.
49. Гребенюк, В.Ф. Ионно-плазменная технология упрочнения деформирующего инструмента / В.Ф. Гребенюк, В.И. Рудаков // Вестник ОГУ. – 2003. – № 05. – С. 137–140.
50. Breidenstein, B. Significance of residual stress in PVD-coated carbide cutting tools / B. Breidenstein, B. Denkena // CIRP Annals. – 2013. – V. 62. – P. 67–70.
51. Denkena, B. Residual stress gradients in PVD-coated carbide cutting tools / B. Denkena, B. Breidenstein // Materials Science Forum. – 2006. – V. 524–525. – P. 607–612.
52. Bunshah, R.F. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology, and Applications. – William Andrew, 1994.
53. Lattemann, M. Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel / M. Lattemann, A.P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Persson, U. Helmersson // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 6495–6499.
54. Талипов, Н.Х. Влияние режимов ионно-лучевого травления на процесс радиационного нагрева  $Cd_xHg_{1-x}Te$  / Н.Х. Талипов, А.В. Войцеховский // Прикладная физика. – 2018. – № 4. – С. 61–66.
55. Li, S.P. Microstructure, mechanical properties and tribological performance of TiSiN-WS<sub>2</sub> hard-lubricant coatings / S.P. Li, J.X. Deng, G.Y. Yan, K.D. Zhang, G.D. Zhang // Applied Surface Science. – 2014. – V. 309. – P. 209–217.
56. Bouzakis, K.-D. The effect of substrate pretreatments and HPPMS-deposited adhesive interlayers' materials on the cutting performance of coated cemented carbide inserts / K.-D. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, S. Makrimalakis, M. Pappa, S. Bolz, W. Koelker // CIRP Annals. – 2010. – V. 59. – P. 73–76.

57. Hovsepian, P. CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique / P. Hovsepian, C. Reinhard, A.P. Ehasarian // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 4105–4110.

58. Комаровская, В.М. Оптимизация режимов ионной обработки поверхности неметаллических материалов / В.М. Комаровская, С.А. Иващенко // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2013. – № 3. – С. 23–27.

59. Терешко, И.В. Модификация материалов в тлеющем разряде / И.В. Терешко, В.А. Логвин, В.М. Терешко, С.А. Шептунов // *Вестник Брянского государственного технического университета*. – 2016. – № 3(51). – С. 171–176.

60. Kaufman, H.R. End- Hall Ion Source / H.R. Kaufman, R.S. Robinson, R.I. Seddon // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1987. – V. A5. – P. 2081–2084.

61. Kaufman, H.R. Ion-Assist Applications of Broad-Beam Ion Sources / H.R. Kaufman, J.M.E. Harper // *Proceedings of SPIE*. – 2004. – V. 5527. – P. 50–68.

62. Патент РФ № 2575018. Магнетронная распылительная система с протяженным катодом / В.В. Зеленков, А.Ю. Малинов, М.М. Кривуоручко, А.А. Авдиенко. Опубликовано: 10.02.2016 Бюл. № 4.

63. Терешко, И.В. The Formation of Nanoclusters in Metals by the LowEnergy Ion Irradiation in Glow Discharge Plasma (Образование нанокластеров в металлах под действием низкоэнергетического ионного облучения в плазме тлеющего разряда) / И.В. Терешко, В.В. Абидзина, И.Е. Елкин, А.М. Терешко, В.В. Глущенко, А.А. Руссиян, В.М. Гуров // *Известия вузов. Физика*. – 2006. – № S8. – С. 198–201.

64. Терешко, И.В. Изменение свойств материалов и необходимость автоматизации технологической среды плазменной обработки в тлеющем разряде / И.В. Терешко, В.А. Логвин, В.П. Редько // *Качество. Инновации. Образование*. – 2015. – № 5-2. – С. 403–410.

65. Шеменков, В.М. Влияние обработки тлеющим разрядом на структуру, фазовый состав, твердость и износостойкость быстрорежущей стали Р9 / В.М. Шеменков, М.А. Белая, О.В. Обидина, А.Э. Липский // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2017. – № 4. – С. 535–541.

66. Шеменков, В.М. Влияние обработки тлеющим разрядом на структуру, фазовый состав и износостойкость инструментальных штамповых сталей / В.М. Шеменков, М.А. Белая, А.Л. Шеменкова, О.В. Обидина // *Вестник Белорусско-Российского университета*. – 2018. – № 4(61). – С. 28–37.

67. Metel, A. Products pre-treatment and beam-assisted deposition of magnetron sputtered coatings using a closed cylindrical grid inside a planetary rotation system / A. Metel, M. Volosova, S. Grigoriev, Y. Melnik // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – V. 325. – P. 327–332.

68. Bublikov, Y. Hollow cathode effect in a glow discharge for cleaning and heating substrate surfaces during wear-resistant coating deposition / Y. Bublikov, M. Volosova, A. Vereschaka, F. Milovich, A. Seleznev, I. Shmakov, S. Grigoriev // *Journal of Materials Research and Technology*. (*В печати.*)

69. Абдуллин, И.Ш. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И.Ш. Абдуллин [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. – 356 с.

70. Тимошина, Ю.А. Применение ВЧ-плазмы пониженного давления для повышения адгезии синтетических материалов к полимерным связующим и металлическим покрытиям / Ю.А. Тимошина, И.И. Морозова, Ю.В. Харापудько, А.Е. Карноухов, И.И. Каримуллин, Э.Ф. Вознесенский, Н.В. Тихонова // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2021. – № 6(396). – С. 146–152.

71. Sagbiev, I.R. Simulation of Interaction Between RF Plasmas and Roughly Surface / I.R. Sagbiev, O.V. Pankratova, V.S. Zheltukhin // *Proc. of 61st Annual Gaseous Electronics Conference*. Oct. 13–17, 2008; Dallas, Texas, USA. – Abstract: MWP1.00032.

72. Патент РФ № 2171555. Высокочастотный газоразрядный источник ионов высокой плотности с низкоимпедансной антенной / Е.В. Берлин. Опубликовано: 27.07.2001.

73. Гонтарев, Г.Г. Обзоры по электронной технике. Сер. 1. Электроника СВЧ. Вып. 10: Микроволновое технологическое оборудование и приборы / Г.Г. Гонтарев, Б.Н. Глазырин, Г.В. Лысов [и др.]. – М., 1992. – 76 с.

74. Орликовский, А.А. Плазменные процессы в микро- и нанoeлектронике. Часть 2. Плазмохимические реакторы нового поколения и их применение в технологии микроэлектроники / А.А. Орликовский // Микроэлектроника. – 1999. – Т. 28, № 6. – С. 415–426.

75. Бордусов, С.В. СВЧ-плазменные процессы в микроэлектронной технологии / С.В. Бордусов // Электронная обработка материалов. – 2001. – № 3. – С. 72–78.

76. Schönjahn, C. Shortlisted substrate ion etching in combined steered cathodic arc–ubm deposition system: Effects on interface architecture, adhesion, and tool performance / C. Schönjahn, D.B. Lewis, W.-D. Münz, I. Petrov // Surface Engineering. – 2000. – V. 16(2). – P. 176–180.

77. Panjan, P. Surface Topography of PVD Hard Coatings / P. Panjan, A. Drnovšek, N. Mahne, M. Čekada, M. Panjan // Coatings. – 2021. – V. 11. – Art. No 1387.

78. Ehiasarian, A.P. Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion / A.P. Ehiasarian, J.G. Wen, I. Petrov // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – Art. No 054301.

79. Hovsepian, P.E. Six strategies to produce application tailored nanoscale multilayer structured PVD coatings by conventional and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) / P.E. Hovsepian, A.P. Ehiasarian // Thin Solid Films. – 2019. – V. 688. – Art. No 137409.

80. Ehiasarian, A.P. High power pulsed magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films / A.P. Ehiasarian, W.D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, I. Petrov // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 163–164. – P. 267–272.
81. Panjan, P. Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques / P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan // *Coatings*. – 2020. – V. 10. – Art. No 447.
82. Кобайн, Дж. Вакуумные дуги. Введение в физику вакуумной дуги / Кобайн Дж. – М.: Мир, 1982. – С.19–39.
83. Аксёнов, И.И. Потoki частиц и массоперенос в вакуумной дуге: Обзор / И.И. Аксёнов, В.М. Хороших. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. – 57 с.
84. Хороших В.М. Стационарный дуговой разряд низкого давления в системах плазменной обработки поверхностей: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – 313 с.
85. Voxman, R. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control / R. Voxman, S. Goldsmith // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – V. 52(1). – P. 39–50.
86. Каблов, Е.Н. Ионное травление и модифицирование поверхности ответственных деталей машин в вакуумно-дуговой плазме / Е.Н. Каблов, С.А. Мубояджян // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. – 2011. – № S2. – С. 149–162.
87. Betiuk, M. Influence of ion etching in low pressure arc discharge in plasma on duplex coat adhesion produced by gas nitriding and PA-PVD-Arc processes / M. Betiuk, J. Michalski, K. Burdyński, P. Wach, A. Nakonieczny // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2009. – V. 24(7–8). – P. 859–862.
88. Лисенков, А.А. Вакуумные дуговые источники плазмы / А.А. Лисенков, Н.З. Ветров. – СПб.: Санкт-Петербургское отделение «Энергоатомиздат», 2000. – 62 с.
89. US Patent No. 5,503,725. Vacuum-arc devices and coatings / A.A. Andreev, L.P. Sablev, V.M. Shulaev, S.N. Grigor'ev. Published: 2 April, 1996.

90. Патент РФ № 2312932. Устройство вакуумно-плазменной обработки изделий / В.М. Шулаев, Л.П. Саблев, А.А. Андреев. Опубликовано: 27.12.2004.

91. Зеленков, В.В. Опыт применения дуговых испарителей при вакуумной ионно-плазменной обработке / В.В. Зеленков, С.Б. Иванчук // Сборник трудов 11-ой Всероссийской с международным участием НТ конференции «Быстро-закаленные материалы и покрытия»; 27–28 ноября 2012 г. – 2012. – С. 178–182.

92. Плихунов, В.В. Технологические особенности применения дуговых испарителей в серийных установках при вакуумной ионно-плазменной обработке / В.В. Плихунов, В.В. Зеленков, Л.М. Петров, С.Б. Иванчук, Г.Е. Чуприкова // Авиационная промышленность. – 2010. – № 4. – С. 56–60.

93. Патент РФ № 2098512. Вакуумно-дуговое устройство / И.С. Абрамов, Ю.А. Быстров, А.А. Лисенков. Опубликовано: 10.12.1997.

94. Патент РФ № 2482217. Вакуумно-дуговой источник плазмы / В.В. Зеленков, Л.М. Петров, В.В. Плихунов. Опубликовано: 20.05.2013. Бюл. № 14.

95. Anders, A. Cathodic Arcs / A. Anders. – New York, NY, USA: Springer Science Business Media, LLC, 2008.

96. Anders, A. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review / A. Anders // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 120–121. – P. 319–330.

97. Аксёнов, Д.С. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы / Д.С. Аксёнов, И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 6. – С. 106–115.

98. Аксенов, И.И. Транспортировка плазменных потоков в криволинейной плазмооптической системе / И.И. Аксенов, В.А. Белоус, В.Г. Падалка, В.М. Хороших // Физика плазмы. – 1978. – № 4(6). – С. 758–763.

99. Аксенов, И.И. Исследование движения плазменного потока в криволинейной плазмооптической системе / И.И. Аксенов, В.Г. Падалка, Н.С. Останов и др. // Физика плазмы. – 1980. – № 2. – С. 312–317.

100. US Patent No. 5,433,836. Arc source macroparticle filter / P. J. Martin, R.P. Netterfeld, T.J. Kinder. Published: 01.10.1992.

101. Осипов, В.А. Установка для нанесения покрытий осаждением ионов, извлекаемых из плазмы вакуумной дуги / П.П. Саблев, Р.И. Ступак и др. // Приборы и техника эксперимента. – 1978. – № 6. – С. 173–175.

102. US Patent No. 4,452,686. Arc plasma generator and a plasma arc apparatus for treading the surface work – specimen, incorporating the same arc plasma generator / I.I. Axenov, W. A. Belous, W.G. Padalca. Published: 22.03.1982.

103. Grigoriev, S. Specific features of the structure and properties of arc-PVD coatings depending on the spatial arrangement of the sample in the chamber / S. Grigoriev, A. Vereschaka, V. Zelenkov, N. Sitnikov, J. Bublikov, F. Milovich, N. Andreev, E. Mustafaev // Vacuum. – 2022. – V. 200. – Art. No 111047.

104. Panjan, M. Influence of substrate rotation and target arrangement on the periodicity and uniformity of layered coatings / M. Panjan // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 235. – P. 32–44.

105. А.с. СССР № 1184291 Устройство электродугового нанесения металлических покрытий в вакууме / В.Н. Луценко, В.Г. Падалка, Л.П. Саблев, Р.И. Ступак. Опубликовано: 25.07.1995.

106. US Patent No. 5,451,308. Electric arc metal evaporator / L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev. Published: 28.04.1992.

107. Патент РФ № 2187218. Источник ионов (варианты) / В.В. Алексеев, В.В. Зеленков, М.М. Криворучко, Д.Э. Ким. Опубликовано: 10.08.2002.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения****АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"РЕЗЬБОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"**

111123, Москва, ш. Энтузиастов, д.56, стр. 25, эт.3, пом. 341  
Тел.(495) 672 3007, 672 3009, 672 3010



<http://www.reztec.ru>, [www.rezbatools.ru](http://www.rezbatools.ru)  
e-mail: [info@reztec.ru](mailto:info@reztec.ru), [contacts@rezbatools.ru](mailto:contacts@rezbatools.ru)

№ 2/34 от 07.10.2025 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
АО «Резьбовые технологии»  
Толмачев Е.А.

**А К Т**

**внедрения результатов диссертационной работы Шмакова И.М.  
« ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОТВЕТСТВЕННЫХ  
ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ  
УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ИХ  
ПОВЕРХНОСТИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ » на  
соискание ученой степени кандидата технических наук**

Настоящим подтверждаем, что предложенная Шмаковым И.М. усовершенствованная технология подготовки (очистки и термоактивации) поверхности субстратов с использованием плазмы тлеющего разряда с реализацией эффекта полого катода с удержанием плазмы прикатодным потенциалом и последующим осаждением вакуумно-плазменных покрытий обладает актуальностью, представляет практический интерес и была использованы для осаждения покрытий для твердосплавного режущего инструмента, изготавливаемого АО «Резьбовые Технологии». Внедрение указанной разработки позволило повысить производительность обработки резьб на деталях из труднообрабатываемых сталей в среднем на 25-30%.

Главный инженер  
АО «Резьбовые Технологии»

Л.И. Каменецкий