

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. А. А. Тулина<sup>а</sup>, \*, А. Ю. Назаров<sup>а</sup>, Е. А. Корзникова<sup>а</sup>, К. Н. Рамазанов<sup>а</sup>,  
М. С. Сыртанов<sup>а</sup>, Р. К. Нафиков<sup>а</sup>, В. Р. Мухамадеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский университет науки и технологий  
ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия

\*e-mail: angelatool@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 19.01.2023 г.

В статье описано исследование свойств покрытия на основе оксида алюминия, полученного на установке вакуумно-дугового осаждения. Покрытия наносились с использованием четырех различных режимов с целью установить взаимосвязь между режимом и свойствами получаемого покрытия. Проанализированы такие характеристики, как фазовый состав, толщина покрытия, микротвердость. Полученные покрытия обладают рядом выгодных с точки зрения трибологического применения свойств – повышенной износостойкостью, микротвердостью.

*Ключевые слова:* оксид алюминия, фазовое превращение, покрытие, вакуумно-дуговое осаждение, повышение износостойкости, поверхностное упрочнение

DOI: 10.31857/S0044185624020112, EDN: NQIKKJ

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные слои многих ответственных частей конструкций подвергаются различным разрушающим воздействиям. Среди них – абразивно-механический, адгезионный, диффузионный износ, окислительные процессы, воздействие агрессивных сред и высоких температур. Для решения данных проблем существуют различные методы. Среди них – поверхностное упрочнение, такое как термическая обработка, лазерная закалка, а также использование эффективных смазочно-охлаждающих технических сред. Одним из перспективных и самых эффективных методов является нанесение на ответственные части конструкций различных покрытий, обладающих соответствующими свойствами.

На протяжении длительного времени широко используются покрытия на основе таких соединений, как TiN, TiC, TiCN, TiAlN, ZrN, ZrCN, CrN и др. [1, 2]. Их использование в промышленности в качестве покрытий связано с такими свойствами, как высокая твердость и модуль упругости, химическая стабильность, высокое

сопротивление коррозии и износостойкость, а также высокими трибологическими характеристиками. Однако у нитридных покрытий существует ряд проблем, в частности, недостаточная стабильность и подверженность окислительным процессам при высоких температурах. Например, температура полного окисления покрытия на основе TiN составляет около 550°C, для покрытий на основе TiC, TiCN – около 400°C, для CrN – около 700°C [3, 4].

В последнее время возрос интерес к покрытиям на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ввиду их высокой термической и химической стабильности даже при температурах выше 1000°C. Также примечательны такие свойства покрытий на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как высокая твердость, низкая растворимость во многих рабочих материалах [5]. Оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является перспективным материалом для трибологического применения. Для получения кристаллических покрытий на основе соединения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее широко используют химическое (CVD) и физическое (PVD) осаждение из паровой фазы, реакционное электронно-лучевое испарение Al, а также реакционное магнетронное распыление [6]. Наиболее высокие скорости

получения покрытий достигаются электронно-лучевым испарением (1,5–3 мкм/мин).

При физическом осаждении (PVD) материал покрытия переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала [7]. Нанесение покрытий методом PVD проводится при температуре до 450°C, что практически не накладывает ограничения по используемым материалам, на которые наносится покрытие. В частности, метод физического осаждения выгодно использовать при осаждении покрытия на твердый сплав, который может приобретать хрупкость под действием высоких температур, в отличие от метода химического осаждения из газовой фазы (CVD), который требует температур до 1100°C для протекания в процессе необходимых химических реакций [2, 7].

Особенностью оксида алюминия, как материала, является множество его кристаллических модификаций. Из всех его фаз наиболее термодинамически стабильной является  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сообщающая покрытию твердость и повышенную плотность, но также довольно распространена и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сообщающая покрытию вязкость. Варьируя режимами и условиями нанесения, можно получать покрытия с различным фазовым составом. Получение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  затрудняется тем, что для его образования требуются более высокие температуры осаждения [8, 9]. Фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает более низкой поверхностной энергией, поэтому он стабилен при более мелком размере зерна, что приводит к преимущественному росту фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях интенсивного ионного ассистирования, которое способствует увеличению количества центров кристаллизации и уменьшению размера зерен [8, 10]. В работе [10] для получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий использован метод реакционного анодного термического испарения с интенсивным ионным сопровождением. В условиях эксперимента  $\alpha$ -фаза формируется в широком диапазоне энергий ионов 25–200 эВ, увеличение энергии ионов приводит к снижению размера кристаллитов до 10 мкм, росту микроискажений кристаллической решетки до 0,6% и формированию  $\gamma$ -фазы. Твердость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от 25 до 100 эВ от ~10 ГПа до значений, характерных для объемного корунда.

#### МЕТОДИКИ

В настоящей работе покрытия наносились вакуумно-дуговым методом на установке

ННВ6.6-И1. Вакуумно-дуговое осаждение заключается в нанесении покрытий в вакууме, путем конденсации на подложку требуемого материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде в катодном пятне вакуумной дуги [11]. Покрытие наносилось на четыре образца из твердого сплава ВК8 и 4 образца из нержавеющей стали в среде кислорода с интенсивным ионным ассистированием. При нанесении покрытия на первый образец значение напряжения смещения составляло 200 В, на второй – 150 В, на третий – 100 В, на четвертый – 50 В. Время нанесения покрытий – 1 час.

После нанесения покрытий был проведен ряд испытаний. Анализ химического состава покрытия проводили на наклонных шлифах с помощью приставки для энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе модели JSM-6490LV. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов изучались методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S в конфигурации Брэгга–Брентано с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением (длина волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) при 40 кВ и 30 мА. Исследование микротвердости образцов проводили на приборе DuraScan по методу Виккерса. При измерении алмазный наконечник в виде правильной четырехгранной пирамиды вдавливался в исследуемый участок покрытия под действием нагрузки  $P = 0.025 \text{ Н}$  и  $P = 0.05 \text{ Н}$ , приложенной в течении 10 с. Толщина покрытия определялась на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer.A1m.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На рис. 1 показаны рентгенограммы, демонстрирующие фазовый состав получившихся покрытий при различных напряжениях смещения на образцах из твердого сплава ВК8. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что при осаждении алюминия вакуумно-дуговым методом в кислородной среде образуется покрытие с преобладанием  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На образцах не зафиксировано присутствие фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что, скорее всего, связано с недостатком поверхностной энергии для ее образования.

Структура покрытия на снимках растрового электронного микроскопа показана на рис. 2, 3. Полученные покрытия равномерны, сколы не зафиксированы.

Качественный анализ образцов показал (рис. 3, табл. 1), что весовые доли кислорода в

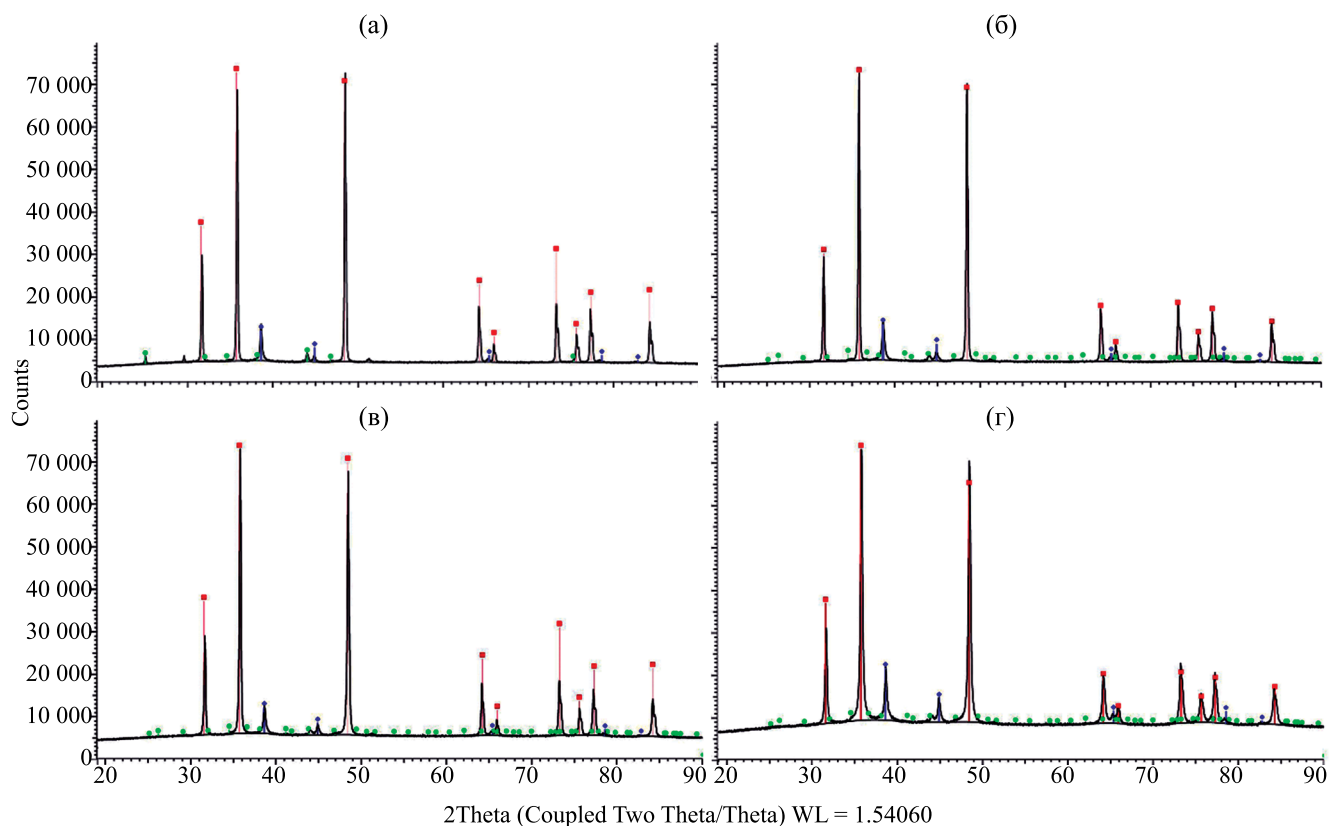


Рис. 1. Рентгенограммы образцов соответственно  $U_{II} = 200$  В (а), 150 В (б), 100 В (в) и 50 В (г), зеленый –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; красный – карбид вольфрама WC, синий – Al.

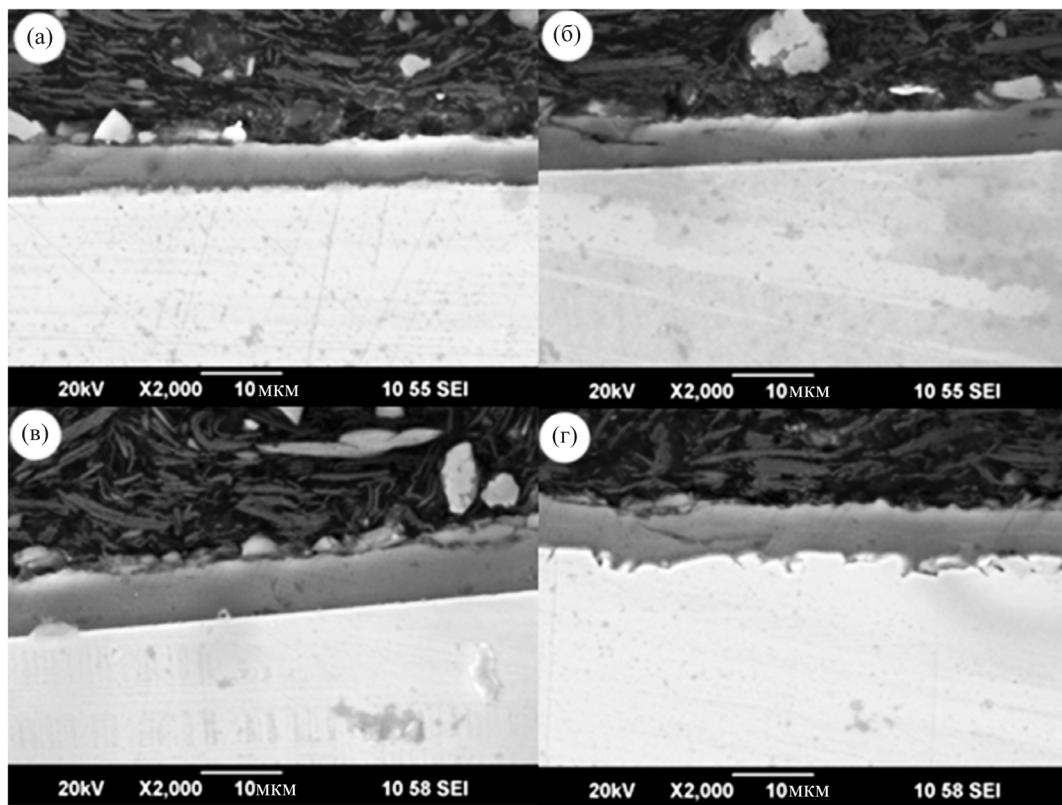


Рис. 2. Снимки образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ) соответственно  $U_{II} = 200$  В (а), 150 В (б), 100 В (в) и 50 В (г).

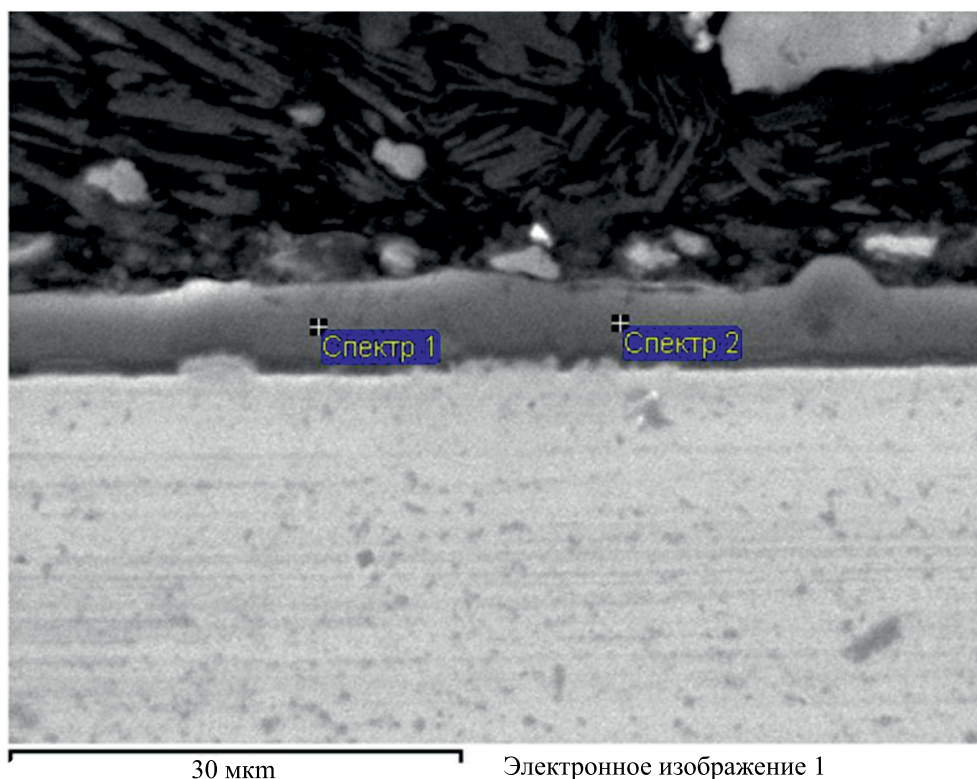


Рис. 3. Снимок образца на растровом электронном микроскопе.

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

	Номер образца							
	K1		K2		K3		K4	
	min	max	min	max	min	max	min	max
O	28.03	31.10	29.73	31.04	26.72	27.99	27.95	30.31
Al	67.88	70.86	67.54	69.02	70.94	72.39	68.98	71.11
Fe	1.02	1.10	1.25	1.42	0.89	1.06	0.71	0.94

покрытия колеблются в пределах 26.72–31.10; алюминия – в пределах 67.54–72.39; железа – 0.71–1.42. Все результаты показаны в весовых долях.

В определенных местах присутствуют светлые участки, которые отражают присутствие в покрытиях капель чистого алюминия (рис. 4), появление которой является недостатком данного метода получения покрытия, поскольку может негативно отражаться на эксплуатационных характеристиках покрытия.

Толщина покрытия определялась на поперечных шлифах с помощью микроскопа. При измерении толщины был построен график (рис. 5), отражающий зависимость толщины покрытия от величины напряжения смещения. График

строился по средним значениям толщины покрытий на каждом из 4-х образцов из нержавеющей стали. На каждом образце толщина была замерена в 10 различных точках. По графику видна тенденция к снижению толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.

В проведенном трибологическом исследовании получены значения коэффициентов трения (табл. 2, рис. 6).

Для исследования был использован стальной шарик диаметром 3 мм.

Таким образом, проведенный эксперимент указывает на связь между значением напряжения смещения и получаемым фазовым составом. При уменьшении напряжения смещения получают образцы с покрытиями с уменьшенной

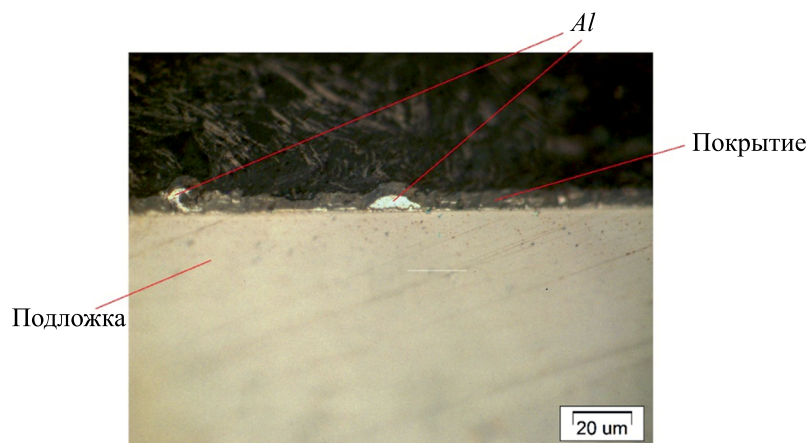


Рис. 4. Поперечный шлиф покрытия.

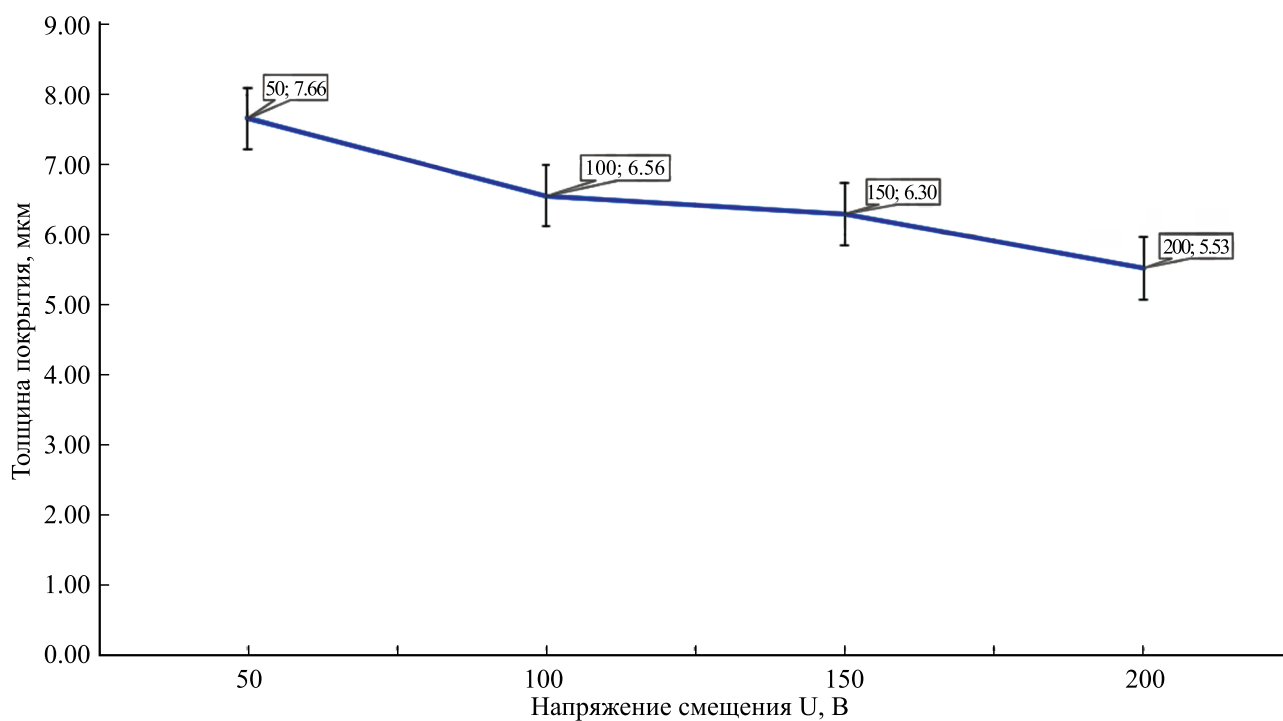


Рис. 5. График зависимости толщины покрытия от величины напряжения смещения.

Таблица 2. Результаты исследования трибологических характеристик

Образец	Коэффициент трения	
	максимальный	средний
Исходный, без покрытия	0.432	0.336
K1	0.553	0.421
K2	0.569	0.461
K3	0.578	0.411
K4	0.590	0.353

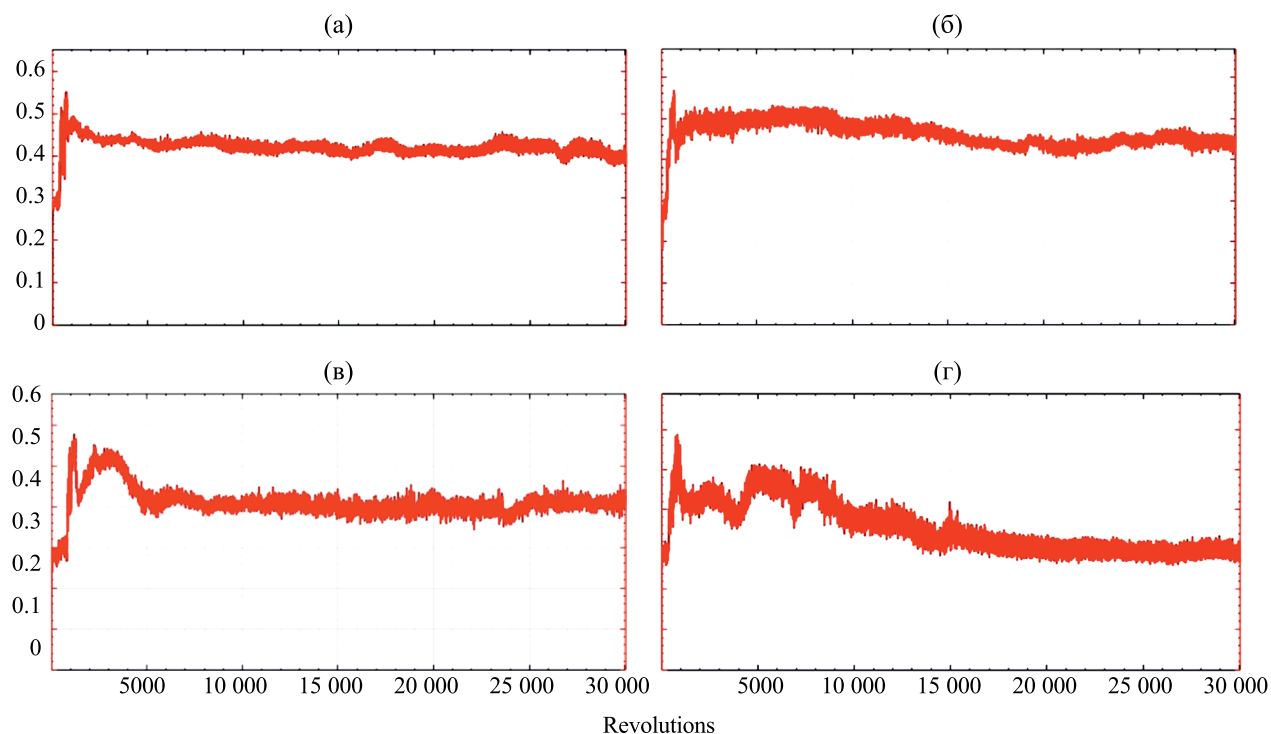


Рис. 6. Результаты исследования на трибометре.

долей  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Предположительно, отсутствие образования фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  связан с недостаточностью поверхностной энергии. Подтверждена зависимость между уменьшением толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.

#### ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Дальнейшие исследования будут направлены на получение покрытий с более однородным фазовым составом и на выявление влияния условий и режимов нанесения покрытий – в частности, ионного асистирувания, на полученные свойства.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания «Исследование физико-химических и механических процессов при формообразовании и упрочнении деталей для авиакосмической и транспортной техники» № FEUE-2023-0006.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тополянский П.А. и др.* // Металлообработка. 2013. Т. 76. № 4. С. 28–39.
2. *Логонов Н.Ю., Дятлов Р.Ю., Салабаев Д.Е.* Выбор износостойкого покрытия для концевых

фрез // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021. 2021. С. 45–49.

3. *Sundgren J.E., Hultman L.* Growth, structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers. In: *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
4. *Кирюханцев-Корнеев Ф.В. и др.* // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 187–201.
5. *Åstrand M. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 188. P. 186–192.
6. *Гаврилов Н.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 20.
7. *Локтев Д., Ямашкин Е.* // *Наноиндустрия*. 2007. № 4. С. 18–25.
8. *Gavrilov N.V. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 337. P. 453–460.
9. *Edlmayr V. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204. № 9–10. P. 1576–1581.
10. *Гаврилов Н.В. и др.* // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т. 83. № 11. С. 1558–1562.
11. *Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.* Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 318 с.