

На правах рукописи



СЫЗДЫКОВА АЙГУЛЬ ШАЯХМЕТОВНА

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ОСНОВЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ**

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Омск, 2020

Работа выполнена:

в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет» (ОмГТУ);

в Республиканском государственном предприятии на праве хозяйственного ведения «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова» Министерства образования и науки Республики Казахстан

Научный руководитель:

Еремин Евгений Николаевич

доктор технических наук, профессор, декан Машиностроительного института, заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» (ОмГТУ)

Официальные оппоненты:

Шаркеев Юрий Петрович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики прочности и материаловедения» Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск

Крысина Ольга Васильевна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт сильноточной электроники» Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), г. Томск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва

Защита состоится «23» декабря 2020 г. в 14:00 в зале заседаний диссертационного совета на заседании диссертационного совета Д 212.178.14, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета и на сайте www.omgtu.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.178.14, тел. (3812)65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.178.14,
кандидат технических наук

Ю.О. Филиппов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современного машиностроительного производства связано с применением новых материалов и технологий, позволяющих повысить ресурс работы деталей узлов и механизмов, особенно работающих в экстремальных условиях различных видов износа и высоких температур. Во многих случаях повышение долговечности и надежности различных деталей и инструмента может быть достигнуто путем изменения химического состава и структуры поверхностного слоя. Формирование поверхностных слоев с элементным, фазовым составом и структурой, которые обеспечивают повышенные эксплуатационные свойства покрытий, является приоритетным направлением материаловедения. Перспективным технологическим решением этой задачи является использование подходов инженерии поверхности (surface engineering), основанных на создании покрытий наноразмерного уровня с использованием методов вакуумного ионно-плазменного напыления. Эти методы пользуются большой популярностью благодаря экологической чистоте производства и высокому качеству получаемых защитных пленок. Такие покрытия позволяют получать конструкции малой массы и высокой износостойкости. Эффект усиливается тем, что вакуумная ионно-плазменная технология практически не изменяет первоначальную конфигурацию детали и не оказывает заметного воздействия на микроструктуру ее материала в объеме вследствие локальности термического воздействия. Это дает возможность при нанесении покрытия сохранить высокую точность детали.

Степень разработанности темы исследования. В области разработки, использования и промышленного применения ионно-плазменных покрытий российскими и зарубежными специалистами проведено большое количество исследований. Большой вклад в разработку покрытий различного назначения внесли видные ученые: Анциферов В.Н., Барвинок В.А., Верхотуров А.Д., Белоцерковский М.А., Богданович В.И., Коротков В.А., Корсунов К.А., Морозкин И.С., Мрочек Ж.А., Панин В.Е., Пантелеенко Ф.И., Петров В.М., Погодаев Л.И., Погребняк А.Д., Пузряков А.Ф. и др. Современными материалами являются нанокompозитные однослойные покрытия на основе нитридов тугоплавких металлов, обладающих высокими физико-механическими свойствами. В то же время, в однослойном покрытии эксплуатационные характеристики реализуются не полностью. Современные твердые пленки, формируемые распылением в вакууме мишеней из Ti, Cr, Al, Si и др. элементов при высокой твердости и прочности обладают высоким коэффициентом динамического трения в контакте с множеством используемых материалов. Улучшить низкие антифрикционные характеристики покрытий с одной стороны, повысив при этом стойкость к изнашиванию с другой, можно за счет применения многоэлементных композитных нитридных систем. В связи с этим, в последние годы получила распространение и концепция развития многоэлементных (высокоэнтропийных) покрытий [1, 2]. Выбор металлов для формирования различных типов таких покрытий определяется разной реакционной

способностью металлов к образованию нитридов и возможностью растворимости друг в друге. В этом отношении перспективно использование композиции из хромоникелевой стали и таких металлов как Ti, Zr и Zn, Cu, Al, часто используемых для улучшения условий трения скольжения. Вместе с тем, процессы структуро- и фазообразования в таких покрытиях, а также диффузионная подвижность атомов, механизмы формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных покрытиях и требуют проведения дополнительных исследований. Не изученным является и влияние технологических параметров нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий на их качество.

Большую роль в формировании свойств таких покрытий играет их поверхностная энергия [3]. Однако, оценка поверхностной энергии многоэлементных покрытий и ее связь с их свойствами не изучена. Отсутствие теории таких процессов, недостаточное количество исследовательских работ, выполненных в этом направлении, не позволяет прогнозировать свойства вновь синтезируемых подобных покрытий.

Поэтому исследование многоэлементных (высокоэнтропийных) покрытий и их свойств является актуальной задачей практического материаловедения и промышленного машиностроительного производства.

Цель работы – повышение физико-механических и эксплуатационных свойств ионно-плазменных покрытий на основе хромоникелевой стали за счет использования многоэлементного легирования.

В соответствии с поставленной целью диссертационной работы были сформулированы следующие **задачи**:

- осуществить выбор состава многоэлементных систем для нанесения ионно-плазменных покрытий;
- проанализировать особенности структурообразования многоэлементных (высокоэнтропийных) покрытий;
- установить роль поверхностной энергии в формировании свойств покрытия;
- исследовать структуру, дюрметрические, трибологические и эксплуатационные свойства исследуемых многоэлементных покрытий;
- предложить конкретные составы покрытий и апробировать их на производстве.

Научная новизна:

1. Показано, что с увеличением поверхностной энергии на границе раздела фаз в схеме образования кластера при формировании покрытия уменьшается скорость диссипации свободной энергии и большая часть подводимой энергии идет на формирование ячеистых наноструктур, обуславливающих повышенную твердость поверхностного слоя.

2. Показано, что столбчатая структура формирования многоэлементных покрытий состоит меньшей частью из кластеров микронных размеров (до 10 мкм) и большей частью из наноразмерных кластеров (до 100 нм).

3. Установлена закономерность, заключающаяся в том, что поверхностная энергия и температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона выше, чем у покрытий, полученных в среде азота.

4. Выявлена зависимость повышения жаростойкости и коррозионной стойкости с увеличением поверхностной энергии многоэлементных покрытий.

5. Установлено, что формирование многоэлементных покрытий в атмосфере азота обуславливает структурно-фазовый состав с преимущественным содержанием MeN до 95 %, приводящий к существенному повышению микротвердости.

Теоретическая значимость работы

Теоретическая значимость полученных в работе данных заключается в расширении знаний о природе физических процессов, происходящих при ионно-плазменном напылении многоэлементных покрытий на основе хромоникелевой, стали и развитии представлений о формировании их структуры и свойств.

Практическая значимость работы:

1. Установлены технологические параметры нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий, обеспечивающие их качественное формирование и увеличение твердости на 30 %.

2. Предложено многоэлементное покрытие с высокой твердостью, полученное при распылении в азоте титанового катода и катода из стали 12X18H10T, внедренное на горно-шахтных предприятиях (ТОО «Центрэнергомеханизация»).

3. Рекомендованы для использования жаростойкие и коррозионностойкие многоэлементные покрытия систем 12X18H10T+Fe-Al и 12X18H10T+Cu, внедренные на тепловых электростанциях ТОО «Караганда Энергоцентр» и на горно-шахтных предприятиях (завод «Горные машины» АО «Арселор Миттал Темиртау»).

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Заключение о роли поверхностной энергии в формировании структуры и свойств многоэлементных покрытий, определяющих их эксплуатационные характеристики.

2. Установленная взаимосвязь твердости, жаростойкости и скорости коррозии многоэлементных покрытий от их поверхностной энергии и температур плавления и рекристаллизации.

3. Результаты исследования физико-механических и эксплуатационных свойств многоэлементных ионно-плазменных покрытий на основе хромоникелевой стали.

4. Практические рекомендации по использованию предложенных многоэлементных покрытий для повышения эксплуатационных свойств деталей и механизмов и машин энергетических и горнодобывающих комплексов.

Личный вклад автора

Автор участвовал в решении задач, поставленных в рамках диссертационной работы: выполнение исследований микроструктуры и свойств покрытий; технологических параметров их нанесения; обработка полученных результатов; написание рукописей публикаций; формулировка выводов и положений, выносимых на защиту.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 24 печатные работы, из них 5 статей в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованных ВАК, 7 статей, входящих в международные реферативные базы Scopus и Web of Science.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается корректной постановкой цели и задач исследования, надёжной статистикой экспериментов, использованием комплекса независимых методов анализа с применением сертифицированного современного оборудования, согласованием полученных результатов с литературными данными.

Соответствие диссертационной работы паспорту специальности 15.16.09 – Материаловедение (машиностроение). Содержание работы выполнено в соответствии со следующими разделами паспорта специальности:

Формула специальности: Материаловедение (по отраслям) – область науки и техники, занимающаяся разработкой новых материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства материалов. Области исследований: п.1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий; п.4 Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались: Международная научно практическая конференция «Техника и технологии в машиностроении», Омск, 25-30 марта 2015 г.; Всероссийская научно-практическая конференция аспирантов и студентов «Инновационные технологии в машиностроении», Пермь, 26-27 мая 2015 г.; Международные Сатпаевские чтения, Алматы, 10 апреля 2015 г.; 9-ая международная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Караганда, 2015 г.; XI Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», Ялта, 31 августа-10 сентября 2015 г.; The 12th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" (GDP

2015), Томск, 6-11 сентября 2015 г.; XIII международная научная конференция «Физика твердого тела», посвященная 20-летию ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, 26-28 апреля 2016 г.; 7-я Межд. Науч.-техн. конф. «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», Омск, 24-28 апреля 2017 г.; 10-я Межд. науч. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Алматы, 24-28 апреля 2017 г.; 9-я Межд. научно-тех. конф. «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», г. Омск, 26-28 февраля 2019 г., 8-я Межд. научно-тех. конф. «Техника и технологии машиностроения», г. Омск, 22-25 апреля 2019 г.

Объём и структура диссертации: работа состоит из введения, четырех разделов, выводов и списка литературы. Она изложена на 164 страницы, включая 61 рисунок, 42 таблицы и 223 литературные ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбраны объекты и направления исследований диссертационной работы, кратко изложены её научная новизна и практическая ценность, описаны основные результаты и выносимые на защиту положения.

В первой главе сформулированы предпосылки проведения научных исследований. Проанализирована необходимость применения изделий с покрытиями на промышленных предприятиях Республики Казахстан. Основными из них являются:

- упрочняющие покрытия для деталей горнодобывающего оборудования в связи с высокой крепостью большинства горных пород;
- жаростойкие покрытия для деталей тепловых электростанций в связи с высокими температурами их эксплуатации;
- антикоррозионные покрытия для деталей шахтного оборудования в связи с агрессивностью шахтных вод.

Проведен литературный обзор, показавший существенные перспективы использования легирующих элементов Ti, Al, Cu, Zr, Zn, Fe, способных оказать значительное влияние на физико-механические характеристики покрытий. Предложено распыление чистых и композиционных катодов из выше перечисленных элементов и катодов из нержавеющей стали 12X18H10T, обеспечивающих получение высокоэнтропийных покрытий, нанесенных PVD-методом.

На основании литературного обзора и сделанных выводов сформированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальное оборудование для генерации газометаллической плазмы и осаждения покрытий, изложены методики исследований.

На основе литературного обзора объектами настоящего исследования были выбраны покрытия на стали 45, полученные распылением двухкатодных систем: 12X18H10T – Zr; 12X18H10T – Al; 12X18H10T – Cu; 12X18H10T – Ti; 12X18H10T – (Fe+Al); 12X18H10T – (Zn+Al).

Для нанесения покрытий использовалась автоматизированная ионно-плазменная установка ННВ-6.6И1, включающая вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы и источник газовой плазмы с комбинированным накаливаемым и полым катодом.

С помощью описанных выше катодов наносились покрытия на подложку из стали 45 в газовой среде аргона и азота в течение 40 мин при токе дуги $I_{\text{и}} = 80 \text{ А}$, опорном напряжении $U_{\text{оп}} = 200 \text{ В}$ и давлении газа в камере $P = 5 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ При таких параметрах толщина многоэлементного покрытия составляет от 8 до 12 мкм.

В работе использован метод определения поверхностной энергии твердого тела, связанного с изменением размерной зависимости микротвердости от толщины осаждаемого покрытия [4].

Для определения нанотвердости полученных покрытий использовалась зондовая лаборатория Ntegra с индентором Берковича. Для трибологических исследований использовалась установка, разработанная в НИЦ КарГУ им. Е.А. Букетова. Коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.908-85 по потере массы покрытия. Метод определения жаростойкости основан на ГОСТ 6130-71.

Электронно-микроскопические исследования проведены на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN, а количественный анализ элементного состава композиционных катодов и покрытий проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Для измерения твердости покрытий использовался микротвердомер HVS-1000А.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а так же программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

В третьей главе рассмотрена роль поверхностной энергии в формировании многоэлементных плазменных покрытий и их термодинамических и физических свойств.

Для анализа особенностей структурообразования многоэлементных покрытий использовано решение задачи Стефана, предложенное в работе [5], путем замены плотности потока электронов на плотность потока $\rho(r, t)$ атомов на поверхности подложки. Тогда для плотности потока частиц $\rho(r, t)$, формирующих покрытия, получено следующее уравнение:

$$\rho(r, t) = \text{const} \cdot J_0 \left(\frac{2r}{R} \right) \cdot \frac{1}{\beta(t)}, \quad (1)$$

где J_0 – функция Бесселя нулевого порядка; r – текущая координата; R – геометрический размер подложки; $\beta(t)$ – скорость движения раздела фаз.

График функции $\rho(r)$ при постоянной скорости движения раздела фаз показан на рисунке 1.

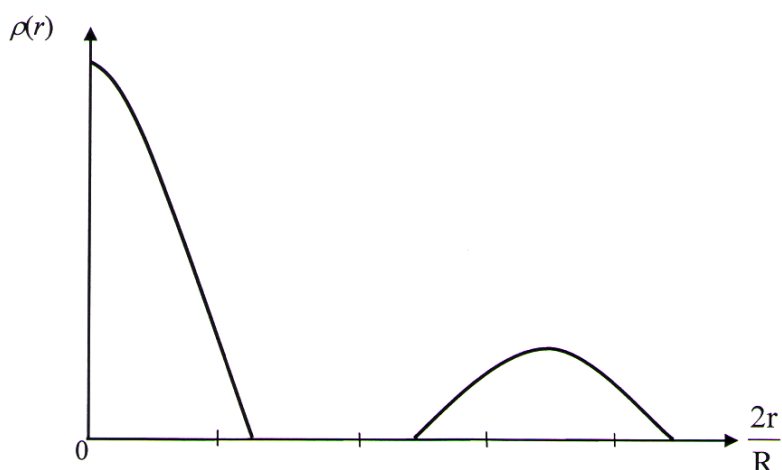


Рисунок 1 - График функции $\rho(r)$ при $r > 0$

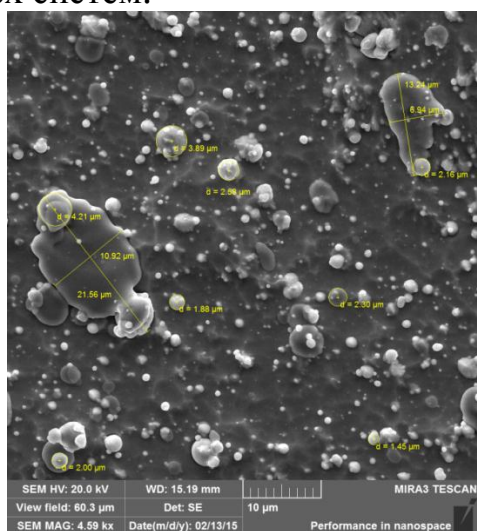
Показано, что поток атомов плазмы распадается на отдельные области (островки), что отвечает «островковой» схеме Фольмера-Вебера формирования покрытия.

В работе предложена схема образования кластеров при формировании плазменных покрытий. Согласно этой схемы, образование кластера (зародыша новой фазы) с числом частиц N_0 при формировании покрытия выражается зависимостью:

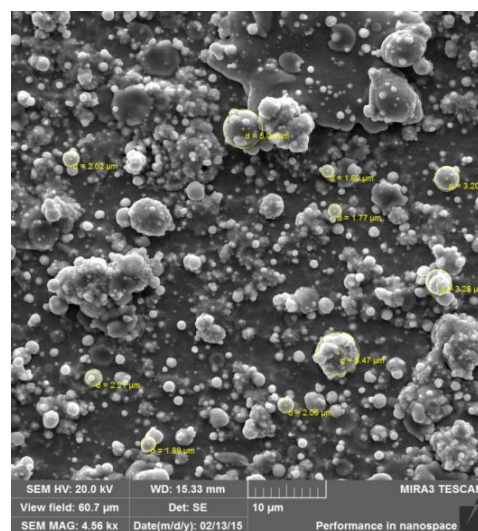
$$N_0 = \left(\frac{1}{c} \cdot \frac{\ln n_0}{n_0} \cdot \frac{G^0}{kT} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

где n_0 – плотность числа частиц в кластере; c – константа, k – постоянная Больцмана, T – температура; $G^0 = \sigma \cdot S$ – энергия Гиббса, где σ – поверхностная энергия, S – площадь покрытия.

Формула (2) отвечает равновесному значению числа частиц в кластере. Полученные результаты показывают, что образование кластера обусловлено диссипацией энергии при формировании ячеистых наноструктур. На рисунках 2 и 3 показаны сферические кластеры в исследованных покрытиях четырех систем.

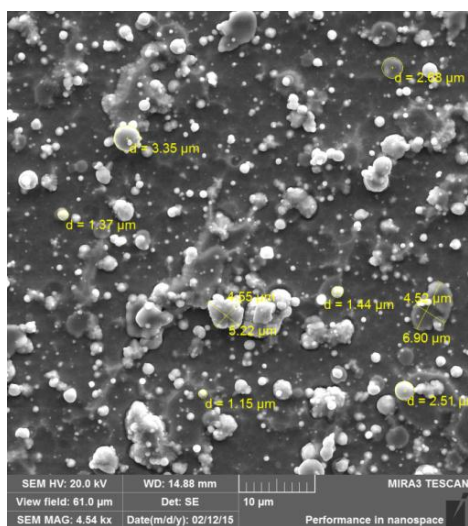


12X18H10T+Zr

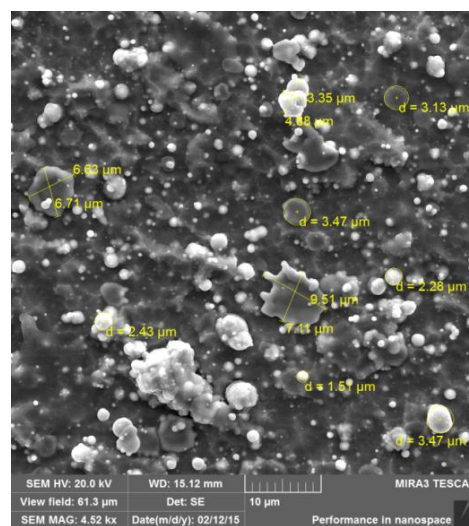


12X18H10T+Cu

Рисунок 2 – Кластеры в покрытиях 12X18H10T+Me



12X18H10T+(Fe-Al);



12X18H10T+(Zn-Al);

Рисунок 3 – Кластеры в покрытиях 12X18H10T+комбинации Me

Полученные результаты указывают на формирование многоэлементных покрытий, состоящих меньшей частью из кластеров микронных размеров (до 10 мкм) и большей частью из наноразмерных кластеров (до 100 нм).

В таблице 1 приведены значения поверхностной энергии σ для исследованных покрытий.

Таблица 1 – Поверхностная энергия σ многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона и азота

Состав покрытия	σ , Дж/м ² , в среде аргона	σ , Дж/м ² , в среде азота
12X18H10T+Zr	0,970	0,785
12X18H10T+Ti	1,107	0,874
12X18H10T+Al	1,144	0,801
12X18H10T+Cu	1,445	1,032
12X18H10T+(Fe-Al)	1,292	1,034
12X18H10T+(Zn-Al)	1,098	0,784

Как видно, поверхностная энергия для покрытий, полученных в среде азота ниже, чем для покрытий, полученных в среде аргона, вследствие образования нитридных фаз.

В работе показана связь температур плавления и рекристаллизации покрытия с его поверхностной энергией:

$$T_{пл} = 1,4 \cdot 10^3 \cdot \sigma. \quad (3)$$

$$T_p = K \cdot T_{пл}. \quad (4)$$

Это позволяет осуществлять предварительную оценку температуры плавления многоэлементных покрытий. Соответствующая оценка $T_{пл}$ исследуемых покрытий, полученных в среде аргона и азота, приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры плавления исследуемых многоэлементных покрытий

Состав покрытия	T _{пл} , К, в среде аргона	T _{пл} , К, в среде азота
12X18H10T+Zr	1631	1371
12X18H10T+Ti	1823	1497
12X18H10T+(Fe-Al)	2082	1721
12X18H10T+(Zn-Al)	1810	1371
12X18H10T+Al	1875	1394
12X18H10T+Cu	2296	1718

Как видно из таблицы 2, температура плавления покрытий, полученных в среде аргона выше, чем для покрытий, полученных в среде азота. Следует отметить, что покрытия 12X18H10T+Cu и 12X18H10T+Fe-Al, полученные в среде аргона, по температуре плавления превосходят температуры плавления хромоникелевых сталей.

Температуры рекристаллизации исследованных покрытий представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Температуры рекристаллизации исследуемых многоэлементных покрытий

Покрытие	Tr, К, в среде аргона	Tr, К, в среде азота
12X18H10T+Zr	1224	1042
12X18H10T+Ti	1338	1130
12X18H10T+Al	1394	1058
12X18H10T+Cu	1689	1285
12X18H10T+Fe-Al	1539	1287
12X18H10T+Zn-Al	1349	1041

Температура начала рекристаллизации стали 45, на которую наносились исследованные покрытия, составляет 1296 К. Как видно, покрытия 12X18H10T+Cu, 12X18H10T+Fe-Al, полученные в среде аргона, имеют не только более высокие температуры плавления, но и рекристаллизации. Это означает, что они могут быть использованы как жаростойкие покрытия на детали из стали 45.

Еще одним важным свойством покрытий является их коррозионная стойкость. В таблице 4 приведена скорость коррозии исследованных покрытий, которая определялась по формуле:

$$v_k = \Delta m / S \cdot t, \quad (5)$$

где Δm - убыль (увеличение) массы; S - площадь образца; t - время.

Таблица 4 – Скорость коррозии исследуемых покрытий, полученных в среде аргона и азота

Покрытие	V_k , г/м ² ·ч, в среде аргона	V_k , г/м ² ·ч, в среде азота
Образец без покрытия, сталь 45	2,84	2,84
12X18H10T+Zr	1,22	1,76
12X18H10T+Ti	1,36	1,94
12X18H10T+Fe-Al	0,28	0,40
12X18H10T+Zn-Al	0,71	1,02
12X18H10T+Al	0,24	0,34
12X18H10T+Cu	0,13	0,19

Из сравнения данных таблиц 1 и 4 следует вывод: чем больше поверхностная энергия, тем выше коррозионная стойкость покрытия.

Как видно, коррозионная стойкость покрытий 12X18H10T+Cu и 12X18H10T+Al не уступает наиболее коррозионностойким сталям X23H28M3ДЗТ и X23H27M3Т, скорость коррозии которых соответственно составляет 0,21 и 0,26 г/м²·ч.

В четвертой главе представлены результаты исследования структур и свойств исследованных многоэлементных плазменных покрытий, а также результаты их практического использования.

Результаты этих исследований являются иллюстрацией физических процессов формирования структуры плазменных покрытий, изложенных выше, где определяющую роль играет поверхностная энергия на границе раздела фаз. Большая величина этой энергии для исследованных покрытий приводит к одному типу наблюдаемых структур – столбчатой структуре.

В качестве примера на рисунке 4 показаны АСМ-изображения покрытия, полученного при одновременном распылении катода из стали 12X18H10T и чистого циркония.

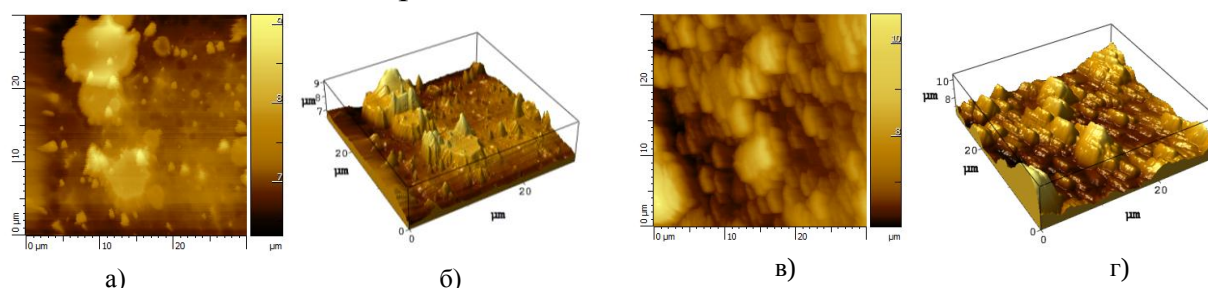


Рисунок 4 - АСМ-изображения покрытия 12X18H10T+Zr в 1D (а, в) и 3D (б, г) проекциях, полученного в среде аргона (а, б) и азота (в, г)

Исследованиями структуры покрытия 12X18H10T+Zr в среде аргона и азота при различном времени напыления: 1) 10 мин; 2) 20 мин; 3) 30 мин; 4) 40 мин установлены значения микротвердости данного покрытия (таблица 5).

Таблица 5 - Микротвердость покрытий 12X18H10T+Zr, полученных в аргоне и азоте при различном времени напыления, МПа

	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин
в среде аргона	347,6	349,4	414,5	432,6
в среде азота	373,0	389,8	451,3	477,2

Таблица 5 показывает существенное повышение, с увеличением времени напыления, микротвердости покрытия 12X18H10T+Zr, полученного в среде азота. Это объясняется увеличением количества фазы нитрида циркония в покрытии.

Аналогичная столбчатая структура наблюдается для покрытий 12X18H10T+Al, 12X18H10T+Ti, 12X18H10T+Cu.

Так же, столбчатая структура хорошо видна на поперечном сечении покрытия с титаном при срезе сфокусированным ионным пучком (рисунок 5).

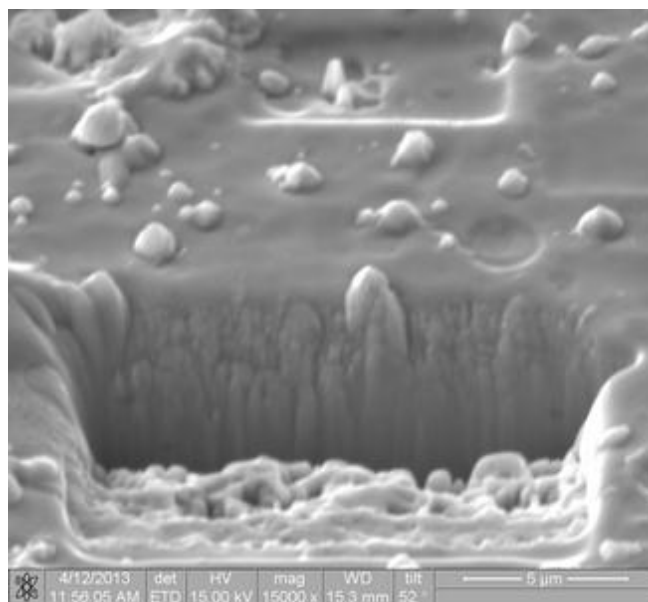


Рисунок 5 - Поперечное сечение покрытия с титаном

Химический состав покрытия приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав покрытия 12X18H10T+Ti в азоте

Элемент	Весовой %	Атомный %
N	28.87	60.35
Ti	25.06	15.32
Cr	8.07	4.54
Fe	32.71	17.15
Ni	5.29	2.64
Итого	100	

В таблице 7 представлен структурно-фазовый состав такого покрытия.

Таблица 7 – Структурно-фазовый состав покрытия с титаном, полученного в газовой среде азота

Покрытие	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
12X18H10T+Ti	FeN _{0.0324}	9,8	a = 4,592	10,35
	TiN	85,5	a = 4,240	14,71
	Fe-α	4,6	a = 2,864	7,29

Полученные результаты показывают, что формирование покрытия в атмосфере азота обуславливает структурно-фазовый состав с преимущественным содержанием MeN до 95 %.

С использованием индентера Берковича при нагрузке 1 гр. и времени выдержки 15 сек была определена нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti, полученного в газовой среде азота, которая составила 35,808 ГПа, что соответствует 3316,2 единицам твердости по методу Виккерса. Для сравнения нанотвердость такого покрытия, полученного в газовой среде аргона, составила 3,339 ГПа, что соответствует 309,27 единицам твердости по методу Виккерса.

Представляет интерес сравнение полученных результатов с известными данными по наноиндентированию других материалов. Такие данные представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Свойства материалов, рассчитанные по данным наноиндентирования [6]

Материал	H, ГПа
Медь	2,1
Титан (OT4-1)	4,1
Многослойная пленка Ti/α-C:H	8,0
Аморфная лента Zr-Cu-Ti-Ni	11,5
Кремний (100)	11,8
Тонкая пленка Ti-Si-N	28,4

Результаты сравнения показывают, что нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti, полученного в среде азота превосходит нанотвердость всех представленных в таблице 8 материалов, среди которых последние три используются как упрочняющие и абразивные покрытия. Нанотвердость покрытия 12X18H10T+Ti в среде аргона близка к нанотвердости чистого титана.

Выбор рациональных технологических параметров напыления осуществляли по трем составам покрытий. Результаты исследований влияния технологических параметров на свойства таких покрытий, полученных в азоте, приведены в таблицах 9-11.

Таблица 9 – Зависимость поверхностной энергии и микротвердости покрытий от температуры подложки

Покрытие	Поверхностная энергия, Дж/м ²			Микротвердость, МПа		
	350 °С	400 °С	450 °С	350 °С	400 °С	450 °С
12X18H10T+Zr	0,772	0,785	0,764	441,6	477,2	448,8
12X18H10T+Cu	0,832	1,032	0,878	412,7	443,1	421,4
12X18H10T+Fe-Al	0,987	1,034	0,944	382,2	400,8	388,1
12X18H10T+Zn-Al	0,704	0,784	0,711	432,3	467,6	435,6

Таблица 10 – Зависимость поверхностной энергии и микротвердости покрытий от тока дуги

Покрытие	Поверхностная энергия, Дж/м ²				Микротвердость, МПа		
	30 А	50 А	90 А	110 А	30 А	110 А	140 А
12X18H10T+Zr	0,842	0,810	0,798	0,785	385,6	477,2	424,2
12X18H10T+Cu	1,134	1,128	1,087	1,032	357,4	443,1	412,3
12X18H10T+Fe-Al	1,342	1,246	1,152	1,034	338,7	400,8	409,2
12X18H10T+Zn-Al	1,006	0,982	0,870	0,784	336,3	467,6	444,5

Таблица 11 – Зависимость микротвердости и поверхностной энергии покрытий от давления азота в камере

Покрытие	Поверхностная энергия, Дж/м ²			Микротвердость, МПа		
	10 ⁻² мм рт. ст.	10 ⁻³ мм рт. ст.	10 ⁻⁴ мм рт. ст.	10 ⁻² мм рт. ст.	10 ⁻³ мм рт. ст.	10 ⁻⁴ мм рт. ст.
12X18H10T+Zr	0,799	0,785	0,762	385,6	477,2	434,2
12X18H10T+Cu	1,054	1,032	0,996	387,6	443,1	402,1
12X18H10T+Fe-Al	1,058	1,034	0,998	334,2	400,8	356,1
12X18H10T+Zn-Al	0,796	0,784	0,768	316,3	467,6	425,2

Проанализировав результаты исследований можно сделать следующие выводы.

Рациональная температура подложки для всех наносимых покрытий составляет 400 °С. В большинстве случаев, с увеличением тока дуги испарителя поверхностная энергия уменьшается, поскольку толщина покрытия возрастает довольно быстро, а это приводит, в свою очередь, к увеличению плотности дислокаций в формируемом слое. Однако, при возрастании тока свыше 110А, ухудшается совершенство структуры и резко повышается количество капельной фазы, которая является причиной снижения прочности сцепления подложки с покрытием. При малой мощности разряда (ток дуги меньше 30 А) из-за уменьшения коэффициента ионизации плазмы в пленку поверхностного слоя «замуровываются» нейтральные частицы реакционного газа, что способствует повышению концентрации дефектов покрытия и снижения его микротвердости. Таким

образом, оптимальное значение тока дуги составляет (90-110) А. Установлено, что покрытия, полученные при давлении азота $P = 10^{-3}$ мм.рт.ст., имеют наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений и наибольшие значения микротвердости.

Трибологическими исследованиями установлено, что наилучшие показатели имеют покрытия, полученные в аргоне. Экспериментальные данные по коэффициентам трения покрытий, полученных при напылении в аргоне, с использованием различных материалов в качестве пар трибосопряжения представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Коэффициенты трения покрытий, полученных при напылении в газовой среде аргона

Покрытие	Коэффициент трения		
	нержавеющая сталь	медь	алюминий
12X18H10T+(Fe-Al)	0,076	0,322	0,471
12X18H10T+(Zn-Al)	0,085	0,230	0,325
12X18H10T+Zr	0,112	0,274	0,402
12X18H10T+Cu	0,118	0,192	0,406

Полученные экспериментальные результаты показывают хорошие антифрикционные характеристики исследованных покрытий в трибосопряжениях с нержавеющей сталью. Наилучшими антифрикционными характеристиками в трибосопряжениях с нержавеющей сталью, медью и алюминием обладают, соответственно, покрытия 12X18H10T+(Fe-Al), 12X18H10T+Cu и 12X18H10T+(Zn-Al).

Проведены испытания исследованных покрытий на деталях ТЭЦ и горно-шахтного оборудования. Они показали, что покрытие 12X18H10T+Cu, нанесенное на роторы, диски, лопатки, болты, бандажы, гайки, шпильки, работающие до 780 °С, увеличило их ресурс работы в 2-3 раза по сравнению с деталями без покрытий, изготовленных из сталей 15X12ВНМФ, 20X12ВНМФ. Покрытие 12X18H10T+Ti, нанесенное на резцы очистных и проходческих комбайнов марок РКС-1И-02, РКС-2, RG401-12, увеличивает ресурс работы в 4-5 раз по сравнению со штатными резцами, используемыми предприятием.

Основные результаты и выводы:

1. Получены экспериментальные данные, укладывающиеся в известные модели формирования покрытий, таких как концентрационного переохлаждения, обусловленного радиальным градиентом концентрации примеси, ячеек Бенара.

2. Показана схема образования кластера при формировании покрытия, учитывающая поверхностную энергию на границе раздела фаз, обуславливающую изменение твердости поверхностного слоя.

3. Объектами исследований выбраны покрытия на сталь 45, полученные распылением двухкатодных систем: 12X18H10T+Zr; 12X18H10T+Al; 12X18H10T+Cu; 12X18H10T+Ti; 12X18H10T+Fe-Al; 12X18H10T+Zn-Al.

4. Выявлена столбчатая структура формирования многоэлементных покрытий, состоящая меньшей частью из кластеров микронных размеров (до 10 мкм) и большей частью из наноразмерных кластеров (до 100 нм).

5. Показано, что поверхностная энергия и температура плавления многоэлементных покрытий, полученных в среде аргона выше, чем для покрытий, полученных в среде азота.

6. Установлено, что с увеличением поверхностной энергии покрытий их жаростойкость и коррозионная стойкость возрастают.

7. Показано, что все исследованные покрытия по микротвердости не уступают большинству распространенных в промышленности сталей, причем наилучший результат достигается для покрытия 12X18H10T+Ti, нанесенного в среде азота. Нанотвердость такого покрытия превосходит большинство известных материалов, используемых как упрочняющие и абразивные покрытия.

8. Установлено, что формирование многоэлементных покрытий в атмосфере азота обуславливает структурно-фазовый состав с преимущественным содержанием MeN до 95 %, приводящий к существенному повышению микротвердости.

9. Установлены технологические параметры нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий: температура нагрева – 400 °С, ток дуги – 90-110 А, давление газа в камере 10^{-3} мм.рт.ст., обеспечивающие наиболее равномерно распределенную мелкую плотную структуру, минимальное содержание капельной фазы, пор, наплывов, отслоений и наибольшие значения микротвердости.

10. Установлено, что наилучшие антифрикционные характеристики в трибосопряжениях с нержавеющей сталью обладает покрытие 12X18H10T+(Fe-Al), с медью – покрытие 12X18H10T+Cu и с алюминием – 12X18H10T+(Zn-Al), коэффициенты трения которых, соответственно, составляют 0,076; 0,192; 0,325.

11. Результаты производственных испытаний показали:

- покрытия 12X18H10T+Fe-Al и 12X18H10T+Cu, полученные в среде аргона, имеют более высокие температуры плавления и могут быть использованы как жаростойкие на деталях ТЭЦ;

- покрытия 12X18H10T+Ti на тангенциальных резцах очистных и проходческих комбайнов значительно увеличивают их срок службы;

- покрытия 12X18H10T+Cu на деталях горно-шахтного оборудования не уступают наиболее коррозионно-стойким сталям.

Цитируемая литература

1. Yeh W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials, 2004, v. 6. – P. 299-303
2. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Materialia, 2013, Vol. 61. - P. 2628-2638.
3. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтروпийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 11. – С. 1027-1061.
4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение упрочняющих покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2014. – № 1. – С. 33-36.
5. Юров В.М. Некоторые вопросы физики поверхности твердых тел // Вестник КарГУ, сер. Физика, 2009. - № 1(53). - С.45-54.
6. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в наномасштабе (обзор) // ФТТ, 2008, Т.50, №12. - С. 2113-2142.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук:

1. Еремин Е.Н., **Сыздыкова А.Ш.**, Юров В.М., Гученко С.А. Исследование многоэлементных ионно-плазменных покрытий, полученных при одновременном распылении катодов в аргоне // Омский научный вестник. 2015. № 2(140). С. 22-25.
2. Еремин Е.Н., **Сыздыкова А.Ш.**, Юров В.М. Структура и свойства ионно-плазменных покрытий, полученных при одновременном распылении катодов 12X18H10T и Ti // Омский научный вестник. 2015. № 2(140). С. 26-30.
3. Еремин Е.Н., **Сыздыкова А.Ш.**, Юров В.М., Гученко С.А. Сверхтвердые ионно-плазменные стальные покрытия, легированные титаном // Известия ВУЗов. Физика. 2015. Т. 58. № 9/3. С. 102-106.
4. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч., Еремин Е.Н., **Сыздыкова А.Ш.** Автоволновые процессы и самоорганизация структур при формировании ионно-плазменных покрытий // Известия ВУЗов. Физика. 2015. Т. 58. № 9/3. С. 164-169.
5. Еремин Е.Н., Юров В.М., Лауринас В.Ч., **Сыздыкова А.Ш.** Влияние технологических параметров нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий на их качество // Омский научный вестник. 2019. № 4(166). С. 9-13.
В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science/SCOPUS
6. Yurov V.M., Guchenko S.A., Platonova E.S., **Syzdykova A.Sh.**, Lysenko E.N. Multiphase composite coatings: structure and properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **81**, (2015) 012090.

7. Platonova E.S., Guchenko S.A, **Syzdykova A.Sh.**, Laurinas V.Ch., Yurov V.M., Lysenko E.N., Mylnikova T.S. Effect of ion irradiation on tribological properties of composite coatings // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **81**, (2015) 012089.

8. Eremin E.N., **Syzdykova A.Sh.**, Guchenko S.A., Yurov V.M. and Gyngazova M.S. Effect of ion irradiation on the properties multi-element plasma coatings // IOP Conf. Series: Mater. Science and Engineering 110 (2016) 012017.

9. Eremin E.N., Yurov V.M., Platonova Ye.S., **Syzdykova A.Sh.**, Guchenko S.A. Evaluating the corrosion resistance of multi-element metal coatings // AIP Conference Proceedings 1876, 020073 (2017).

10. **Сыздыкова А.Ш.**, Еремин Е.Н., Гученко С.А. Структура и свойства стальных покрытий, легированных титаном // Bulletin of the university of Karaganda-physics. 2015. № 1(77). С. 36-45.

11. **Syzdykova A.Sh.**, Eremin E.N., Guchenko S.A., Yurov V.M. Structure and properties of steel coating ligated zirconium // Bulletin of the university of Karaganda-physics. 2015. № 3(79). С. 32-39.

12. Laurinas V.Ch., **Syzdykova A.Sh.**, Eremin E.N., Guchenko S.A., Yurov V.M. High-temperature strength and corrosion resistance of alloy steel coatings // Bulletin of the university of Karaganda-physics. 2015. № 4 (80). С. 24-30

Публикации в прочих научных изданиях

13. Юров В.М., **Сыздыкова А.Ш.**, Еремин Е.Н. Возникновение диссипативных структур при формирования плазменных покрытий // Матер. межд. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Караганда, 2015. - С. 221-226.

14. **Сыздыкова А.Ш.**, Еремин Е.Н., Юров В.М., Гученко С.А., Абжанова Д. Структура и свойства стальных покрытий, легированных алюминием // Матер. межд. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Караганда, 2015. - С. 227-231.

15. Yurov V.M., **Syzdykova A.Sh.**, Eremin E.N. Emergence dissipative structures when forming plasma coatings // Eurasian Physical Technical journal, 2015, Vol. 12, №2(24). - P. 37-42.

16. Eremin E.N., Yurov V.M., Guchenko S.A., **Syzdykova A.Sh.** Structure and properties of steel coatings doped with aluminum // Eurasian Physical Technical journal, 2015, Vol. 12, №2(24). - P. 43-47.

17. **Сыздыкова А.Ш.**, Еремин Е.Н. Структура и свойства композиционных покрытий, системы 12Х18Н10Т и Zn-Cu-Al // Материалы IV международной студенческой научно-практической конференции «Техника и технологии машиностроения», Омск: ОмГТУ, 2015. – С. 235-238.

18. Еремин Е.Н., Гученко С.А., Саркенов Б.Б., **Сыздыкова А.Ш.**, Лауринас В.Ч., Юров В.М. Трибологические свойства многоэлементных покрытий // XIII межд. науч. конференция «Физика твердого тела», Астана, ЕНУ им. Л. Гумилева, 2016 г. – С.124-126.

19. Laurynas V.Ch., Eremin E.N., **Syzdykova A.Sh.**, Guchenko S.A., Yurov V.M. Effect of laser irradiation on structure and properties of composite coatings // Вестник КарГУ. Серия "Физика". - 2016. - № 1(81). – С. 18-24.

20. Еремин Е.Н., Юров В.М., Гученко С.А., **Сыздыкова А.Ш.**, Платонова Е.С. Оценка коррозионной стойкости металлических покрытий на деталях нефтегазового оборудования // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 7-й межд. научно-тех. (Омск, 2017 г.). - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. - С. 151-152.

21. Еремин Е.Н., Юров В.М., Гученко С.А., **Сыздыкова А.Ш.** Поверхностное натяжение многоэлементных плазменных покрытий // Материалы 10-ой Межд. науч.конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент; Алматы, 2017. – С. 145-149.

22. Гученко С.А., **Сыздыкова А.Ш.**, Касымов С.С., Юров В.М., Платонова Е.С., Завацкая О.Н. Температура плавления и рекристаллизации плазменных покрытий // Вестник КазНИТУ, 2018, №3(127). – С. 287-194.

23. Еремин Е.Н., Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., **Сыздыкова А.Ш.** Структура и свойства покрытий Zr-Fe-Cr-Ni-Ti // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 9-й межд. научно-тех. конф. (Омск, 2019 г.). - Омск : Изд-во ОмГТУ, 2019. - С. 150-151.

24. **Сыздыкова А.Ш.**, Еремин Е.Н., Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Абжанова Д. Свойства ионно-плазменных покрытий системы 12X18H10T+Al // Техника и технологии машиностроения: материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. (Россия, Омск, 22–25 апреля 2019 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2019. – С. 126-130.

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 09.10.20 г. Формат 60x84/16.

Отпечатано на дупликаторе. Усл.печ.л. 1,25.

Тираж 100 экз. Заказ 46.

Типография: 644050, Омск-50, пр. Мира, 11, т.: 65-32-08.
Омский государственный технический университет,
научное издательство