

УДК 621.793.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.А. Тулина<sup>1</sup>, А.Ю. Назаров<sup>2</sup>, В.Р. Мухамадеев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>angelatool@yandex.ru, <sup>2</sup>nazarov\_almaz15@mail.ru, <sup>3</sup>vener\_muhamadeev@mail.ru

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий». г. Уфа, Россия

Поступила в редакцию 14.12.2023

**Аннотация.** 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 износостойкости, микротвердости.

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

### 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  $550^{\circ}C$ , для покрытий на основе  $TiC$ ,  $TiCN$  – около  $400^{\circ}C$ , для  $CrN$  – около  $700^{\circ}C$  [3,4].

В последнее время возрос интерес к покрытиям на основе  $Al_2O_3$  ввиду их высокой термической и химической стабильности даже при температурах выше  $1000^{\circ}C$ . Также примечательны такие свойства покрытий на основе  $Al_2O_3$ , как высокая твердость, низкой растворимость во многих рабочих материалах [5]. Оксид алюминия  $Al_2O_3$  является перспективным материалом для трибологического применения. Для получения кристаллических покрытий на основе соединения  $Al_2O_3$  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  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , сообщающая покрытию твердость и повышенную плотность, но также довольно распространена и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , сообщающая покрытию вязкость. Варьируя режимами и условиями нанесения, можно получать покрытия с различным фазовым составом. Получение  $\alpha$ - $Al_2O_3$  затрудняется тем, что для его образования требуется более высокие температуры осаждения [8, 9]. Фаза  $\gamma$ - $Al_2O_3$  обладает более низкой поверхностной энергией, поэтому он стабилен при более мелком размере зерна, что приводит к преимущественному росту фазы  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в условиях интенсивного ионного ассистирования, которое способствует увеличению количества центров кристаллизации и уменьшению размера зерен [8, 10]. В работе [10] для получения  $Al_2O_3$  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  $\alpha$ - $Al_2O_3$  покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от 25 до 100 эВ от ~10 ГПа до значений, характерных для объемного корунда.

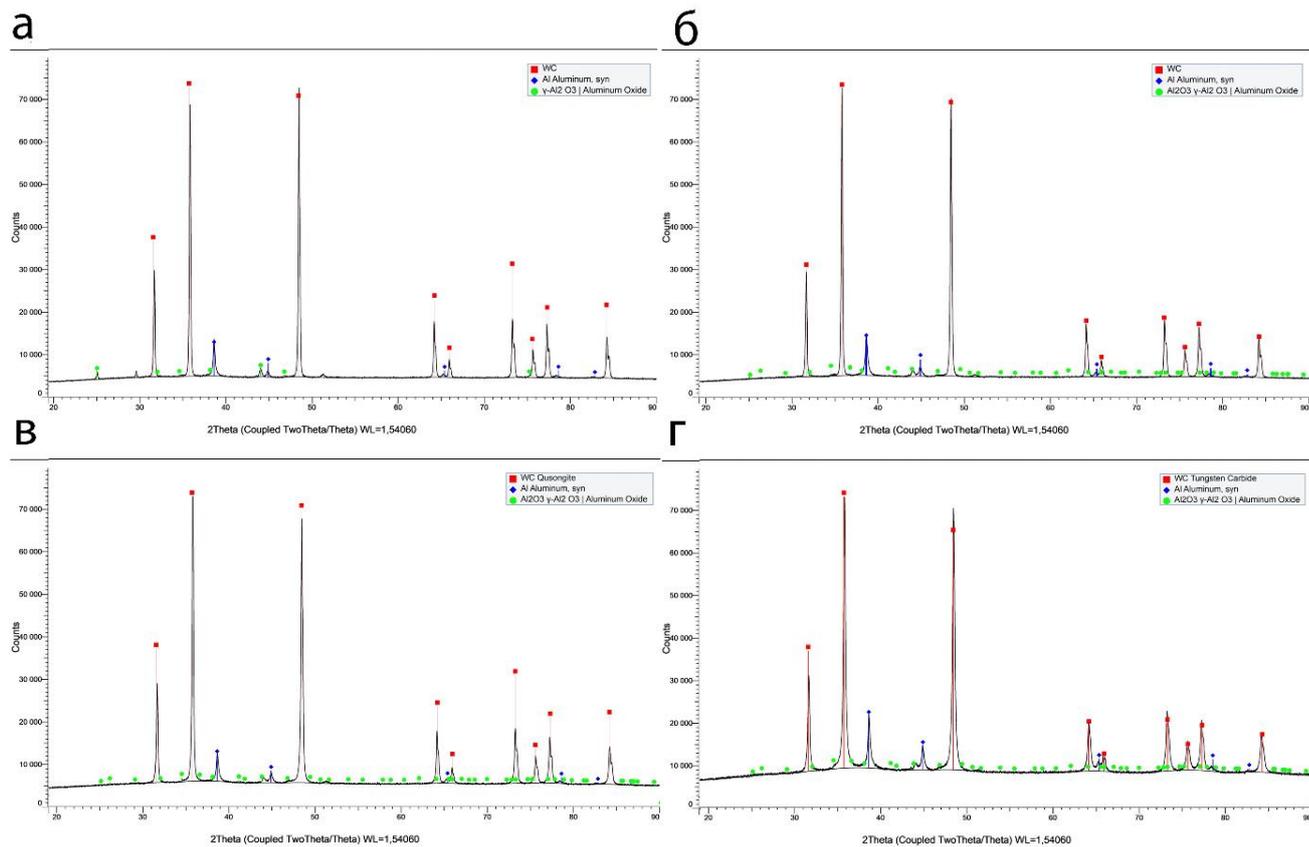
#### МЕТОДИКА

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 покрытий 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  $CuK\alpha$ -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  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . На образцах не зафиксировано присутствие фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , что, скорее всего, связано с недостатком поверхностной энергии для ее образования.



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов (соответственно  $U_n = 200$  В (а), 150 В (б), 100 В (в) и 50 В (г)), зеленый –  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; красный карбид вольфрама WC, синий – Al

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

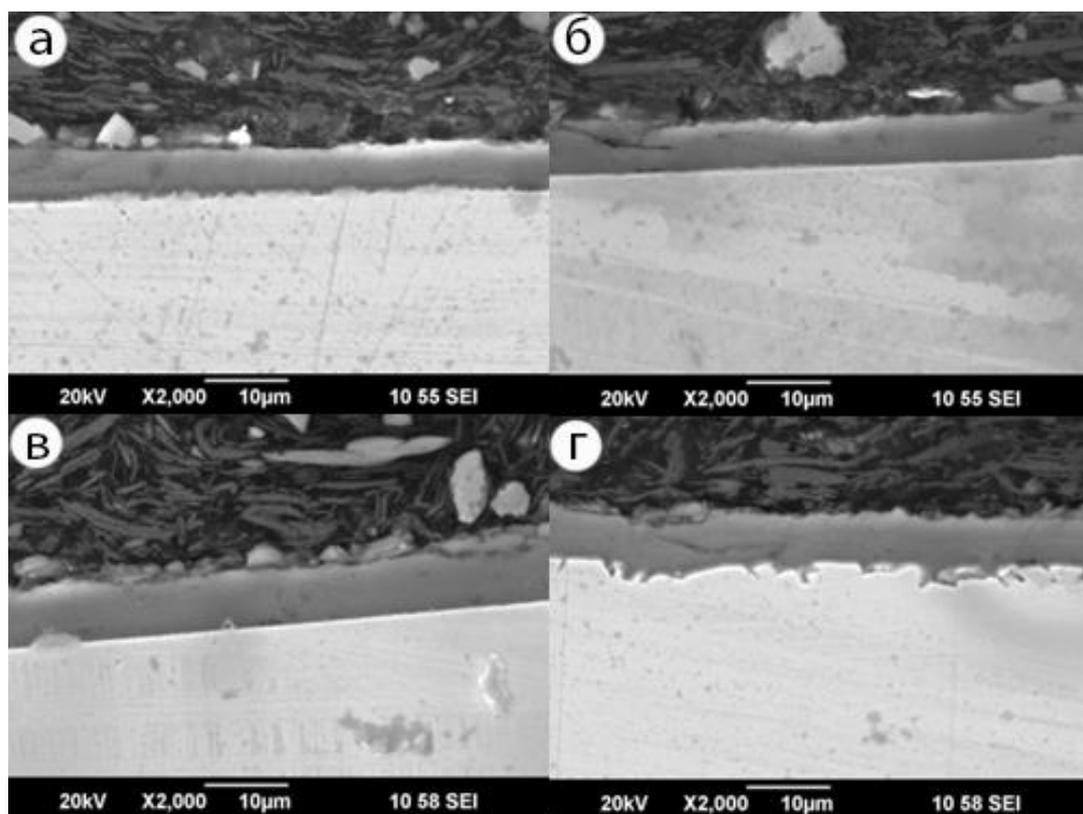


Рис. 2. Снимки образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ), соответственно  $U_{II} = 200$  В (а), 150 В (б), 100 В (в) и 50 В (г)

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

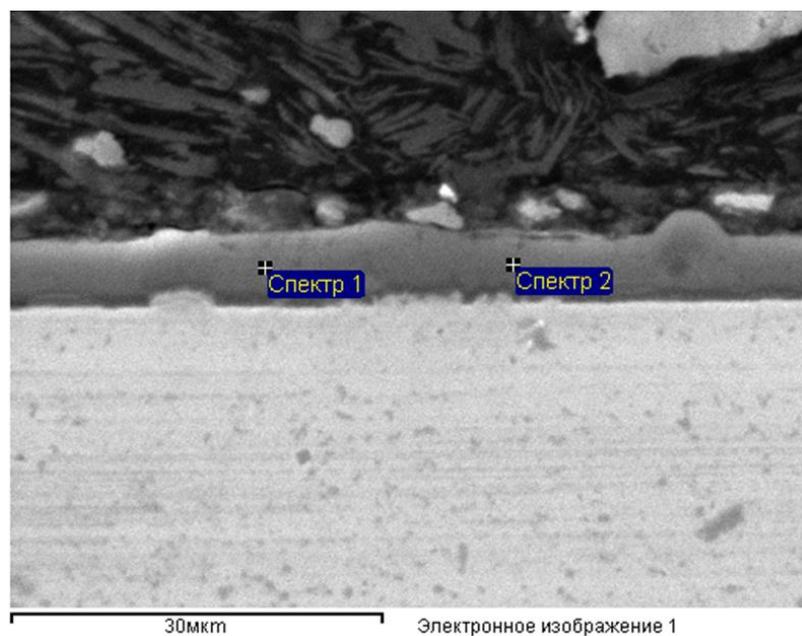


Рис. 3. Снимок образца на растровом электронном микроскопе

## Результаты энергодисперсионного анализа образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

	Номер образца							
	К1		К2		К3		К4	
	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>
Кислород	28.03	31.10	29.73	31.04	26.72	27.99	27.95	30.31
Алюминий	67.88	70.86	67.54	69.02	70.94	72.39	68.98	71.11
Железо	1.02	1.10	1.25	1.42	0.89	1.06	0.71	0.94

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.

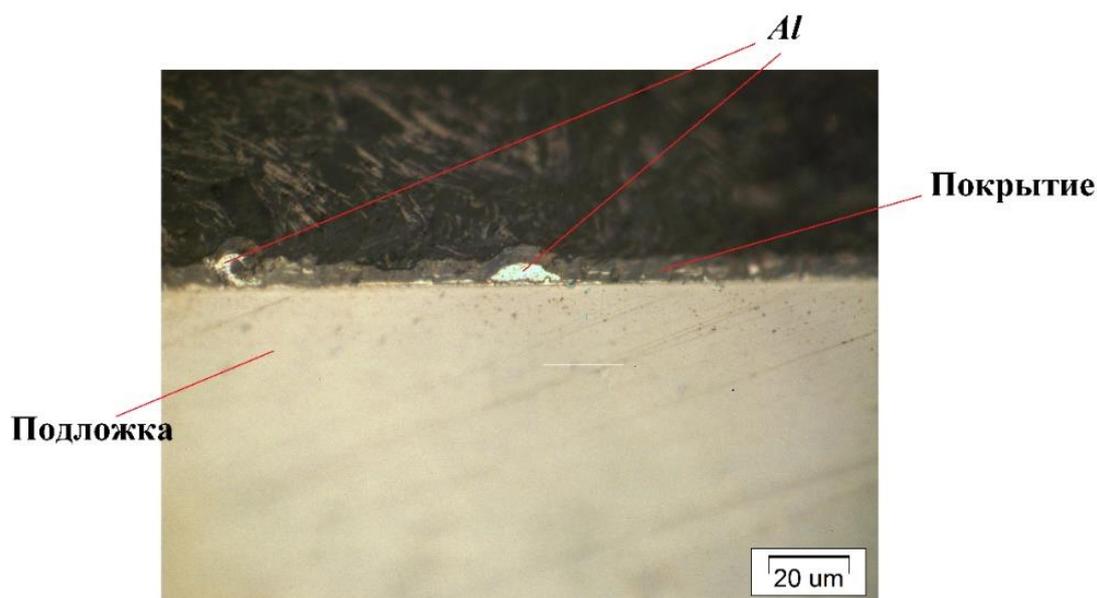
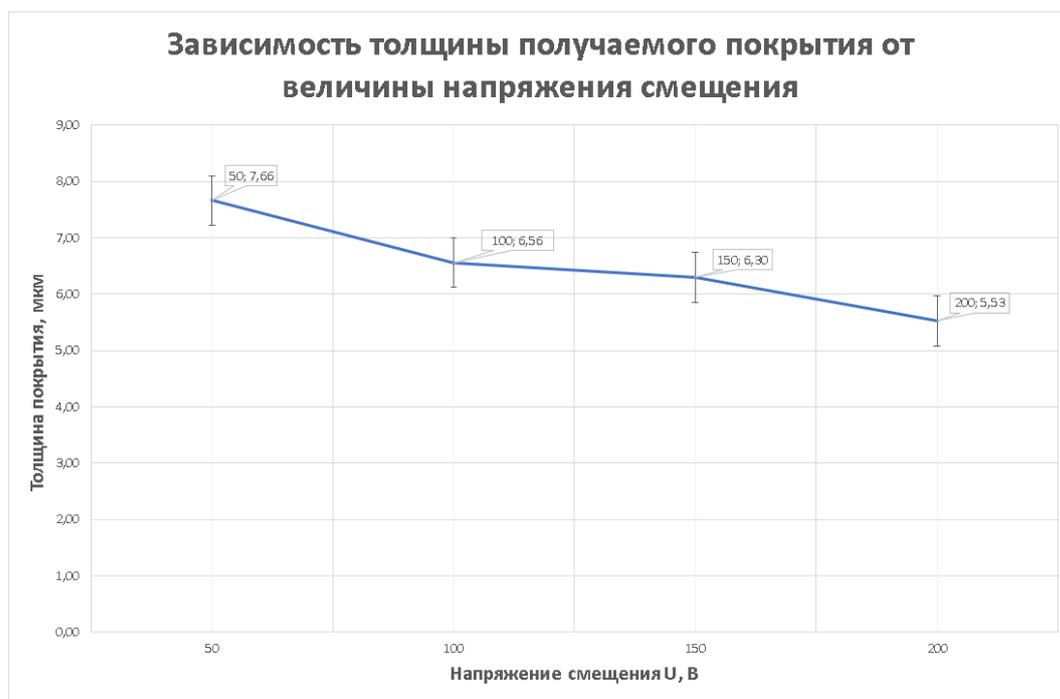


Рис. 4. Поперечный шлиф покрытия.

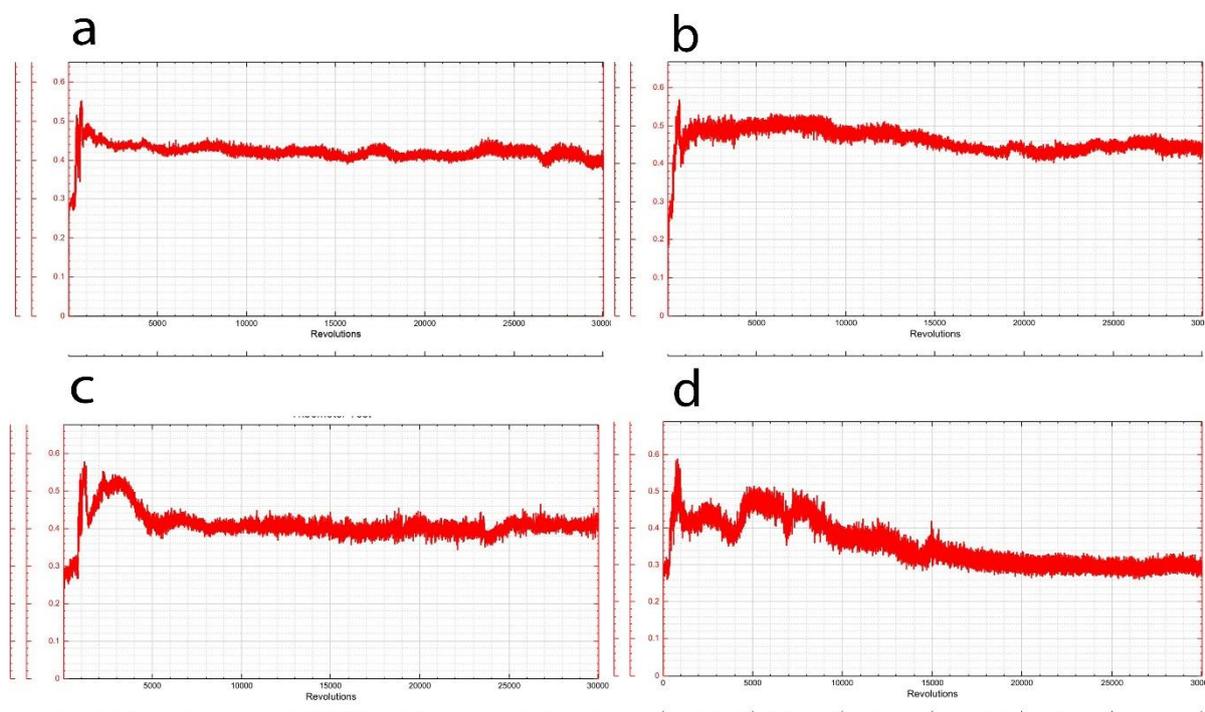
Толщина покрытия определялась на поперечных шлифах с помощью микроскопа. При измерении толщины был построен график (рис.5), отражающий зависимость толщины покрытия от величины напряжения смещения. График строился по средним значениям толщины покрытий на каждом из 4-х образцов из нержавеющей стали. На каждом образце толщина была измерена в 10 различных точках. По графику видна тенденция к снижению толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.



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

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

Для исследования был использован стальной шарик диаметром 3 мм.



**Рис. 6.** Результаты исследования на трибометре.

Таким образом, проведенный эксперимент указывает на связь между значением напряжения смещения и получаемым фазовым составом. При уменьшении напряжения смещения получаются образцы с покрытиями с уменьшенной долей  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Предположительно,

отсутствие образования фазы  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  связана с недостаточностью поверхностной энергии. Подтверждена зависимость между уменьшением толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.

Таблица 2

### Результаты исследования трибологических характеристик

Образец	Коэффициент трения	
	максимальный	средний
Без покрытия	0,432	0,336
K1	0,553	0,421
K2	0,569	0,461
K3	0,578	0,411
K4	0,59	0,353

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тополянский П. А. и др.** Сравнительный анализ свойств износостойких покрытий для повышения стойкости сверл //Металлообработка. – 2013. – №. 4 (76). – С. 28-39. [P. A. Topolyansky et al. Comparative analysis of the properties of wear-resistant coatings to increase the durability of drills, (in Russian). Metalloobrabotka. 2013. №. 4. P. 28-39.]
2. **Логинов 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. [N. Yu. Loginov, R. Yu. Dyatlov, D. Ye. Salabayev. Selecting a Wear Resistant Coating for End Mills, (in Russian). Innovatsii i perspektivy razvitiya gornogo mashinostroyeniya i elektromekhaniki: IPDME-2021 – Innovations and prospects for the development of mining engineering and electro-mechanics: IPDME-2021. 2021, P. 45-49.]
3. **Sundgren J. E., Hultman L.** Growth structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers. In book Materials and Processes for Surface and Interface Engineering. Kluwer Academic Publishers. 1995.
4. **Кирюханцев-Корнеев Ф. В. и др.** Перспективные наноструктурные покрытия для машиностроения //Вопросы материаловедения. – 2008. – №. 2. – С. 187-201. [F. V. Kiryukhantsev-Korneyev, A. N. Sheveyko, Ye. A. Levashov, D. V. Shtanskiy. Promising nanostructured coatings for mechanical engineering, (in Russian). Voprosy materialovedeniya. 2008, №. 2, P. 187-201.]
5. **Åstrand M. et al.** PVD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated cemented carbide cutting tools //Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 188. P. 186-192.
6. **Гаврилов Н. В. и др.** Нанокристаллические покрытия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные реакционным термическим анодным испарением в дуговом разряде при низкой температуре //Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – №. 20. [N. V. Gavrilov, A. S. Kamenetskikh, P. V. Tretnikov, A. V. Chukin. Nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings obtained by reaction thermal anodic evaporation in an arc discharge at low temperature, (in Russian). Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 2017, №. 20(43), P.86–94.]
7. **Локтев Д., Ямашкин Е.** Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий //Наноиндустрия. – 2007. – №. 4. – С. 18-25. [D. Loktev, E. Yamashkin, Methods and equipment for applying wear-resistant coatings, (in Russian). Nanoindustriya. 2007, №. 4, P. 18–25.]
8. **Gavrilov N. V. et al.** Ion assisted deposition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by anodic evaporation in the arc discharge //Surface and Coatings Technology. 2018. Vol. 337. P. 453-460.
9. **Edlmayr V. et al.** Thermal stability of sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings //Surface and Coatings Technology. 2010.Vol. 204. №. 9-10. P. 1576-1581.
10. **Гаврилов Н. В. и др.** Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из  $\alpha$ -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – №. 11. – С. 1558-1562. [N. V. Gavrilov et al. Influence of ion flow parameters on the structure and properties of  $\alpha$ -alumina coatings obtained in an arc discharge by reactive anodic evaporation with ion accompaniment, (in Russian). Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya fizicheskaya. 2019. Vol. 83. №. 11. P. 1558-1562.]
11. **Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.** Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с. [A. A. Andreev, L. P. Sablev, S. N. Grigoriev. Vacuum arc coatings, (in Russian). Kharkiv, NNC HFTI – National Scientific Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology". 2010, 318 p.]

### ОБ АВТОРАХ

**ТУЛИНА Анжела Александровна**, магистрант кафедры «Технология машиностроения» ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия.

**НАЗАРОВ Алмаз Юнирович**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Технология машиностроения» ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия.

**МУХАМАДЕЕВ Венер Рифкатович**, старший преподаватель кафедры «Механики и цифрового проектирования» ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия.

#### METADATA

**Title:** Study of the properties of vacuum arc coatings based on the aluminum oxide system

**Authors:** A.A. Tulina<sup>1</sup>, A.Yu. Nazarov<sup>2</sup>, V.R. Mukhamadeev<sup>3</sup>

**Affiliation:**

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

**Email:** <sup>1</sup>angelatool@yandex.ru, <sup>2</sup>nazarov\_almaz15@mail.ru, <sup>3</sup>vener\_muhamadeev@mail.ru

**Language:** Russian.

**Source:** Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), vol. 27, no. 4 (102), pp. 144-151, 2023. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

**Abstract:** The article describes the study of a coating based on aluminum oxide, obtained by the method of vacuum-arc evaporation on samples of hard alloy VK8 with different values of the bias voltage. A number of tests were carried out, including a scratch test, tribological tests in order to establish the nature of the wear of the coating with the coating technology used. The results showed that under the spraying and testing modes used, this coating is plastically deformed without showing the wear pattern standard for ceramic coatings.

**Key words:** aluminium oxide; scratch test; tribology; coating; bias voltage; vacuum-smart-arc spraying; hard alloy; phase composition; wear; VK8

**About authors:**

**TULINA, Angela Aleksandrovna**, master's student of Department of Mechanical Engineering of Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia.

**NAZAROV, Almaz Yunirovich**, Ph.D., Senior Lecturer of the Department of Mechanical Engineering Technology, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

**MUKHAMADEEV, Vener Rifkatovich**, Senior Lecturer at the Department of Mechanics and Digital Design, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia