На правах рукописи

Семенчук Наталья Валерьевна

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕДНО-БЕРИЛЛИЕВОГО СПЛАВА ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор **Колубаев Александр Викторович**

Официальные оппоненты:
Гренадёров Александр Сергеевич, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Сыртанов Максим Сергеевич, кандидат технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится « 28 » февраля 2025 г. в 16^{30} на заседании диссертационного совета 24.1.135.02 при ИФПМ СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, проспект Академический, 2/4, e-mail: ovbakina@ispms.ru.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН и на сайте http://www.ispms.ru

Автореферат разослан « » 2024г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук О.В. Бакина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Функциональные свойства конструкционных материалов, такие как износостойкость, коррозионная и электроэрозионная стойкость определяются, прежде всего, контактными взаимодействиями сопряженных поверхностей. При этом в достижении высокой долговечности, кроме механического воздействия, существенную роль играют процессы переноса вещества в зоне контактирования поверхностей: электрохимические и механохимические реакции, а также взаимодействие поверхностей с окружающей средой. В связи с этим разработка методов защиты поверхности от внешних факторов посредством модифицирования структуры материала или нанесения функциональных покрытий является **актуальной**. Перспективными методами модификации поверхности металлов и сплавов в настоящее время являются методы нанесения покрытий, основанные на использовании концентрированных потоков энергии. Покрытия обеспечивают высокую твердость, вязкость, теплостойкость и низкий коэффициент трения, что имеет решающее значение для успешного применения высокоэнергетических методов поверхностной обработки в современном производстве.

Несмотря на достигнутый значительный прогресс в методических и технологических вопросах формирования функциональных покрытий с различными свойствами, сдерживающим фактором остается проблема их совместимости с материалом основы. Особенно малоизученными являются вопросы о способах нанесения ионно-плазменных покрытий на пластичные материалы, обеспечивающих получение бездефектной структуры «покрытие – металл» с высокими эксплуатационными свойствами. Основной проблемой, затрудняющей решение этой задачи, является, как правило, несоответствие модулей упругости покрытия и подложки, что приводит к развитию высоких микронапряжений на границе раздела покрытия с основой, обусловливающей разрушение покрытий. Решение этой проблемы должно быть основано на понимании определяющей роли пластической деформации материала основы. В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе имеется ограниченное число публикаций, в которых рассмотрены свойства и технологии нанесения твердых износостойких покрытий на пластичные металлы, в том числе, на медь и ее сплавы. При этом практически не обсуждаются действующие механизмы деградации таких покрытий в условиях экстремальных воздействий. Среди медных сплавов повышенный интерес вызывает бериллиевая бронза (БрБ2), которая применяется для изготовления прецизионных деталей в аэрокосмической отрасли, в производстве электронных и электрических компонентов, электрических контактов для высокоточных приборов и других изделий. В настоящее время чрезвычайно **актуальным** является использование технологий модифицирования поверхностного слоя бериллиевой бронзы с целью повышения ее стойкости к изнашиванию и коррозии.

Степень разработанности темы. Одним из приоритетных направлений современного физического материаловедения является создание нового класса материалов с покрытиями, обладающими широкими функциональными возможностями. К настоящему времени накоплен большой объем данных в области разработки покрытий, которые свидетельствуют о возможности повышения их свойств путем создания многофазной архитектуры различного состава. При этом центральное место в способах нанесения покрытий занимают ионно-плазменные методы осаждения

покрытий со слоями нанометровой толщины, состоящими из высокопрочных нитридов и карбидов переходных металлов. В этом направлении положительные результаты получены при применении наиболее распространенных способов нанесения покрытий – магнетронное и вакуумно-дуговое. Вакуумно-дуговое напыление благодаря высокой, более 90 %, ионизации металлической плазмы обеспечивает наилучшую среди других методов адгезию покрытий к подложке.

В литературе имеются сведения о том, что многослойные покрытия имеют преимущества перед однослойными в тех случаях, когда необходимо объединить различные свойства напыляемых покрытий. Тем не менее, до настоящего времени не достигнуто полного понимания о предпочтениях многослойных покрытий перед однослойными по всем физическим и физико-механическим характеристикам. Работы в этом направлении проводятся во многих научных и учебных организациях, среди которых следует выделить Indira Gandhi Centre for Atomic Research (India), Northwestern University (United States), Stockholms university (Sweden), National Formosa University (Taiwan), Chongqing University (China), Beijing Institute of Technology (China), Manchester Metropolitan University (UK), НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ (Москва), ФТИ НАН Беларуси (Минск), ИСЭ СО РАН (Томск), Сумский государственный университет (Украина), ИФПМ СО РАН (Томск), Уфимский университет науки и технологий (Уфа).

В последние годы подробные исследования, посвященные изучению структуры и физико-механических свойств ионно-плазменных покрытий, были проведены в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Эти исследования основаны на принципах формирования неоднородной структуры покрытий путем создания разных по фазовому составу слоев с целью погашения упругих возбуждений, возникающих при внешних нагрузках. Дальнейшие исследования предусматривают получение и исследование многофазных и многокомпонентных функциональных покрытий на основе нитридов металлов, представляющих собой комплекс «подложка – модифицированный поверхностный слой» с плавно изменяющимися физико-механическими характеристиками, обеспечивающими эксплуатацию в условиях минимального механохимического износа.

Цель работы – получение твердых ионно-плазменных покрытий на поверхности бериллиевой бронзы, исследование их структуры и трибологических свойств, в том числе в условиях пропускания электрического тока большой плотности.

Для достижения поставленной цели требуется решить следующие **задачи**:

1. Исследовать характер изнашивания медно-бериллиевых сплавов в различных структурных состояниях, включая скольжение с токосъемом.
2. Получить ионно-плазменные покрытия разной архитектуры на поверхности бериллиевой бронзы и исследовать их структуру и физико-механические свойства.
3. Исследовать трибологические свойства покрытий на основе нитридов титана и хрома на подложке из бериллиевой бронзы, в том числе в условиях токосъема.

Научная новизна.

1. Экспериментально установлено, что, несмотря на высокую твердость состаренной бериллиевой бронзы БрБ2, ее износостойкость ниже, чем у закаленной со структурой твердого раствора, как при наложении электрического тока, так и без него. Причиной этого служит деформационное упрочнение поверхностного слоя закаленного сплава и

окисление в результате фрикционного нагрева и электрической эрозии, что приводит к постепенному изнашиванию путем отделения дисперсных фрагментов окисленного слоя. Снижение стойкости к износу состаренного сплава обусловлено сменой механизма изнашивания с окислительно-механического износа на комбинированный (окислительно-механический и адгезионный), при котором преобладает адгезионный износ.

2. Показано, что в условиях сухого трения скольжения в композиционном и градиентном покрытиях Cu-Ti на сплаве БрБ2 образуются трещины в результате несовместности деформаций в материале основы и твердого слоя с последующим разрушением покрытий по механизму адгезионного и окислительно-механического изнашивания.

3. Многослойные покрытия CrN/TiN, имеющие выраженную периодичность нанослоев с четкими границами раздела между нанесенными слоями, обладают хорошей адгезией к подложке, не разрушаются и не отслаиваются даже при пластической деформации подложки на глубину, превышающую толщину покрытия.

4. При испытании бериллиевой бронзы и покрытий TiN и CrN с подслоем Cu-Ti в паре с твердым сплавом при наложении электрического тока плотностью более 100 А/см^2 было показано, что контактная электропроводность наиболее высокая при трении образца из бронзы, тогда как наличие покрытия снижает электропроводность. При этом контактная электропроводность «TiN-контртело» вполне удовлетворительная при высокой плотности тока, что открывает перспективы для повышения износостойкости скользящих электрических контактов из бронзы.

Теоретическая значимость. Предлагаемая тема получения многокомпонентных покрытий на пластичные сплавы является недостаточно изученной, а эффективность градиентного состава покрытий, обеспечивающих высокую износостойкость, нуждается в дальнейшем изучении. До сегодняшнего дня в научной литературе не представлены комплексные исследования, позволяющие рекомендовать оптимальную толщину, состав и комбинацию свойств покрытий, полученных ионно-плазменными методами, для работы в условиях трения. Теоретически значимым в настоящем исследовании является использование идеи неоднородности структуры покрытий, получаемых путем создания разных по фазовому составу слоев с целью погашения упругих возбуждений, возникающих в процессе трения. Комбинация градиентной пленки Cu-Me, полученной методом вакуумно-дугового распыления, и последующего процесса плазменного азотирования, используется для модификации поверхностного слоя сплава БрБ2.

Практическая значимость работы заключается в обосновании режимов нанесения ионно-плазменных покрытий на поверхность бериллиевой бронзы, обеспечивающих получение оптимальной толщины и состава многослойных и градиентных функциональных покрытий для работы в условиях трения скольжения при разных нагрузках. Полученные износостойкие покрытия обеспечивают минимизацию нормального механохимического износа, а также обладают высокостабильными свойствами, мало изменяющимися в сложных условиях нагружения. Результаты исследований структуры, твердости и трибологических испытаний позволяют рекомендовать использование ионно-плазменной обработки для упрочнения изделий триботехнического назначения из пластичных и твердых сплавов (Акт испытаний).

Методология и методы исследования

Основой методологии диссертационной работы служили сведения о физических процессах (деформации, разрушения, износа и др.), протекающих при трении скольжения, которые были получены другими исследователями, как представлено в списке литературы. Для изучения особенностей структуры и свойств бериллиевой бронзы с покрытиями и без покрытий был использован комплекс методов исследования: оптическая микроскопия, лазерная сканирующая микроскопия, растровая электронная микроскопия, измерение микротвердости, скретч-тестирование, трибологические испытания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность экспериментальных данных о том, что в условиях пропускания электрического тока структурное состояние сплава БрБ2 определяет его механические и трибологические свойства. В закаленном сплаве механизм изнашивания окислительно-механический, в состаренном – адгезионный.
2. Подобранные параметры ионно-плазменного осаждения позволили получить покрытия многослойной архитектуры с чередующимися слоями CrN и TiN на сплаве БрБ2, которые обеспечили высокую адгезионную прочность, твёрдость и износостойкость.
3. Повышение адгезионной прочности покрытий из TiN и CrN достигается путём нанесения подслоя Cu-Ti и приводит к повышению износостойкости, в том числе в условиях пропускания электрического тока.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена применением современных методов экспериментальных исследований с использованием современного сертифицированного оборудования, а также обоснованностью и согласованностью результатов с данными, представленными в литературных источниках.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях и научных форумах, таких, как: Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск 2019 г., 2020 г.); Всероссийская научная конференция молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ» (Новосибирск, 2020 г.); VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.» (Екатеринбург, 2021 г.); Международный научный форум «Наука и инновации – современные концепции» (Москва, 2022 г.); Международная научно-техническая конференция «Трибология – машиностроению» (Москва, 2020 г., 2022 г.); Международная конференция «Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения», (Томск 2022г., 2023 г., 2024 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 работах, из них 2 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий из списка ВАК, 3 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора состоит в совместной с научным руководителем постановке цели и задач исследования, в подготовке образцов для проведения структурных и триботехнических исследований, проведении испытаний и анализе полученных результатов, написании статей по теме диссертации, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН проект FWRW-2021-0006, а также в рамках соглашения о предоставлении из федерального бюджета гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития Минобрнауки России № 075-15-2024-552.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует специальности «Материаловедение» и паспорту специальности 2.6.17:

п. 5. «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды»;

п. 11 «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи разделов, выводов, списка литературы, включающего 200 наименований. Всего 142 страницы, 67 рисунков, 15 таблиц и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована их цель и основные задачи, определена научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены структура, свойства, применение и трибологическое поведение медно-бериллиевого сплава БрБ2. Рассмотрены методы повышения износостойкости медно-бериллиевых сплавов путем нанесения покрытий. Описано поведение покрытий в условиях трения с токосъёмом. В результате проведенного анализа литературы были сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описан материал исследования, оборудование и режимы нанесения покрытий, методики проведения экспериментальных исследований.

Для исследования в качестве подложки были выбраны образцы из медно-бериллиевого сплава БрБ2 (С17200). Образцы из бериллиевой бронзы подвергали закалке при 800^0С в воде, а также закалке с последующим старением при 315º С в течение 2 часов.

Для повышения износостойкости бериллиевой бронзы были нанесены покрытия различной архитектуры и состава. Процессы осаждения покрытий вакуумно-дуговым плазменно- ассистированным методом проводились на установке «КВАДРО», входящей в состав Комплекса уникальных электрофизических установок «УНИКУУМ» ИСЭ СО РАН. В зависимости от режима осаждения покрытий были использованы дуговые

испарители с катодами из титанового сплава ВТ1-0, меди марки М1 и хрома чистотой 99,5%.

Испытание на сухое трение скольжения, а также трение скольжения в условиях граничной смазки проводили на триботесторе фирмы «TRIBOtechnic» (Франция) при комнатной температуре и стандартной влажности. Трение скольжения бериллиевой бронзы без покрытия осуществлялось по схеме «диск – палец» при нагрузке 20 Н со скоростью 0,1 м/с и длительностью 4 часа. В качестве контртела использовали диск из закаленной стали ШХ15 с твердостью 60 HRC. Трение бериллиевой бронзы без покрытий в закаленном и состаренном состояниях с наложением переменного электрического тока проведено по схеме «вал – вкладыш», без смазки на установке СМТ-1. Трение осуществлялось при нагрузке 20 Н со скоростью 0,1 м/с и длительностью 4 часа. Плотность электрического тока – 5,1 А/см^2. Контртелом служила закаленная сталь Ст45 твердостью 50 HRC.

Скорость изнашивания рассчитывали по формуле:

$$I = \Delta m/t \quad (1)$$

где Δm– потеря массы образца, г; t – время испытаний, час.

Для определения потери массы использовали аналитические весы САРТОГОСМ ЛВ 210-А.

Износостойкость W определяли как обратную величину скорости изнашивания:

$$W = 1/I \quad (2)$$

Трибологические испытания бериллиевой бронзы с покрытиями проводили по схеме «диск – шарик» при нагрузках 1, 3 и 5 Н и скорости скольжения V = 0.1 м/с в течение 2 часов. Трение скольжения осуществлялось в воздушной среде при комнатной температуре и стандартной влажности с граничной смазкой. Смазкой служило минеральное моторное масло SAE 30 W Fuchs. Контртелами при изнашивании покрытий на сплаве БрБ2 служили шарики из оксида алюминия Al_2O_3. Трибологические испытания образцов из сплава БрБ2 с покрытиями TiN и CrN на подслое Cu-Ti, проводили по схеме «палец-диск» без смазки при переменном токе (50 Гц), при давлении Р=0,32 МПа, скорости скольжения v=5 см/с, длина пути 1000 м. В качестве контртела использовали шарик из сплава ВК8 диаметром 6 мм.

Измерения твердости бериллиевой бронзы без покрытий и с покрытиями выполнены на микротвердомере ПМТ-3. Наноиндентирование покрытий на бериллиевой бронзе проводили с помощью настольной системы наноиндентирования ТТХ-ТНТ с нагрузкой до 20 мН. Скретч-тестирование поверхности покрытий с получением данных о профиле и поверхности царапины было выполнено на приборе Revetest-RST (CSM-Instruments, Швеция) при нагружении от 0,5 Н до 50 Н, длина царапины 10 мм.

Адгезионную прочность покрытий к бериллиевой бронзе марки БрБ2 (N, МПа) вычисляли по формуле:

$$N = 9{,}8\frac{aD}{\sqrt{r^2 - a^2}} \quad (3)$$

где D – микротвёрдость подложки, кг/мм^2; микротвёрдость бериллиевой бронзы равна 357 кг/мм^2; r – радиус индентора, равный 0,2 мм; a – радиус контакта при критической нагрузке, мм, равный:

$$a = \sqrt{\frac{W}{\pi D}} \quad (4)$$

где где W – критическая нагрузка на индентор, кг.

Для перевода размерности в систему СИ (МПА) в формулу вводили множитель 9,8.

Структуру поверхности трения бериллиевой бронзы без покрытия, форму частиц износа и содержание кислорода в продуктах износа анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 (Philips, Нидерланды) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором «Genesis» и «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия) с приставкой-микроанализатором Inca X-ACT (Oxford Instruments).

Структуру и фазовый состав полученных покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD и рентгеновского дифрактометра ДРОН–3.0 (“НПП Буревестник”, Россия). Измерения проводили с использованием CuKα излучения, фазовый состав покрытий определяли с помощью программы PowderCell. Микроструктура покрытий выявлялась методом химического травления шлифов, полученных с плоскости поперечного сечения образцов. Структуру покрытий изучали с помощью лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS4000 в оптическом и лазерном режимах. Тонкую структуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором «Genesis», «Quanta» с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором и сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO 50».

В третьей главе представлены результаты структурных исследований закаленной и состаренной бериллиевой бронзы до триботехнических испытаний и после них. Показано влияние наложения электрического тока при трении на эволюцию структуры поверхностного слоя бериллиевой бронзы. Проведен анализ механизма износа бериллиевой бронзы в зависимости от структурного состояния.

Структура бериллиевой бронзы в состоянии закалки представляет собой α-твердый раствор замещения с решеткой ГЦК со средним размером зерна 38±3 мкм и микротвердость 79,6 $HV_{0,2}$. После старения бериллиевой бронзы происходит выделения второй γ'-фазы по границам раздела зёрен. Вторая фаза представляет собой наноразмерные полукогерентные частицы CuBe с объемно центрированной кристаллической решеткой (типа CsCl). Величина среднего размера зерна бериллиевой бронзы после старения составила 45±3 мкм, а микротвердость 293 $HV_{0,2}$.

Результаты измерения весового износа (Δm) и средних значений коэффициента трения ($f_{тр}$) представлены в таблице 1. Коэффициенты сухого трения у закаленного и состаренного образца различаются незначительно. Закаленные образцы, имеющие пониженную твердость, изнашиваются в меньшей степени, чем образцы более твердого состаренного сплава. Это свидетельствует о различиях в механизмах изнашивания закаленных и состаренных образцов бериллиевой бронзы.

Таблица 1 – Износ и коэффициенты трения исследуемых образцов бериллиевой бронзы

Плотность тока, А/см^2	**Закалка**			**Закалка + старение**		
	Δm, г	**$f_{тр.}$**	**W, час./г.**	**Δm, г**	**$f_{тр.}$**	**W, час./г.**
0	0,0278	0,45	144	0,0462	0,44	86
5,1	0,0366	0,41	109	0,0514	0,39	78

Пропускание электрического тока незначительно снижает коэффициент трения, что может быть связано с небольшим повышением температуры в пятнах касания из-за выделения джоулева тепла. Влияние температуры на коэффициент трения не изучалось в рамках данной работы, поэтому этот результат не обсуждается.

По формуле (2) вычисляли износостойкость (W) бериллиевой бронзы в двух структурных состояниях. Из сравнения износостойкости двух структурных состояний БрБ2 следует, что износостойкость закаленного образца значительно снижается при пропускании электрического тока через трибосопряжение, тогда как у состаренного образца износостойкость снижается незначительно (таблица 1). Воздействие электрического тока ведет к снижению прочностных свойств медных сплавов из-за выделения джоулева тепла, что приводит к уменьшению износостойкости.

При трении закаленной БрБ2 происходила интенсивная пластическая деформация поверхностного слоя, которая привела к деформационному упрочнению, о чем свидетельствует наличие следов скольжения (рисунок 1, а) и измерения микротвёрдости (таблица 2). Измерения проводили в поперечном сечении от поверхности образца в глубь с шагом 100±5 нм (от 1 до 7).

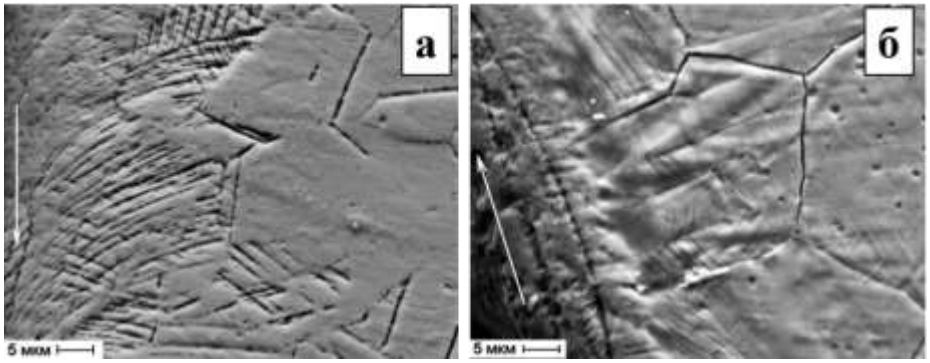


Рисунок 1 – Поперечное сечение образцов сплава БрБ2 в закаленном (а) и состаренном (б) состояниях при трении без электрического тока. Стрелки указывают направление движения контртела

Таблица 2 – Микротвёрдость сплава БрБ2 в разных структурных состояниях после трения

№	**Трение без наложения тока**		**Трение с наложением тока**	
	«закалка»	***«закалка +старение»***	***«закалка»***	***«закалка+старение»***
	Микротвердость (HV)			
1	102,8	144,8	84,1	128,4
2	84,1	152,8	70,1	164,8
3	64,4	144,8	70,1	164,8
4	59,4	168	54,8	164,8
5	59,4	128,4	54,8	144,8
6	64,4	144,8	64,4	144,8
7	64,4	144,8	59,4	164,8

В структуре поверхностных слоев состаренной бериллиевой бронзы явные следы деформационного упрочнения отсутствовали. Вблизи поверхности трения имеются цепочки пор, которые могут способствовать снижению износостойкости. Повышение твёрдости у поверхности трения не наблюдалось, как в случае закаленных образцов (таблица 2). По-видимому, присутствие в структуре состаренной БрБ2 твердых частиц второй фазы (CuBe) является ключевым фактором, снижающим сопротивление деформационному упрочнению в процессе трения.

Анализ состава и морфологии частиц износа является необходимым для понимания действующего механизма износа. Размер и форма частиц износа зависели от структурного состояния бериллиевой бронзы после термической обработки (рисунок 2).

В результате трения скольжения закаленной бериллиевой бронзы без наложения электрического тока и с наложением тока с поверхности трения отделялись ультрадисперсные частицы преимущественно сферической формы, которые впоследствии объединялись в конгломераты (рисунок 2, а). Микроанализ частиц износа показал, что частицы износа закаленной бериллиевой бронзы представляют собой оксиды меди. Следовательно, механизм износа бериллиевой бронзы в закаленном состоянии является коррозионно-механическим. Повышенная износостойкость бериллиевой бронзы в состоянии закалки относительно состаренного состояния, вероятнее всего, обусловлена двумя факторами. Во-первых, поверхностный слой образца упрочняется в результате деформации, что препятствует его разрушению, а во-вторых, на поверхности образуется тонкая оксидная пленка, регулирующая скорость износа. Описанный механизм износа закаленной бериллиевой бронзы объясняет значительное снижение ее стойкости к износу при воздействии электрического тока, так как дополнительное окисление поверхности ускоряет процесс отделения частиц износа.

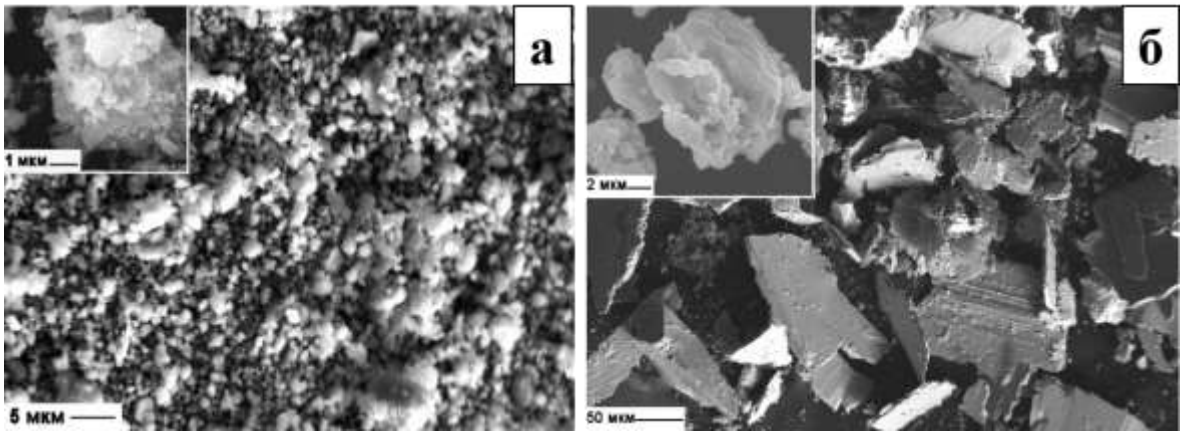


Рисунок 2 – Микрофотографии структуры частиц износа сплава С17200 после испытаний на трение без наложения электрического тока: а – закаленный образец; б – состаренный образец

Износ состаренного образца бериллиевой бронзы с наложением электрического тока и без него происходил путем отделения фрагментов сплава различных размеров и форм в результате комбинированного механизма износа, где преобладающим является адгезионный износ (рисунок 2, б). Элементный анализ состава этих частиц показал совпадение с составом основного сплава и небольшое наличие кислорода, образующегося на поверхности бронзы в результате трения. Наложение электрического тока при трении скольжении не привело к смене механизма износа состаренной бериллиевой бронзы, то есть форма, состав и структура частиц износа оставались неизменными.

По результатам трибологических испытаний и структурных исследований установлено, что снижение стойкости к износу состаренного сплава обусловлено изменением механизма изнашивания с окислительно-механического на комбинированный, где преобладает адгезионный. Упругие межфазовые деформации, возникающие при выделении частиц упрочняющей γ-фазы в процессе старения и

вызывающие растяжение ее кристаллической решетки, обуславливают существенное снижение износостойкости сплава в условиях адгезионного изнашивания. Взаимодействие контактирующих поверхностей образца и контртела приводит к сдвигу слоев образца на участках схватывания и последующему отделению крупных фрагментов. Именно такое поведение определяет более высокий уровень износа состаренного образца по сравнению с закаленным.

Таким образом, более высокая твердость состаренного медно-бериллиевого сплава БрБ2 не гарантирует его успешного использования в трениях, где преобладает адгезионный механизм изнашивания.

Четвертая глава представляет собой описание структуры, фазового состояния, адгезионной прочности и трибологического поведения покрытий на основе меди и титана, нанесенных на бериллиевую бронзу.

Толщина композиционного покрытия Cu-Ti составила 6-7 мкм, послойный микроанализ показал примерно одинаковое распределение элементов Ti и Cu по сечению покрытия (рисунок 3, а). Толщина градиентного покрытия (градиент концентрации Ti), составила 7-8 мкм. Элементный микроанализ показал, что здесь наблюдается градиентное распределение элементов по сечению покрытия (рисунок 3, б). Элементный микроанализ состава сплава под покрытием указал на присутствие титана в материале основы в случае композиционного и градиентного покрытий, что обусловлено диффузией титана в подложку.

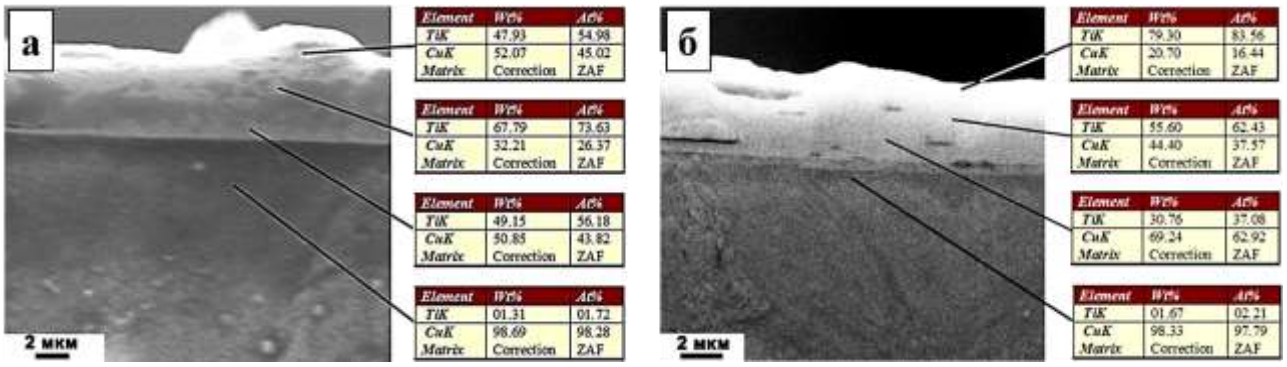


Рисунок 3 – Поперечное сечение бериллиевой бронзы с композиционным (а) и градиентным (б) Cu–Ti покрытиями

По результатам рентгенофазового анализа покрытий установлено, что осаждаемые элементы формируют многофазную структуру на поверхности медно-бериллиевого сплава, состоящую из меди, титана и соединений CuTi, и $CuTi_2$.

Для качественной характеристики тонких покрытий на бериллиевой бронзе использовали скретчтестирование. В результате скретч-тестирования композиционного и градиентного Cu-Ti покрытий было обнаружено, что оба покрытия начинают разрушаться при нагрузке на индентор ~ 5 Н путем отделения небольших фрагментов. сопровождается всплесками сигналов акустической эмиссии. Разрушение композиционного Cu-Ti покрытия вплоть до основного материала происходит по адгезионному-хрупкому механизму при нагрузке ~ 17 Н, а градиентного Cu-Ti покрытия при нагрузке ~ 15Н.

В результате сухого трения скольжения разрушение Cu-Ti покрытий происходило в результате несовместности деформаций материала основы и твердого слоя (происходит образование трещин и разрушение покрытий) (рисунок 5).

Морфология частиц износа покрытий имеет схожий характер, где преобладают крупные частицы износа. Изнашивание бериллиевой бронзы с композиционным и градиентным покрытиями происходило по адгезионно-хрупкому механизму. Элементный анализ частиц износа градиентного и композиционного покрытий показал, что крупные частицы содержат титан и медь, а частицы износа с размерностью 1 мкм и меньше содержат кислород. Сравнение износостойкости состаренной бронзы и образцов с покрытиями, показал, что состаренная бронза и бронза с композиционным покрытием имеют примерно одинаковую износостойкость – (86 час./г). Износостойкость градиентного покрытия оказалась значительно выше и составила 134 час./г.

Рисунок 5 – Образование трещин в Cu-Ti покрытии при трении

В результате трибологических испытаний градиентного и композиционного Cu-Ti покрытий в условиях граничной смазки было обнаружено, что данные покрытия на сплаве БрБ2 обладают недостаточной износостойкостью при трении о шарики из оксида алюминия при нагрузках до 5 Н. Покрытия полностью разрушились при выбранных нагрузках. Разрушение покрытий было адгезионно-хрупким. На поверхности контртела присутствуют налипание фрагментов покрытия.

В пятой главе представлены результаты сравнения структуры, физико-механических и трибологических свойств однослойного TiN и многослойных CrN/TiN покрытий, осажденных на поверхность бериллиевой бронзы.

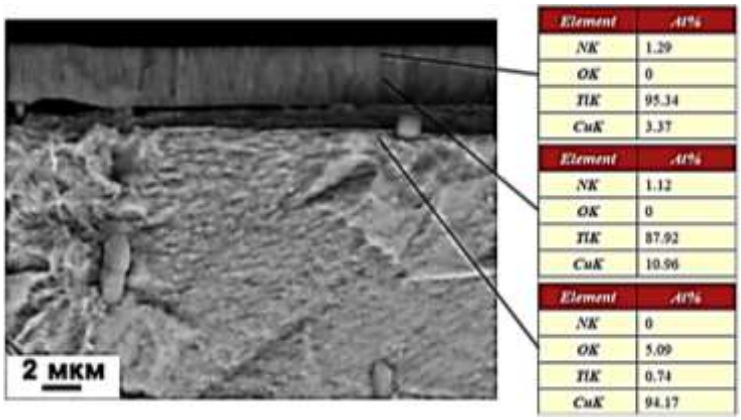


Рисунок 6 – Поперечное сечение (а) и рентгенограмма (б) однослойного TiN покрытия, нанесенного на бериллиевую бронзу

Однослойное покрытие TiN имеет столбчатую структуру, толщина покрытия 4 мкм (рисунок 6). Элементный микроанализ состава сплава под покрытием указал на присутствие титана в материале основы, что обусловлено диффузией титана в подложку. Однослойное TiN покрытие содержит следующие фазы: TiN, Ti_2N. Присутствие рефлексов меди связано с отражением от подложки из-за небольшой толщины покрытия.

Металлографические исследования показали, что 16-слойное и 32-слойное CrN/TiN покрытия с толщиной ~4 мкм имеют структуру с хорошо видимыми границами между слоями (рисунок 7). Толщина слоя в 16-слойном покрытии составила ~250 нм, а в

32-слойном ~125 нм. Наличие четких и гладких границ раздела между слоями указывает на отсутствие перемешивания компонентов слоя.

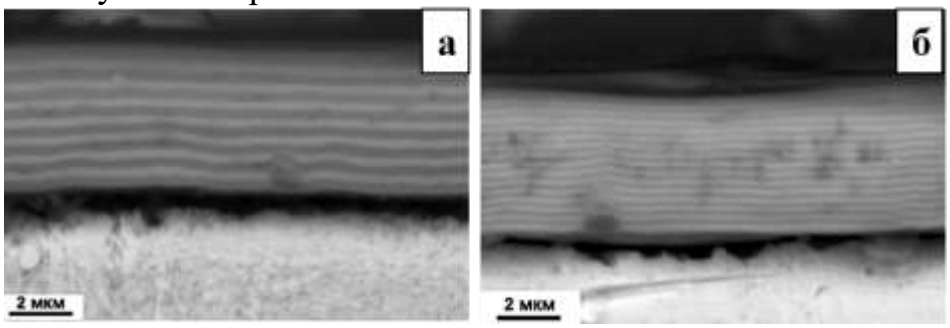


Рисунок 7 – Поперечное сечение бериллиевой бронзы с 16-слойным (а) и 32-слойным (б) CrN / TiN покрытиями

Перед получением многослойных покрытий (16 и 32 слоя) на подложку наносили слой титана толщиной до 100 нм в атмосфере аргона, так как данная толщина является оптимальной для переходного слоя. Промежуточный слой Ti на медной подложке улучшает адгезионные свойства TiN, поскольку промежуточный слой Ti имеет хорошую адгезию с оксидами между подложкой и TiN.

На рентгенограмме сплава БрБ2 с многослойными покрытиями имеются рефлексы TiN, CrN, Cu и CuBe. Рефлексы Cu и CuBe обусловлены отражением от подложки.

При скретч-тестировании однослойного и многослойных покрытий вначале появляются мелкие трещины из-за вдавливания покрытий в подложку. Это сопровождается всплесками сигналов акустической эмиссии. Разрушение покрытий начинается в результате сколов отдельных участков покрытия. Критическая нагрузка разрушения однослойного TiN покрытия равна 10 Н, 16-слойного CrN/TiN покрытия – 10 Н, 32-слойного – 20 Н.

Трибологические испытания показали, что в условиях граничной смазки при нагрузках 1 и 3 Н не было признаков катастрофического износа для однослойного TiN, 16-слойного и 32-слойного TiN / CrN покрытий. При нагрузке 5 Н наблюдалось отслоение верхних слоев покрытия в результате абразивного изнашивания, обусловленного взаимодействием с контртелом из оксида алюминия (рисунок 8).

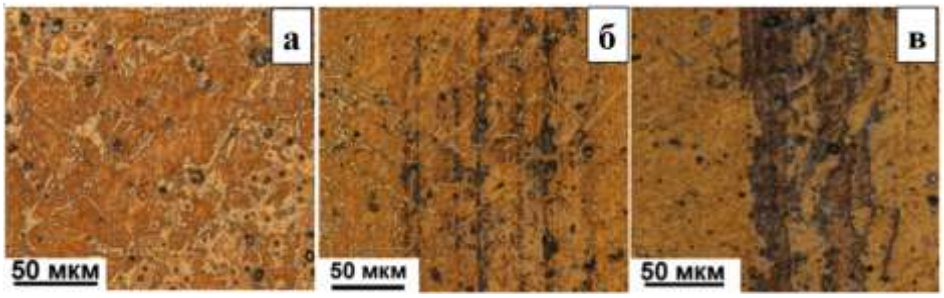


Рисунок 8 – Фрагменты дорожек трения однослойного TiN (а), 16-слойного (б) и 32-слойного (в) CrN / TiN покрытий при нагрузке 5 Н

Таким образом, в процессе трения скольжения многослойные и однослойное покрытия на сплаве БрБ2 изнашивались по механизму микроабразивного трения в паре с оксидом алюминия.

В шестой главе представлены результаты исследования структуры, физико-механических и трибологических свойств, в том числе в условиях токосъема, ионно-плазменных покрытий TiN и CrN с подслоем Cu-Ti, осажденных на поверхность бериллиевой бронзы.

Для повышения адгезии покрытий из TiN и CrN к подложке предварительно перед осаждением покрытия наносили подслой Cu-Ti. Предполагается, что такой переходной слой снизит напряжения между подложкой и нитридным покрытием и повысит адгезию между подложкой и покрытием. Качество нанесенного на БрБ2 покрытия TiN с подслоем Cu-Ti высокое: отсутствуют трещины и пустоты (рисунок 9, а). Покрытие имеет толщину ~7 мкм с видимой границей раздела между покрытием и подложкой. Покрытие CrN с подслоем Cu-Ti имеет толщину ~3 мкм. В структуре покрытия из нитрида хрома также отсутствуют видимые дефекты (рисунок 9, б).

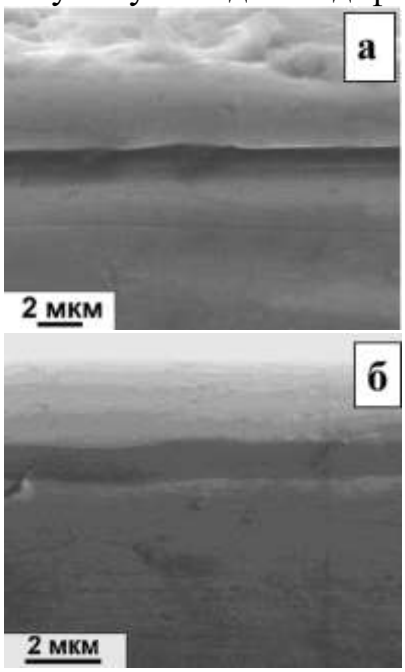


Рисунок 9– Поперечное сечение бронзы БрБ2 с покрытиями TiN (с подслоем Cu-Ti) (а) и CrN(с подслоем Cu-Ti) (б)

На рентгенограмме сплава БрБ2 с покрытием TiN присутствуют рефлексы нитрида титана TiN, интерметаллида CuTi2 и меди. Рентгенофазовый анализ бериллиевой бронзы с покрытием CrN показал наличие рефлексов CrN, Cu, CuTi2 и Cu4Ti. Присутствие рефлексов меди обусловлено наличием подслоя Cu-Ti и отражением от подложки.

При сравнении поведения покрытий при скретчтестировании было выявлено, что оба покрытия начинают разрушаться при нагрузке около 5 Н путем удаления небольших фрагментов покрытия. Полное разрушение покрытия на основе нитрида титана при нагрузке 20 Н, а на основе нитрида хрома пи нагрузке 30 Н.

В результате трибологических испытаний без наложения электрического на поверхности TiN (рисунок 10, б) и CrN (рисунок 10, в) покрытий, нанесенных на сплав БрБ2, нет признаков катастрофического разрушения. Потемнение следов износа могут быть связаны с окислением поверхности.

Внешний вид дорожек износа после трения в условиях токосъема отличается от рассмотренных раннее. Так как электрический ток вызывает выделение джоулева тепла и искрение в пятне контакта, поверхностный слой разупрочняется, что приводит к снижению износостойкости материалов. Исходя из внешнего вида дорожек износа сплава БрБ2 с покрытиями TiN (рисунок 11, б) и CrN (рисунок 11, в) можно предположить, что происходит намазывание частиц износа и окисление поверхности. Как правило, научный интерес вызывают экстремальные условия скольжения материалов при плотности тока j>100 А/см2.

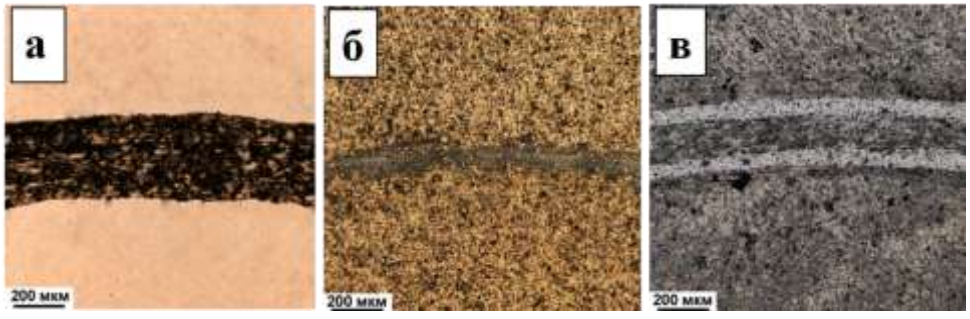


Рисунок 10 – Фрагменты дорожек трения сплава БрБ2 без покрытия (а), с покрытием TiN с подслоем Cu-Ti (б) и с покрытием CrN с подслоем Cu-Ti (в) после трения без наложения электрического тока

Важной характеристикой контакта является контактное падение напряжения U, которое зависит от контактного электросопротивления. Поэтому характеристики скользящего электроконтакта целесообразно рассматривать в зависимости от j. Контактное падение напряжения U у образцов с покрытиями больше контактного падения напряжения БрБ2 (таблица 3).

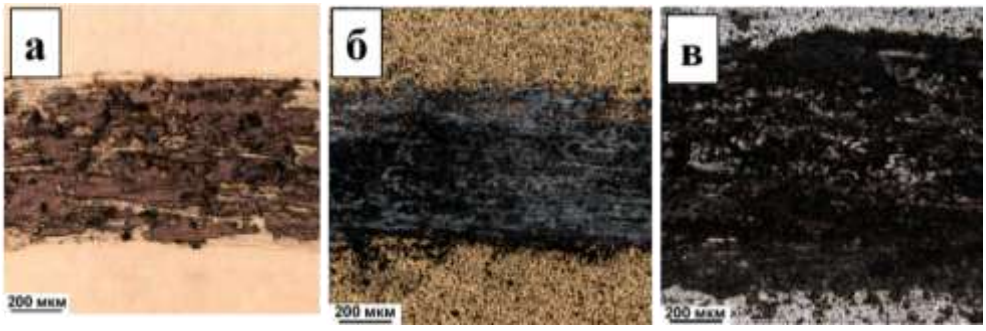


Рисунок 11 – Фрагменты дорожек трения сплава БрБ2 без покрытия (а), с покрытием TiN с подслоем Cu-Ti (б) и с покрытием CrN с подслоем Cu-Ti (в) после трения с наложением электрического тока

Это указывает на меньшее контактное сопротивление «контртело-БрБ2», чем «контртело-покрытие». Плотность электрического тока j наиболее высокая при трении образца из бериллиевой бронзы, тогда как наличие покрытия приводит к снижению плотности электрического тока. Следовательно, электропроводность контакта σ «БрБ2 – контртело» наиболее высокая. Нужно отметить, что электропроводность контакта «TiN(Cu-Ti) – контртело» превосходит электропроводность контакта «CrN(Cu-Ti) – контртело» и вполне удовлетворительная при высокой плотности тока.

Таблица 3 – Электрические свойства скользящих электроконтактов

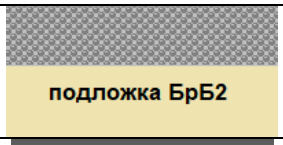
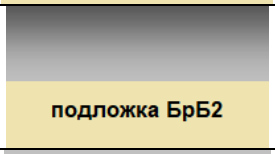
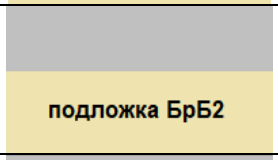
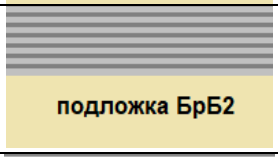
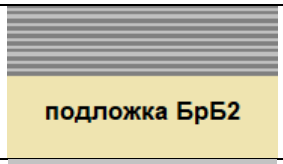
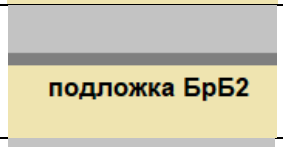
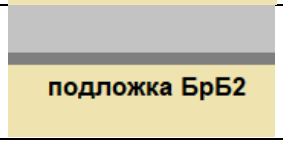
Электроконтакт	U, В	I, А	j, А/см^2	σ, См/см^2
БрБ2	0,75	4,5	1197	1596
TiN	1,22	3,5	1061	869
CrN	1,34	3,5	389	290

Глава семь отображает практическое использование полученных результатов.

Исследование трибологических свойств бериллиевой бронзы явилось продолжением работ, выполненных в ИФПМ СО РАН по изучению характера и причин разрушения контактных колец в токосъемных устройствах управления позиционированием спутниковых антенных установок (договор с АО «Информационные спутниковые системы»). В диссертационной работе были проанализированы характеристики ионно-плазменных покрытий разных архитектур и состава, такие как твёрдость, адгезионная прочность и трибологические свойства при трении скольжения, в том числе в условиях токосъёма (таблицы 3 и 4).

Адгезионная прочность твердых покрытий, нанесенных на бериллиевую бронзу. была рассчитана по формулам (3) и (4). С помощью программного обеспечения конфокального лазерного микроскопа была определена площадь поперечного сечения дорожек износа.

Таблица 4 – Результаты исследования характеристик ионно-плазменных покрытий, нанесённых на сплав БрБ2

Название покрытия	Архитектура покрытия	Толщина покрытия, мкм	Твердость, ГПа	Адгезионная прочность, МПа	Площадь дорожки износа, мкм^2
Композиционное покрытие Cu+Ti		~ 6-7	5,40 ± 0,03	701,6 ± 0,5	3564 ± 20
Градиентное покрытие Cu+Ti		~ 7-8	5,31 ± 0,03	657,5 ± 0,5	2172 ± 17
Однослойное покрытие TiN		~ 4	7,61 ± 0,01	533,7 ± 0,4	269 ± 10
16-слойное покрытие CrN/TiN с подслоем Ti		~ 4	13,10 ± 0,02	533,7 ± 0,5	215 ± 11
32-слойное покрытие CrN/TiN с подслоем Ti		~ 4	14,00 ± 0,02	763,7 ± 0,5	110 ± 9
Покрытие TiN с подслоем Cu-Ti		~ 7	8,10 ± 0,02	763,7 ± 0,4	199 ± 10
Покрытие CrN с подслоем Cu-Ti		~ 3	6,90 ± 0,02	946,7 ± 0,6	301 ± 11

В результате проделанной работы разработаны оптимальные режимы нанесения покрытия, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики. Показано, что наиболее перспективным покрытием для упрочнения поверхности деталей, изготовленных из бериллиевой бронзы, работающих в условиях трения с пропусканием электрического тока, является покрытие на основе TiN с подслоем Cu-Ti. Таким образом, результаты работы могут применяться для упрочнения поверхностей деталей токосъемных колец, изготовленных из сплава БрБ2, в узлах космической техники (акт испытаний приведен в Приложении А).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что структура твердого раствора в закаленном состоянии обеспечивает деформационное упрочнение поверхностного слоя бериллиевой бронзы, что обусловливает более высокую износостойкость по сравнению с состаренным сплавом. При этом механизм изнашивания закаленного сплава является окислительно-механическим, тогда как состаренного – преимущественно адгезионным.

2. Было установлено, что покрытия, полученные осаждением титана и меди на бериллиевую бронзу, состоящие из меди, титана и соединений CuTi, и $CuTi_2$, имеют многофазную композиционную или градиентную структуру в зависимости от режимов ионно-плазменного напыления. Триботехнические испытания покрытий показали, что в условиях сухого трения скольжения изнашивание покрытий осуществляется в два этапа. На первом этапе при превышении предела текучести подложки образуются трещины в покрытии из-за несовместности деформаций в материале основы и твердом слое, на втором этапе происходит отделение крупных и дисперсных частиц износа по адгезионному механизму изнашивания.

3. Установлено, что многослойные покрытия CrN/TiN обладают хорошей адгезией к подложке, не разрушаются и не отслаиваются даже при пластической деформации подложки на глубину, превышающую толщину покрытия. Высокие твердость и когезионная прочность многослойных покрытий CrN/TiN на медно-бериллиевом сплаве обеспечили хорошую износостойкость покрытий при трении скольжения без признаков заметного износа при нагрузке до 5 Н при испытаниях по схеме «шарик-диск».

4. При испытании покрытий TiN и CrN с улучшенной адгезией за счет подслоя Cu-Ti, при наложении электрического тока плотностью более 100 А/см² было показано, что контактная электропроводность покрытия на основе нитрида титана более чем в три раза выше, чем для покрытия из нитрида хрома и имеет удовлетворительную величину для применения в качестве контактных колец в токосъемных устройствах.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Колубаев А.В, Сизова О.В., Денисова Ю.А., Леонов А.А., **Терюкалова Н.В.**, Белый А.В. Многофазные покрытия Cu-Ti, полученные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на медно-бериллиевом сплаве С17200 // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2020. – Т. 22. - № 4. – С. 137-150.

2. A. V. Kolubaeva, O. V. Sizova, **N. V. Teryukalova**, and Yu. A. Denisova. Wear of Quenched and Aged Cu–Be Alloy at Current Transfer // Journal of Friction and Wear, 2020, Vol. 41, No. 6, pp. 559–564.

3. A. V. Kolubaev, O. V. Sizova, Yu. A. Denisova, A. A. Leonov, **N. V. Teryukalova**, O. S. Novitskaya, and A. V. Byeli. Structure and Properties of CrN/TiN Multilayer Coatings Produced by Cathodic Arc Plasma Deposition on Copper and Beryllium-Copper Alloy // Physical Mesomechanics, 2022, Vol. 25(4), pp. 306-317. (Структура и свойства многослойных покрытий CrN/TiN на меди и медно-бериллиевом сплаве, нанесенных методом вакуумно-дугового плазменно-ассистированного осаждения. А. В. Колубаев, О. В. Сизова, Ю. А. Денисова, А.А. Леонов**, Н.В. Терюкалова**, О.С. Новицкая, А.В. Белый // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25, № 2. – С. 35-46.)

4. **Semenchuk N. V.**, N. V.; Kolubaev, A. V.; Sizova, O. V.; Denisova, Yu. A.; Leonov, A. A. Structure and Properties of Multilayer CrN/TiN Coatings Obtained by Vacuum-Arc Plasma-Assisted Deposition on Copper and Beryllium Bronze // Russ. Phys. J. 2023. Vol. 66, № 10. P. 1077–1086.

5. Sizova, O. V., Kolubaev, A. V., Filippov, A. V., **Teryukalova, N. V.,** Denisova, Y. A. (2019). The effect of microstructure on a beryllium bronze wear. 2019. P. 020338.