

УДК 621.9.031

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.201540

## Розробка газофазного процесу нанесення молібденових покриттів стосовно деталей агрегато- і двигунобудування

О. В. Сагалович, В. В. Попов, В. В. Сагалович, С. Ф. Дуднік, Р. П. Попенчук

*Досліджено процес газофазного осадження Мо і Мо-С покриттів шляхом термічного розкладання гексакарбоніла молібдену. Вивчена кінетика росту покриттів в діапазоні 480 °С–540 °С та тиску в реакційному об'ємі від 9 Па до 16 Па. Встановлені залежності швидкості росту покриттів, величини їх мікротвердості від параметрів отримання, а також зміни морфології поверхні покриттів, шорсткості та структури. Досліджені трибологічні властивості отриманих покриттів в парі з бронзою Бр.СуЗНЗС20Ф0,2 на машині тертя 2070 СМТ-1 за схемою «кубик – ролик» в інтервалі навантажень 0,2–1,4 кН. Змащування при визначенні коефіцієнтів тертя здійснювалося методом занурення рухомого контртіла в ванночку з паливом ТС-1, ГОСТ 10227-86. Проведення таких досліджень було обумовлено недостатністю даних з прив'язкою до конкретного обладнання та особливостей об'єкта, на який наноситься покриття.*

*При розробці процесу нанесення покриттів на конкретні деталі відпрацьовані прийоми та засоби, що забезпечують рівномірність нагріву деталей та подачу прекурсору до їх поверхні. В результаті проведених досліджень визначено області параметрів отримання покриттів з різною структурою, швидкістю, твердістю, а також закономірності зміни цих характеристик при зміні основних параметрів процесу отримання таких покриттів. В залежності від умов нанесення покриття можуть мати твердість від ~ 11000 МПа до 18 000 МПа при швидкості росту від 50 мкм/год до 170 мкм/год. Усереднені значення коефіцієнта тертя покриттів з різною мікроструктурою і мікротвердістю становили 0,101 при навантаженні 0,2 кН і 0,077 при навантаженні 1,4 кН.*

*На базі проведених досліджень відпрацьований процес нанесення металевих і метал-карбідних CVD покриттів на основі молібдену стосовно деталей агрегато- і двигунобудування, який може служити основою для розробки промислових технологій*

*Ключові слова: CVD процеси, молібденові, молібден-карбідні покриття, властивості покриттів, трибологічні характеристики, розробка технологій*

### 1. Вступ

Розвиток техніки і таких наукоємних її напрямків як авіація висувають все зростаючі вимоги до виробів і матеріалів покриттів, які часто не можуть бути реалізовані в рамках застосування якого-небудь одного методу і вимагають комплексного використання різних методів. Саме такий підхід до вирішення проблем по розробці нових матеріалів і покриттів послужив основою для створення на підприємстві Акціонерне товариство «ФЕД» (АТ «ФЕД» багатofункціонального кластера Avinit.

До складу кластера входять:

– блок *Avinit C* для нанесення твердих і надтвердих багатошарових і наносшарових функціональних покриттів методом модернізованого вакуум-дугового напилення;

– блок *Avinit M* для нанесення покриттів методом магнетронного розпилення;

– блок *Avinit N* для іонно-плазмової обробки;

– блок *Avinit E* для проведення процесів іонного травлення і очищення;

– блок *Avinit V* для нанесення покриттів газофазним (CVD) і плазмохімічним (PECVD) методами.

Перші чотири позиції реалізують групу вакуум-плазмових фізичних методів обробки поверхні і нанесення покриттів (PVD-методів), які широко використовуються в машинобудуванні та інших галузях виробництва. Саме на базі цих методів на АТ ФЕД для підвищення надійності та ресурсу роботи пар тертя в агрегатобудування розроблено та впроваджено в серійне виробництво понад 30 сучасних вакуум-плазмових технологій.

Газофазні методи осадження (CVD – Chemical Vapor Deposition) знайшли широке застосування в мікроелектроніці, у виробництві матеріалів високої чистоти, приладобудуванні і деяких інших напрямках [1–3]. В машинобудуванні ці методи поки ще не набули такого широкого застосування. Це пов'язано, почасти, з тим, що період розвитку газофазного методу отримання матеріалів і покриттів збігся з не менш бурхливим періодом розвитку вакуум-плазмових фізичних методів осадження (PVD-методів). В силу різних причин PVD-методи нанесення покриттів в той час отримали більш динамічне поширення. Разом з тим CVD-методи мають великі можливості в отриманні матеріалів з різноманітними властивостями: від надтвердих, таких (алмаз, кубічний піронітрид бору) до надм'яких, дозволяють отримувати на складнопрофільних поверхнях с глухими отворами, каналами, різьбами і т.п. безпористі покриття товщиною від одиниць нанометрів до декількох мм з різних металів і сполук, включаючи діелектрики [2, 4]. Тому присутність в складі кластера *Avinit* блоку нанесення покриттів газофазним методом дозволяє більш повно реалізовувати в комплексі переваги і можливості кожного з методів при створенні нових покриттів і технологій їх отримання.

В роботі [5] зазначається, що обмеженість застосування газофазних методів в машинобудуванні в багатому пов'язана з відсутністю доступного спеціалізованого обладнання для реалізації цих методів. Наявність такого обладнання на АТ «ФЕД» дозволяє вести роботи у напрямку створення нових технологій газофазного нанесення покриттів стосовно деталей агрегату – і двигунобудування. Попри великий об'єм досліджень в галузі газофазного осадження покриттів різного складу розробка конкретних технологій вимагає проведення додаткових досліджень з урахуванням як особливостей обладнання, так і виробів, що покриваються. Актуальність проведення такого роду робіт не викликає сумніву.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Перегляд публікацій за останнє десятиріччя щодо застосування газофазних методів нанесення покриттів підтверджує, що, як і раніше, в більшості випадків ці

методи застосовуються в мікроелектроніці, приладобудуванні, інструментальній промисловості [6–10]. Так, в роботі [6] розглядаються питання щодо властивостей та використання покриттів  $\text{TiN/TiCN/Al}_2\text{O}_3$ . Такі покриття наносяться газофазним методом з хлоридів відповідних металів при температурах  $\sim 800$  °С. Це обмежує коло матеріалів, на які можливо наносити покриття при такій температурі, практично, тільки твердосплавним інструментом. В роботі [7] розглядається отримання газофазним методом покриттів на основі молібдену, вольфраму з різних прекурсорів стосовно мікроелектроніки. Акцент зроблений на формуванні тонких і надтонких покриттів різного складу, що мають особливі властивості з позицій застосування в системах квантової електроніки. Формування таких покриттів потребує використання одночасно декількох прекурсорів, які мають різні температури сублімації і хімічної взаємодії. Це створює труднощі для отримання покриттів із з'єднань з необхідними властивостями. В роботі [8] теж розглядаються питання осадження тонких плівок і наноструктур. Складність і недостатня вивченість фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час осадження з газової фази, призводять до того, що розробка нових технологічних процесів газофазного осадження стикається з суттєвими практичними труднощами. Більшість з них стосується оптимізації технології для отримання покриттів із заданими фізико-хімічними властивостями. Автори цієї роботи пропонують свій підхід для вирішення зазначених проблем на основі застосування технології мікрореакторного осадження з газової фази. Робота [9] присвячена плазмово-активованому синтезу покриттів на основі вуглецю для біомедичних виробів. Це приклад досить нової області застосування газофазних методів із специфічними вимогами до властивостей покриттів. Вони перш за все стосуються необхідності мати біосумісність, високу еластичність і інші властивості, які суттєво відрізняються від вимог до покриттів, що застосовуються в машинобудуванні.

Застосування газофазних методів отримання покриттів розглядається в огляді [10]. В ньому автори доходять до висновку, що технології, засновані на використанні методів активованого плазмою газофазного методу осадження (APCVD), економічно обґрунтовані для застосування при виготовленні літєвих батарей та суперконденсаторів. Поодинокі роботи присвячені розробці газофазних методів для застосування в інших галузях. В роботі [11] відпрацьовано процес виготовлення газофазним методом труби з молібдену для використання в якості оболонки ядерного палива шляхом водневого відновлення пентахлорида молібдену при температурі 750 °С. Також, для використання в якості оболонки ядерного палива в роботі [12] опрацьований процес виготовлення труби з SiC при температурі 1100 °С–1200 °С. Прекурсором служило з'єднання  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ . Результати технологічних розробок цих останніх робіт не можуть бути застосовані для нанесення покриттів на деталі вузлів та механізмів в машинобудуванні із-за надто високих температур. Слід відзначити наявність великої кількості робіт, присвячених отриманню газофазним методом покриттів з дисульфиду молібдену, але вони ще не вийшли на рівень можливого практичного застосування у промисловості [13, 14]. Посилань на використання газофазних методів для нанесення покриттів безпосередньо в галузі машинобудування дуже мало.

Успішним прикладом розробки промислової технології та обладнання є нанесення газофазним методом покриттів на основі системи W–C різного функціонального призначення (Hardide-T coating) [15]. Їх товщина може сягати до 100 мкм і застосовуватися як зносостійкі, захисні та покриття іншого призначення як на внутрішніх, так і складнопрофільних поверхнях (порожнина насосу, ротор турбіни). Але даних щодо конкретного методу та умов нанесення покриттів в даній роботі не приводиться, як і посилань на проведення таких робіт раніше. Розробці обладнання та технології нанесення газофазних покриттів з хрому для відновлення та зміцнення деталей сільськогосподарської техніки присвячено ряд робіт групи авторів [5, 16, 17]. В якості прекурсору для отримання хромових покриттів в цих роботах використовується карбоніл хрому. Результати досліджень по розробці газофазних хром-карбідних покриттів для застосування в авіабудуванні приведені в роботах [18, 19]. В цих роботах для нанесення покриттів у якості прекурсору використовувалася металоорганічна речовина «Бархос». Але застосування хрому та його сполук у виробництві небажане з екологічних міркувань. Загальним для перерахованих вище робіт є мотивація щодо використання в технологіях саме газофазних методів – це їх здатність забезпечувати покриття високої якості як на складних зовнішніх, так і внутрішніх поверхнях.

В роботах [20, 21] було встановлено, що Мо покриття, отримані газофазним осадженням з гексакарбоніла молібдену  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , володіють хорошими трибологічними властивостями в парах з твердими і дуже твердими покриттями. Проведені дослідження показали, що газофазні покриття на основі Мо з високою зносостійкістю і низьким коефіцієнтом тертя мають перспективу для застосування в прецизійних вузлах авіаційного агрегатобудуванні.

При виборі того чи іншого методу нанесення покриттів визначальними є властивості покриттів та умови їх нанесення з урахуванням особливостей об'єкта, на який наноситься покриття. Розширення як номенклатури матеріалів покриттів, так і методів їх нанесення, є природними для розвитку технологій нанесення покриттів та сфер їх застосування. Тому дослідження газофазного методу нанесення Мо покриттів є доцільним з точки зору отримання додаткової інформації, необхідної при розробці нових промислових технологій, і більш детального з'ясування властивостей покриттів та можливої області їх застосування.

### **3. Мета і завдання дослідження.**

Метою цієї роботи є розробка газофазного процесу отримання молібденових і молібден-карбідних покриттів для деталей авіаційного агрегатобудування складної форми.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- визначити залежність швидкості росту, структури, твердості, триботехнічних характеристик покриттів від умов їх отримання;
- опрацювати процес нанесення Мо-МоС покриттів та прийоми, що забезпечують отримання покриттів з високою однорідністю по товщині та твердості на деталях агрегатобудування складної форми.

#### 4. Обладнання, матеріали та методики проведення досліджень отримання молібденових покриттів і їх властивостей.

Блок Avinit V (рис. 1) є окремим елементом кластера, який розроблений і виготовлений для реалізації процесів газофазного осадження покриттів з карбонілів групи металів, що включають Cr, Mo, W.



Рис. 1. Блок Avinit V (АТ «ФЕД»)

Основні характеристики блоку Avinit V:

- габарити вакуумної камери (реакційного об'єму) –  $\varnothing$  300 мм,  $L=600$  мм;
- попереднє розрідження в реакційному об'ємі не менше  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па;
- робочий тиск – 2–20 Па;
- спосіб нагріву – індукційній ВЧ генератором потужністю 20 кВт;
- швидкість нанесення покриттів 10–170 мкм/год в залежності від площі поверхні виробів, що покриваються;
- найбільша електрична потужність, що споживається установкою, кВт, не більше 25.

Установка має замкнуту систему прогріву і охолодження вакуумної камери, системи підтримки на заданому рівні температури випарника з металовмісним з'єднанням і паропроводу для транспортування його до реакційного об'єму. Подача в реакційний об'єм прекурсору і робочих газів контролюється та підтримується на заданому рівні контролером.

Контроль за роботою систем, реєстрація та управління основними параметрами процесу здійснюється за допомогою автоматичної системи управління. На рис. 2 наведено фото панелі системи управління і реєстрації параметрів процесу.

В якості прекурсору при нанесенні молібденових покриттів використовувався карбоніл молібдену  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Молібденові покриття наносилися на зразки в діапазоні температур 480–540 °С і тиску в камері від 9 Па до 16 Па. Температура зразків визначалася за допомогою пірометра спектрального відношення ДПР-1 з точністю  $\pm 5$  °С. Тиск в камері змінювали шляхом зміни температури контейнера з карбонілом молібдену, від якої залежала кількість прекурсору, який надійшов в реакційний об'єм. Час нанесення покриттів вибирався таким, щоб товщина покриттів перебувала в межах від  $\sim 40$  мкм до  $\sim 60$  мкм. В якості

зразків для нанесення покриттів використовувалися кубики  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  зі сталі X12Ф1 з твердістю 56...61HRC і шорсткістю  $Ra=0,05 \div 0,063 \text{ мкм}$ . Відпрацювання дослідних процесів нанесення покриттів проводилося з використанням реальних деталей, що застосовуються в конструкціях агрегатів АТ ФЕД.

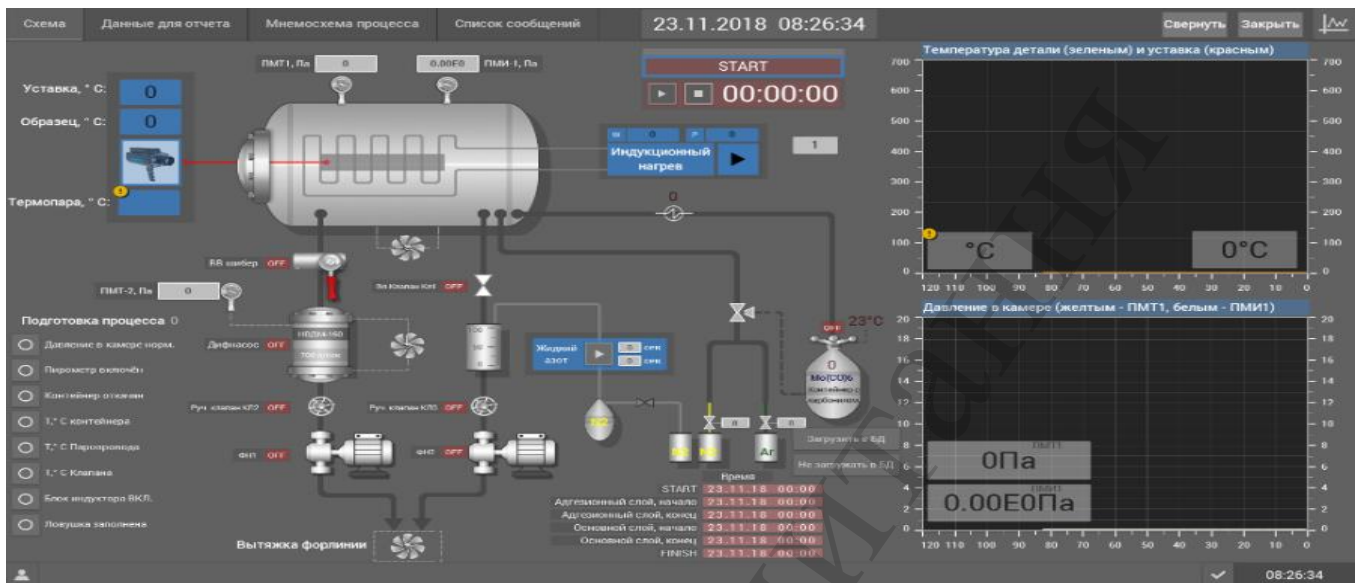


Рис. 2. Панель автоматичної системи управління та реєстрації параметрів процесу з мнемосхемою установки

Властивості покриттів досліджувалися з використанням методів металографічного і рентгеноструктурного аналізів. Структура і морфологія поверхні покриттів досліджувалася з використанням оптичного мікроскопа Altami MET-1C з цифровою камерою (виробник Росія). Шорсткість покриттів визначалася за допомогою профілометра-профілографа JENOPTIK panoscan 855, (виробник Німеччина) мікротвердість – за допомогою твердоміра QNESS Q60M (виробник Австрія) при навантаженні 0,2 кг. Рентгеноструктурні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-2,0 (виробник Росія) в фільтрованому випромінюванні  $\text{Cu-K}\alpha$ . Зйомка дифрактограм для фазового аналізу здійснювалася в схемі  $\theta$ – $2\theta$  сканування з фокусуванням по Брегу-Брентано в інтервалі кутів від 10 до 110 град. Після обробки дифрактограм, визначення кутового положення дифракційних максимумів і ідентифікації фаз за формулою Вульфа-Брегга розраховувалася міжплоскостна відстань  $d_{hkl}$  для кристалографічних площин  $(hkl)$ . Значення параметру ґратки  $a$  визначалося зі співвідношення:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Трибологічні властивості покриттів визначали на машині тертя 2070 СМТ-1 за схемою «кубик – ролик», аналогічній схемі «block-on-ring» відповідно до стандарту ASTM G77-17. Випробування відбувалось в інтервалі навантажень 0,2–1,4 кН. при ступінчастому навантаженні через 0,2 кН. по методикам, описа-

ним в [5, 6]. Час випробування на кожній ступені навантаження складав 120 сек. Контртілом при випробуваннях служили зразки з бронзи Бр.Су3Н3С20Ф0,2 (ВБ23НЦ) у вигляді роликів діаметром 50 мм. Змащування при визначенні коефіцієнтів тертя здійснювалося методом занурення рухомого контртіла в ванночку з паливом ТС-1, ГОСТ 10227-86. Швидкість ковзання при випробуваннях становила 1,3 м/с. В процесі трибологічних випробувань реєстрували значення сили тертя  $F_{тр}$ , нормальне навантаження  $N$ , контактний тиск  $P$ , за величиною яких судили про механічні втрати в трибосистемі. Коефіцієнти тертя визначалися як  $f = F_{тр}/N$ .

Перед проведенням трибологічних досліджень зразки з Мо покриттям піддавалися галтуванню в галтувальній установці ОТЕС CF 2×18 в режимі грубої обробки керамікою DZS 6×6 протягом 60 хв. і стільки ж в режимі фінішної обробки керамікою ZSP 2/2+DZP2. Така обробка в разі незадовільної адгезії покриттів приводила до їх відшарування і відбраковування таких зразків, а також дозволяла згладити мікрорельєф поверхні, що сприяло скороченню часу припрацюванні поверхонь тертя.

Для визначення зносостійкості покриттів проведені випробування з подачею абразиву в зону контакту. Як абразив використовували кварцовий пісок Старовірівського родовища фракції 0,25–0,4 мм. Випробування проводили за схемою Брінелля-Ховарта при навантаженні 0,05 кН на шляху тертя 60 м при швидкості ковзання 0,78 м/с. Контртілом служив «диск» з політетрафторетілену (фторопласт-4) діаметром 50 мм. Величину зносу визначали ваговим методом з точністю  $1 \times 10^{-4}$  гр. Шлях тертя і матеріал «диску» обрані з умови запобігання впливу підкладки на знос покриття.

Відпрацювання дослідних процесів нанесення молібденових і молібденкарбідних покриттів проводилося на деталях з номенклатури, яка застосовується в агрегатах виробництва АТ ФЕД.

## **5. Результати дослідження процесу нанесення молібденових покриттів стосовно деталей агрегато- і двигунобудування.**

### **5. 1. Залежність швидкості росту, структури, твердості, триботехнічних характеристик газофазних Мо-МоС покриттів від умов їх отримання.**

В роботі [20] були проведені дослідження газофазного процесу осадження молібденових покриттів в області температур 350–450 °С і тиску 5–11 Па. У даній роботі діапазон температур і тисків в дослідженнях було розширено в область більш високих значень цих параметрів. Обраний діапазон умов осадження молібденових покриттів, згідно літературним даним, відповідає так званій дифузійній області, в якій швидкість росту покриття контролюється дифузійними процесами перенесення реагенту до реакційної поверхні і відведення продуктів його розпаду [22]. Здійснення процесів розкладання карбоніла молібдену в цій області дозволяє отримувати покриття з максимальною щільністю і швидкістю зростання. На рис. 3 представлені результати дослідження залежності швидкості росту молібденових покриттів від температури при різних значеннях тиску в реакційному об'ємі.

Абсолютні значення швидкості росту в кожному конкретному випадку залежать не тільки від температури підкладки і тиску реагентів в реакційному

об'ємі. На її величину впливають ряд інших факторів, таких як геометрія, розміри камери і зразків, швидкість відкачування газів з камери і інші особливості апаратурного оформлення процесу осадження покриття.

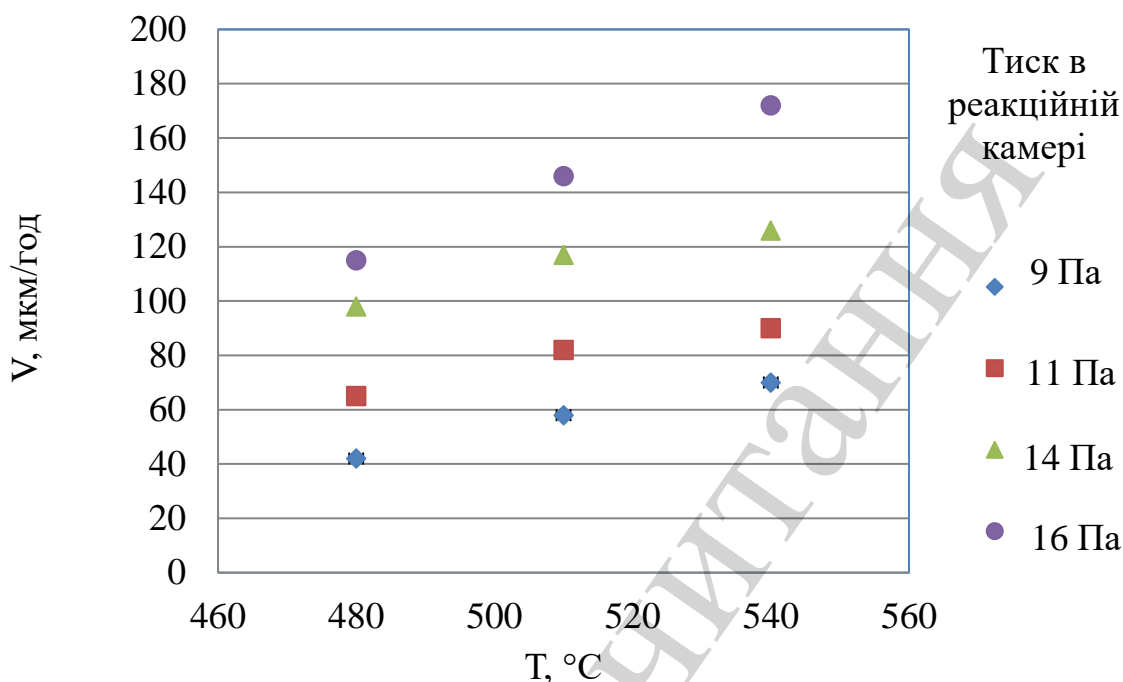


Рис. 3. Залежність швидкості росту Мо покриття від температури підкладки при різних значеннях тиску в реакційному об'ємі

В даному випадку можна констатувати, що швидкість росту молібденового покриття мала досить високі абсолютні значення і могла змінюватися в широких межах від ~40 мкм/год до ~170 мкм/год в залежності від умов проведення експерименту.

Однією з важливих характеристик покриттів при оцінці застосованості їх використання в різних сферах, зокрема, в парах тертя, є їхня твердість. На рис. 4 представлені результати визначення мікротвердості покриттів, отриманих в різних режимах. Твердість покриттів має досить явний характер зміни в залежності від температури осадження і тиску в реакційному обсязі, а саме: твердість молібденового покриття збільшується зі збільшенням тиску в реакційному об'ємі і зменшенням температури його отримання. Відповідно, максимальні значення мікротвердості HV 0,2 на рівні 17950 МПа мали покриття, отримані при температурі 480 °C і тиску 16 Па, а мінімальні значення на рівні 10850 МПа, отримані при температурі 540 °C і тиску 9 Па.

Дослідження морфології поверхні молібденових покриттів показало, що в залежності від температури і тиску в камері при їх осадженні вона може істотно відрізнятися. При температурі осадження 480 °C вона мала глобулярну структуру для всіх значень тиску від 9 Па до 16 Па. При температурі 510 °C поверхня покриття мала глобулярну структуру тільки при тиску 16 Па. При інших значеннях тиску і температурах осадження структура поверхні покриттів мала ви-



гляд сукупності кристалітів неправильної форми різних розмірів. На рис. 5 представлені типи поверхні структури покриттів, отриманих в різних умовах.

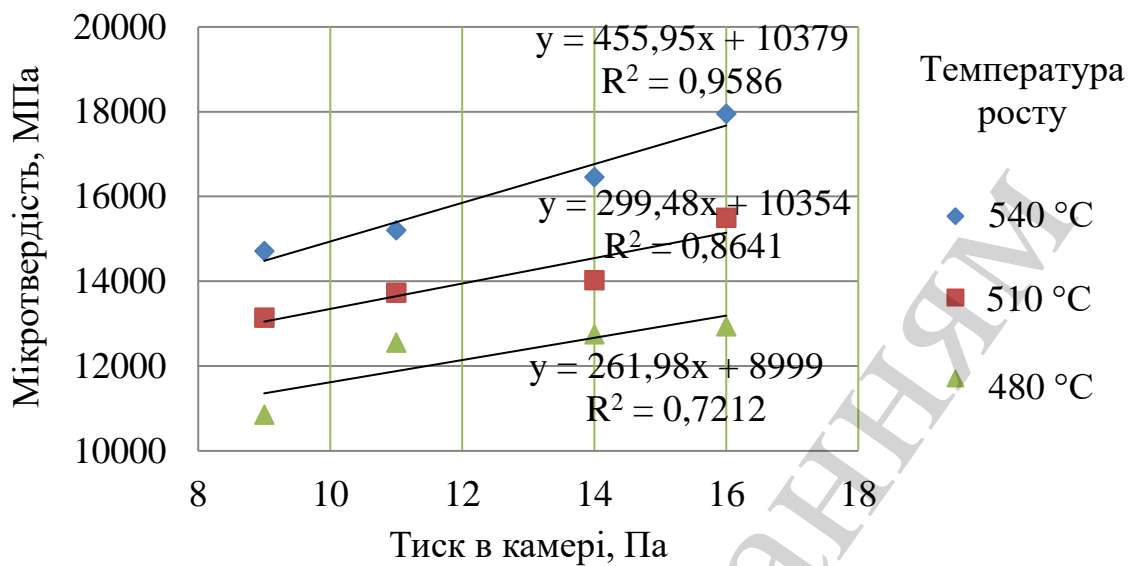
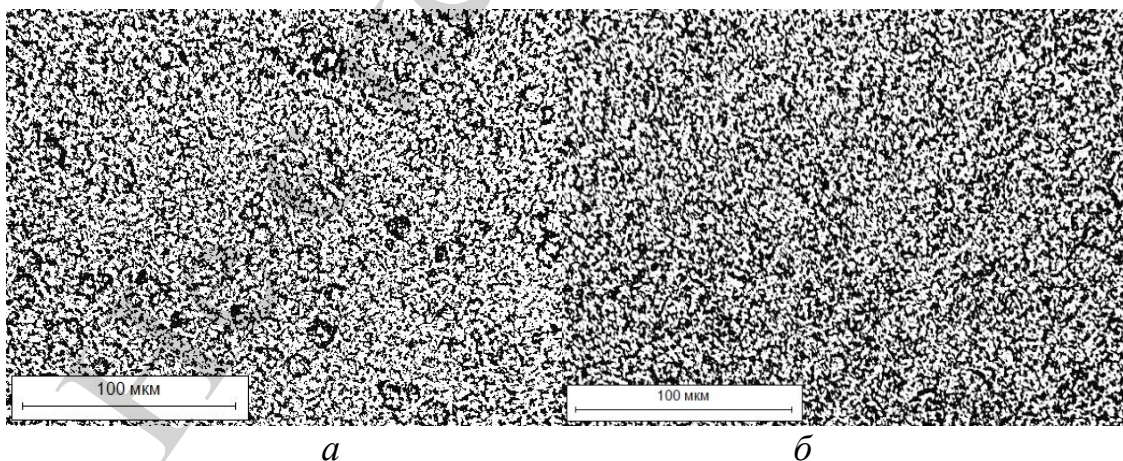


Рис. 4. Залежність мікротвердості покриттів від тиску в камері при різних температурах зростання

Подібні структури поверхні покриттів при зміні умов їх осадження характерні для методу CVD, в тому числі, при осадженні молібденових покриттів з гексакарбоніла молібдену [23].

Область температур та тиску, в яких спостерігаються різні структури молібденових покриттів, може мати різні значення залежно від конструкції реактора, масового потоку карбоніла молібдену та інших факторів.



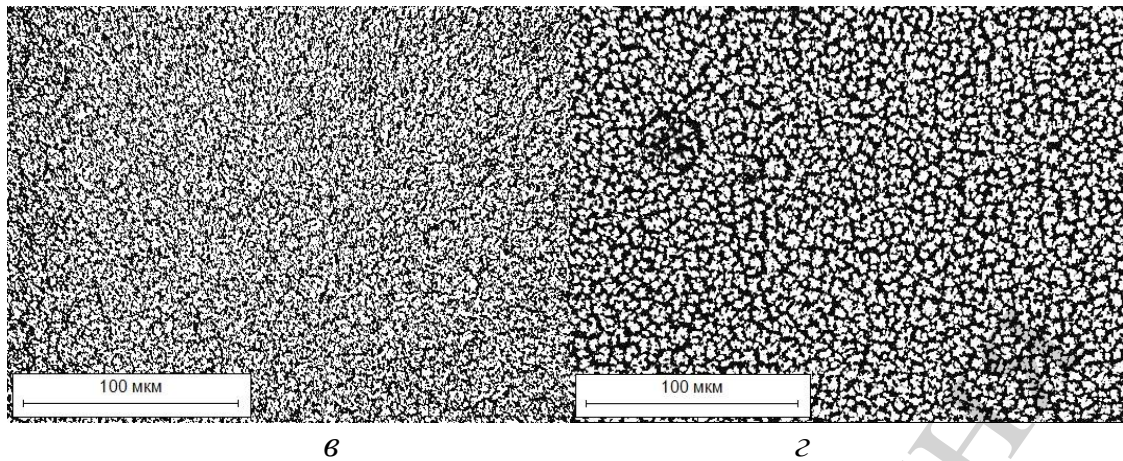


Рис. 5. Морфологія поверхні Мо покриттів, отриманих при температурі осадження 510 °С і різних тисках в камері: *а* – 9Па; *б* – 11 Па; *в* – 14 Па; *г* – 16 Па

Структура покриттів, за винятком покриттів з глобулярною морфологією, мала стовпчастий характер і відрізнялася, в основному, тільки розмірами кристалітів, які корелювали з розмірами структурних елементів поверхні даного покриття. Покриття з глобулярною морфологією поверхні мали шарувату структуру з конусами зростання, що представляють собою сукупність мікрокристалітів в межах кожного з шарів.

Вимірювання шорсткості покриттів показало, що її величина  $Ra$  залежала від температури і тиску в камері і перебувала в межах від  $Ra\ 0,12 \div 0,13$  до  $Ra\ 0,63 \div 0,65$ . Зі зниженням температури осадження і підвищенням тиску шорсткість покриттів зменшувалася і збільшувалася при зворотній зміні цих параметрів.

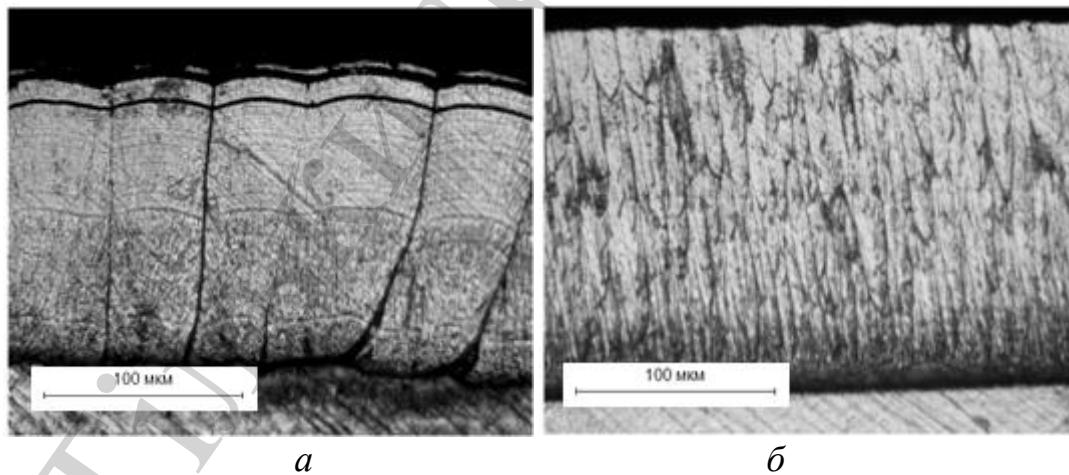


Рис. 6. Характерні структури покриттів з різним типом морфології поверхні: *а* – глобулярної; *б* – мікрокристалічної

Галтування покриттів приводила до помітного зменшення шорсткості покриттів. Найбільшою мірою величина шорсткості після галтовки змінювалася для покриттів з мінімальними значеннями твердості. На рис. 7 наведені мікро-

фотографії поверхні покриттів з різною структурою і значеннями  $Ra$  до і після галтування.

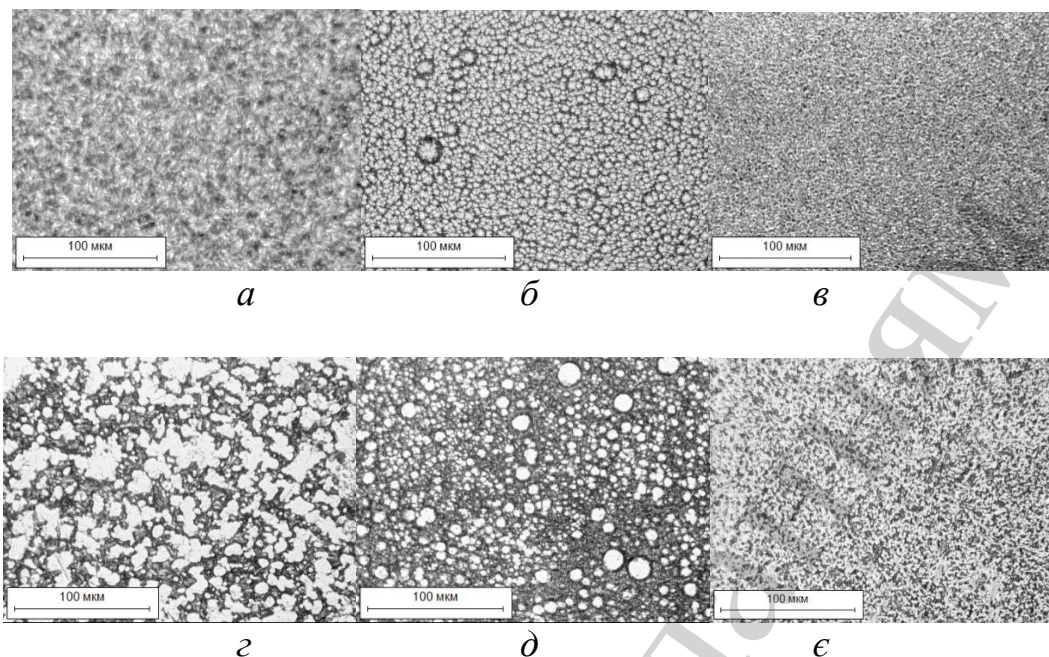


Рис. 7. Мікрофотографії поверхні покриттів та їх шорсткість  $Ra$  : а –  $Ra$  0,63; б –  $Ra$  0,17; в –  $Ra$  0,13 – до галтування; г –  $Ra$  0,37; д –  $Ra$  0,12; є –  $Ra$  0,07 – після галтування

Дослідження морфології поверхні, структури покриттів у вивченому діапазоні умов їх отримання показали, що можна виділити якісно різні за цими характеристикам покриття, а саме: покриття з шаруватою структурою і глобулярною морфологією поверхні і покриття зі стовбчастою структурою і мікрокристалічною структурою поверхні. Якщо порівнювати ці покриття за величиною мікротвердості, то найбільші значення мікротвердості демонструють перші зі згаданої вище групи покриттів. У зв'язку з цим для отримання додаткової інформації про особливості таких покриттів були проведені їх дослідження із залученням рентгеноструктурних методів.

Досліджувалися зразки, що мали покриття з різною структурою і мікротвердістю. Покриття зразка під № 1, що були отримані при температурі 480 °С і тиску 16 Па, мали глобулярну морфологію і мікротвердість 18220 МПа. Покриття зразка під № 2, що були отримані при температурі 540 °С і тиску 16 Па, мали мікрокристалічну структуру поверхні і мікротвердість 12770 МПа.

На дифрактограмах зразків були присутні всі відображення  $Mo$  зі структурою ОЦК. Інших ліній, або ділянок у формі розмитих максимумів від карбідних чи інших фаз не спостерігалось. Інформацію про наявність тієї чи іншої текстури дає розрахунок текстурних коефіцієнтів. Результати розрахунків текстурних коефіцієнтів наведені в табл. 1. Видно, що в зразку № 1 переважає орієнтація (200), а в зразку № 2 – (211).

Таблиця 1.

Текстурні коефіцієнти для відображень Мо

	$T_{110}$	$T_{200}$	$T_{211}$	$T_{220}$	$T_{310}$
Зразок № 1	0,1	2,7	0,4	0,3	1,5
Зразок № 2	0,6	0,6	2,3	0,9	0,6

У табл. 2 наведені результати чисельної обробки дифрактограм: кутове положення, міжплоскісна (міжплощинна) відстань, інтегральна інтенсивність і напівширина для перших п'яти дифракційних ліній, присутніх на дифрактограмах. З наведених у табл. 2 даних випливає, що параметр кристалічної ґратки для зразка № 1 дорівнює 3,1604 Å, а для зразка № 2 – 3,1563 Å, що в обох випадках помітно вище табличного значення 3,1472 Å. Збільшення параметру кристалічної решітки можна пов'язати з наявністю домішок впровадження в покритті і, перш за все, з домішкою вуглецю.

Таблиця 2

Результати чисельної обробки дифрактограм

$hkl$	$2\theta_{\text{макс}}$ , град.	$d$ , $10^{-1}$ нм	$I_{\text{инт}}$ , усл. ед. (ум. од.)	$B_{1/2}$ , град.	$a$ , $10^{-1}$ нм	ОКР, нм
Зразок № 1						
110	40,22	2,2400	24	0,50	3,1604	22
200	58,33	1,5807	91	1,02		
211	73,15	1,2927	23	1,17		
220	86,96	1,1194	2	1,20		
310	100,84	0,9994	45	1,76		
Зразок № 2						
110	40,35	2,2333	64	0,40	3,1563	25
200	58,49	1,5765	10	0,71		
211	73,31	1,2902	74	0,95		
220	87,15	1,1174	9	0,97		
310	101,02	0,9981	15	1,34		

Відомо, що вміст домішки вуглецю зменшується зі збільшенням температури розкладання карбоніла молібдену і зменшенням тиску в реакційному об'ємі [22, 23]. Більш високі значення параметру ґратки для зразка № 1 в цьому випадку можна пояснити великим вмістом домішки вуглецю через більш низьку температуру його отримання в порівнянні зі зразком № 2. Різницею температур осадження покриттів для зразків № 1 і № 2 можна пояснити і різницю величини ДКР цих покриттів, яка, відповідно, була 22 нм і 25 нм.

Таким же чином, а саме різним вмістом домішки вуглецю, можна пояснити хід залежностей твердості молібденових покриттів від температури і тиску в реакційному об'ємі, наведених на рис. 4.

Для визначення трибологічних властивостей молібденових покриттів в парі з бронзою ВБ23НЦ були відібрані зразки, отримані в різних режимах, з мікротвердістю від 11000 МПа до 18000 МПа, що мали різну структуру.

Проведені випробування показали, що зі збільшенням навантаження коефіцієнт тертя всіх без винятку зразків зменшувався аж до максимального навантаження. Це свідчить про здатність роботи випробовуваних пар тертя без утворення задирів на дотичних поверхнях аж до навантаження 1,4 кН. Зіставлення отриманих значень коефіцієнтів тертя для молібденових покриттів з такими їх характеристиками як твердість, структура (морфологія поверхні), шорсткість не виявило будь-якого певного зв'язку. Усереднені по шести зразкам значення коефіцієнта тертя при навантаженні 0,2 кН склали величину 0,101 при мінімальному значенні 0,077 і максимальному значенні 0,11. При навантаженні 1,4 кН середнє значення коефіцієнта тертя становило величину 0,0698 при мінімальному значенні 0,056 і максимальному значенні 0,074.

Випробування на зносостійкість показали, що покриття молібдену з шаруватою структурою, які відрізнялися і найбільшими значеннями мікротвердості, мали знос 0,4–0,9 мг. Покриття із середніми значеннями мікротвердості на рівні 13000–16000 МПа і стовбчастою мікрокристалічною структурою мали знос від 2,4 мг до 5,3 мг. Найбільший знос – до 9 мг мали покриття з меншою твердістю і більш крупною стовбчастою структурою.

При абразивному зносі крихких матеріалів поряд з нормальним механічним зносом контактуючих поверхонь може відбуватися утворення поверхневих мікротріщин з подальшим крихким руйнуванням локальних ділянок поверхневого шару. У шаруватих структурах поширення тріщини від поверхні може локалізуватися в межах одного шару або гальмуватися при подальшому поширенні всередину покриття, зменшуючи тим самим величину і кількість мікротріщин на поверхні тертя. Для стовпчастих структур тріщини по межах зерен можуть безперешкодно досягати підкладки, приводячи до відколів великих фрагментів покриття аж до викришування окремих зерен. Цим можна пояснити наскільки велика різниця між величиною зносу досліджених покриттів із шаруватою і стовбчастою структурою.

Для порівняння з результатами трибологічних досліджень молібденових покриттів було подібним чином проведено визначення трибологічних характеристик пари тертя бронзи ВБ23НЦ з покриттям з твердого хрому, яке досить широко використовується в машинобудуванні. Хромове покриття було нанесене електролітичним способом за заводською технологією, мало мікротвердість 10020 МПа і шорсткість поверхні після механічної обробки  $Ra\ 0,11 \div 0,2$ . Випробування покриття з твердого хрому показали, що коефіцієнт тертя при навантаженні 0,2 кН дорівнював 0,1. Зі збільшенням навантаження, як і в разі випробувань молібденових покриттів, коефіцієнт тертя зменшувався і при навантаженні 1,4 кН дорівнював 0,07. Знос хромового покриття при випробуваннях на зносостійкість склав 3,9 мг. Порівняння результатів, отриманих для молібденових і хромових покриттів, показали, що за коефіцієнтом тертя з бронзою ВБ23НЦ молібденові покриття не поступаються хромовим покриттями і мо-

жуть мати навіть більш низькі значення. Що ж до зносостійкості, то вони можуть перевищувати хромові покриття до 10 разів.

## **5. 2. Опрацювання газозфазного процесу отримання молібденових і молібден-карбідних покриттів для деталей авіаційного агрегату- і двигунобудування складної форми**

При розробці процесу нанесення молібдену осадженням з газової фази на конкретний виріб в ідеалі необхідно було б забезпечення однорідності температури покриваємих поверхонь виробів та адекватних умов доставки і умов масообміну прекурсора уздовж всієї покриваємої поверхні, що потрібно для досягнення однорідності по товщині покриття та його властивостей на поверхні виробу. Вирішення цих питань має комплексний характер і в більшості випадків потребує знаходження компромісу в пошуку рішення між ідеальним і реально можливим забезпеченням зазначених вище умов для конкретних виробів з урахуванням їх форми, геометричних розмірів та інших можливих особливостей. Це вимагає відповідного відпрацювання конструкції індуктора, режимів нагріву до заданої температури та розробки необхідного оснащення.

В результаті проведених досліджень була відпрацьована геометрія і розміри індукторів для різних дослідних деталей, які забезпечили рівномірний нагрів покриваємих поверхонь.

Найбільш складним було вирішення задачі по забезпеченню необхідних умов доставки і умов масообміну прекурсора уздовж всієї поверхні поршня (рис. 8) для отримання однорідного по товщині покриття на поверхні виробу.



Рис. 8. Фото поршня.

Вирішення цього завдання було досягнуто шляхом розробки конструкції газорозподільного тракту з можливістю використання сопел різного виду і з різним опором потоку прекурсору, а також можливістю переміщення сопел уздовж поверхні виробу. Експериментально підібрано положення сопел, їх конфігурація і перетин соплових отворів, які забезпечили отримання достатньо рівномірних по товщині покриттів на поршні. На рис. 9 представлено фото газорозподільного тракту, використаного при нанесенні покриття на поршень, а на

рис. 10 схематичне зображення реакційної камери з паропроводом і газорозподільними соплами для подачі парів карбоніла молібдену до поверхні виробу.



Рис. 9. Фото газорозподільного тракту, використаного при нанесенні покриття на поршень.

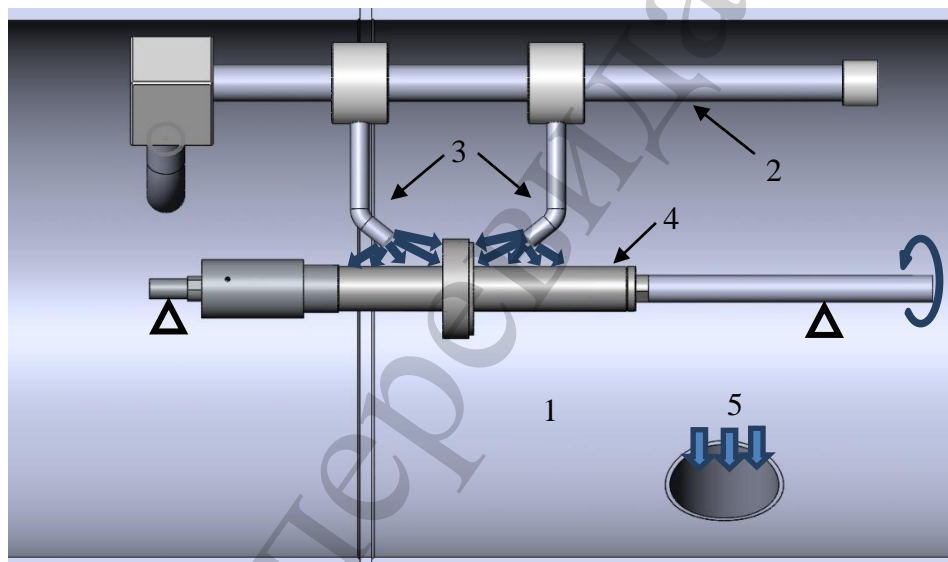


Рис. 10. Схематичне зображення реакційної камери з паропроводом і газорозподільними соплами для подачі парів карбоніла молібдену до поверхні виробу, що покривається: 1 – реакційна камера; 2 – паропровід; 3 – газорозподільні сопла; 4 – виріб, що покривається (поршень); 5 – отвір для відводу продуктів розпаду карбоніла молібдену з реакційної камери

При виборі умов нанесення покриття та їх оптимізації виходили з вимог, що ставились до характеристик покриття на дослідних деталях. За цих вимог неоднорідність покриття по товщині та мікротвердості не повинна була перевищувати 10 %. Що до величини мікротвердості, то вона повинна забезпечувати зносостійкість, порівняну зі зносостійкістю покриття з твердого хрому. Величина мікротвердості молібденових покриттів в цьому випадку повинна була відповідати значенням в межах 13000–16000 МПа. Дослідження характеристик Мо покриття, отриманого на поршні в оптимізованих умовах проведення про-

цесу, показали, що товщина покриття на всій контролюємій поверхні не виходила за межі 10 % від середнього значення 66 мкм, а мікротвердість становила 15545 МПа з відхиленням близько 5 %.

При нанесенні молібденових покриттів на робочу поверхню деталі з достатньо простою геометрією, як наприклад шток (рис. 11), була досягнута ще більша однорідність як по товщині, так і по величині мікротвердості. Так, відхилення по товщині покриття не перевищували 2 % від середнього значення 40 мкм, а мікротвердість становила 14810 МПа з відхиленням до 2,5 % від цього значення.



Рис. 11. Фото штока.

Висока однорідність покриттів дозволяє наносити їх з мінімальними допусками на подальшу механічну обробку в розмір або шліфовку і поліровку поверхні до шорсткості  $Ra < 0,08$ . Покриття мають достатню адгезію, витримують обробку галтуванням і шліфуванням без порушення цілісності або відшарувань з забезпеченням необхідної чистоти обробки покритих поверхонь. Отримані результати по розробці процесу нанесення Мо-С покриттів є базовими для розробки дослідно-промислових технологічних процесів нанесення таких покриттів на конкретні вироби авіаційно-технічного призначення.

#### **6. Обговорення результатів дослідження процесу отримання молібденових покриттів стосовно деталей агрегато- і двигунобудування.**

Отримані залежності швидкості росту Мо покриттів від температури та тиску в реакційному об'ємі є характерними для процесів термічного розкладу карбонілу молібдену в умовах, коли швидкість росту покриттів контролюється дифузійними процесами (рис. 3). В цьому відмінність результатів в даній роботі від результатів в роботі [20], в якій швидкість росту покриттів залежала перш за все від температури. Відмінність в температурному діапазоні росту покриттів, яка в роботі [21] становила 350–450 °С, позначалась на структурних та інших характеристиках покриттів, отриманих в даній роботі. Дослідження мікротвердості зразків (рис. 4) показали досить чітку залежність цієї величини від умов осадження покриттів, що дозволяє отримувати покриття з наперед заданими значеннями твердості. В залежності від умов росту покриттів вона могла мати значення від ~11000 МПа до ~18000 МПа. Для порівняння, твердість покриттів Hardide-T на основі W [15] не перевищує 16000 МПа, на такому ж рівні по даним робіт [18, 19] мають твердість



хром-карбідні покриття з «Бархосу». Твердість дуже важлива величина для покриттів при розгляді з позиції застосування їх у якості зміцнюючих або зносостійких покриттів. Підтвердженням цього можуть бути результати випробувань на зносостійкість молібденових покриттів, які вдсятеро перевищили зносостійкість широко поширених в промисловості електролітичних покриттів з твердого хрому, твердість яких не перевищує 11000 МПа. У цьому відношенні, газофазні молібденові покриття можуть не тільки конкурувати з електролітичними покриттями з твердого хрому, але й розглядатися як альтернатива хромовим покриттям в екологічному аспекті. Відомо, що «шестивалентний» хром (CrVI) входить до числа найбільш небезпечних за токсичністю речовин і його використання директивою Євросоюзу (RoHS) вже обмежене при виробництві великого переліку промислової продукції [24]. На такій же підставі метод отримання газофазних молібденових покриттів має переваги у застосуванні перед газофазними методами отримання покриттів на основі хрому.

Результати дослідження процесу нанесення молібденових покриттів та їх властивостей послужили базою при відпрацюванні процесу нанесення покриттів на деталі, які застосовується в агрегатах виробництва АТ ФЕД. Це стосується як конкретних значень при виборі параметрів процесу нанесення покриттів, так і врахування встановлених закономірностей впливу параметрів на кінетику та властивості покриттів. Розробка технології потребує також врахування особливостей обладнання та деталей, на які наноситься покриття з відповідними вимогами до їх характеристик. У разі нанесення покриття на деталі зі складною геометрією, як зазначається в роботі [4], найбільш складною задачею є забезпечення рівномірності покриття по товщині. На прикладі однієї з деталей ця задача була успішно вирішена.

Отримані результати досліджень, прийоми та засоби, що були використані при відпрацюванні процесу нанесення покриттів на конкретні деталі, можуть служити основою для розробки промислових технологій в авіабудуванні та інших галузях.

Конкретні вимоги до характеристик покриття на деталях будуть визначати коло питань, які, можливо, додатково необхідно буде з'ясувати в процесі розробки технології нанесення газофазним методом Мо-МоС покриттів. Перш за все це може стосуватися поведінки покриття в різних трибопарах та умовах їх роботи для визначення оптимальних умов отримання потрібних триботехнічних характеристик покриття. Обладнання для нанесення газофазним методом покриттів можуть мати інші, ніж в даній роботі, способи нагріву деталей, подачі прекурсору та інші особливості, які будуть впливати на кінетику росту і властивості покриття. В подальшому дослідження в зазначених напрямках дозволять більш повно окреслити можливості та переваги застосування методу газофазного нанесення Мо-МоС покриттів на деталі в авіаційній та інших галузях машинобудування.

## **7. Висновки**

1. Проведені дослідження показали, що газофазним методом в обраному діапазоні умов осадження молібденових покриттів з гексакарбонілу молібдену, мож-

на одержувати покриття з твердістю від  $\sim 11000$  МПа до  $18000$  МПа. Визначено області параметрів отримання покриттів з різною структурою, швидкістю, твердістю, а також закономірності зміни цих характеристик при зміні основних параметрів процесу отримання таких покриттів. Випробування пари тертя «молібденове покриття – бронза ВБ23НЦ» в середовищі палива ТС-1 в діапазоні навантажень від  $0,2$  кН до максимального навантаження  $1,4$  кН продемонстрували працездатність роботи випробуваної пари тертя без утворення задирів. Величина коефіцієнта тертя для випробуваних молібденових покриттів з різною структурою і твердістю істотно не відрізнялася і в середньому становила  $0,101$  при навантаженні  $0,2$  кН і  $0,07$  при навантаженні  $1,4$  кН. Випробування на абразивний знос показали, що молібденові покриття з шаруватою структурою, які мають і найбільш високі значення твердості, по стійкості перевершують покриття зі стовбчастою структурою. Зіставлення властивостей молібденових покриттів з характеристиками електролітичних покриттів з твердого хрому, отриманих при аналогічних умовах випробувань, показали, що молібденові покриття за значенням величини тертя не поступаються хромовим покриттям, по твердості можуть перевершують їх до двох разів, а по стійкості до абразивного зносу до  $10$  разів.

2. При розробці процесу нанесення покриттів на конкретні деталі, що застосовуються в агрегатах АТ «ФЕД», відпрацьовані прийоми та засоби, що забезпечують рівномірність нагріву деталей та подачу прекурсору до їх поверхні. Це забезпечило отримання однорідних по товщині та властивостям покриттів на деталях з різною конфігурацією поверхні. Так, на поршні, що мав найбільшу неоднорідність по геометрії поверхні, відхилення по товщині покриття не виходили за межі  $10\%$  від середнього значення  $66$  мкм. Мікротвердість становила  $15545$  МПа з відхиленням близько  $5\%$ . Для деталі з більш простою геометрією поверхні відхилення по товщині покриття не перевищували  $2\%$  від середнього значення  $40$  мкм. Відхилення по мікротвердості становило не більше  $2,5\%$  від середнього значення  $14810$  МПа. Розроблений процес, прийоми та засоби, що застосовувались при нанесенні покриттів на деталі, можуть бути використані як основа для розробки технологій нанесення газофазним методом молібденових покриттів стосовно деталей агрегато- і двигунобудування.

### Література

1. Пауэлл, К., Оксли, Дж., Блочер Мл., Дж. (Ред.) (1970). Осаждение из газовой фазы. М.: Атомиздат, 472.
2. Pierson, H. O. (1997). Handbook of Chemical Vapor Deposition. William Andrew Publishing.
3. Сыркин, В. Г., Бабин, В. Н. (2000). Газ выращивает металлы. М.: Наука, 190.
4. Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science, 48 (2), 57–170. doi: [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(01)00009-3)
5. Ерохин, М. Н., Казанцев, С. П., Чупятов, Н. Н. (2018). Технологическое оснащение процесса получения металлических покрытий CVD-методом

металлоорганических соединений. Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В.П. Горячкина», 6 (88), 40–44.

6. Martinho, R. P., Silva, F. J. G., Martins, C., Lopes, H. (2019). Comparative study of PVD and CVD cutting tools performance in milling of duplex stainless steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102 (5-8), 2423–2439. doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03351-8>

7. Reale, F., Sharda, K., Mattevi, C. (2016). From bulk crystals to atomically thin layers of group VI-transition metal dichalcogenides vapour phase synthesis. *Applied Materials Today*, 3, 11–22. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.12.003>

8. Конаков, С. (2017). Технология микрореакторного осаждения тонких пленок и наноструктур – новый подход к исследованию процесса химического осаждения из газовой фазы. *Наноиндустрия*, 75 (4), 76–82. doi: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2017.75.4.76.82>

9. Santos, M., Bilek, M. M. M., Wise, S. G. (2015). Plasma-synthesised carbon-based coatings for cardiovascular applications. *Biosurface and Biotribology*, 1 (3), 146–160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.001>

10. Drosos, C., Vernardou, D. (2015). Perspectives of energy materials grown by APCVD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140, 1–8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.019>

11. Beaux, M. F., Vodnik, D. R., Peterson, R. J., Bennett, B. L., Salazar, J. J., Holesinger, T. G. et. al. (2018). Chemical vapor deposition of Mo tubes for fuel cladding applications. *Surface and Coatings Technology*, 337, 510–515. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.063>

12. Drieux, P., Chollon, G., Jacques, S., Allemand, A., Cavagnat, D., Bufeteau, T. (2013). Experimental study of the chemical vapor deposition from CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: Application to the synthesis of monolithic SiC tubes. *Surface and Coatings Technology*, 230, 137–144. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.046>

13. Song, W., Yan, J., Ji, H. (2019). Fabrication of GNS/MoS<sub>2</sub> composite with different morphology and its tribological performance as a lubricant additive. *Applied Surface Science*, 469, 226–235. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.266>

14. Singh, A., Moun, M., Singh, R. (2019). Effect of different precursors on CVD growth of molybdenum disulfide. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 772–779. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.230>

15. Zhuk, Y. N. (2011). Advanced CVD coatings: Protect critical parts in harsh environments. *Advanced Materials and Processes*, 169 (8), 21–24.

16. Ерохин, М. Н., Казанцев, С. П., Чупятов, Н. Н. (2017). Износостойкость карбидосодержащих хромовых покрытий, полученных из газовой фазы. Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В.П. Горячкина», 5, 48–53. doi: <https://doi.org/10.26897/1728-7936-2017-5-48-53>

17. Ерохин, М. Н., Чупятов, Н. Н. (2013). Применение химического парофазного осаждения для повышения износостойкости прецизионных деталей гидравлических систем машин и оборудования в животноводстве. Вестник ВНИИМЖ, 4 (12), 61–64.

18. Ильин, В. А., Панарин, А. В. (2011). Пиролитическое карбидохромовое покрытие (технология, оборудование, свойства). Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 13 (4 (2)), 357–360.
19. Васин, В. А., Крит, Б. Л., Невровский, В. А., Сомов, О. В., Морозова, Н. В. (2016). О применении пиролитических карбидохромовых покрытий в узлах трения машин. Электронная обработка материалов, 52 (5), 21–25.
20. Сагалович, А. В., Григорьев, А. В., Кононыхин, А. В., Попов, В. В., Сагалович, В. В. (2011). Нанесение покрытий на сложнопрофильные прецизионные поверхности газофазным методом (CVD). Физическая инженерия поверхности, 9 (3), 229–236.
21. Sagalovych, A., Sagalovych, V. (2013). Mo-C multilayered CVD coatings. Tribology in Industry, 35 (4), 261–269.
22. Сыркин, В. Г. (1985). Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 248.
23. Сыркин, В. Г. (2000). CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 496.
24. Directive 2011/65/EU of the European parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast). Official Journal of the European Union.