

УДК 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64

Оптимизация свойств пиролитических карбидохромовых покрытий

© 2020 г. Н.Н. Щитов, А.А. Лозован

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики (ВНИИА) им. Н.Л. Духова, г. Москва

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва

Статья поступила в редакцию 11.03.20 г., доработана 25.03.20 г., подписана в печать 06.04.20 г.

Аннотация: Обсуждаются пути оптимизации свойств пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП) для различных отраслей промышленности. Область применения ПКХП – это защита поверхностей различных деталей и узлов, выполненных из разных материалов, от коррозии, залипания, высоких температур, различных видов износа. Подобная многофункциональность ПКХП объясняется, в частности, особенностями их структуры, представляющей собой, как правило, «сверхрешетку» из чередующихся относительно твердых и мягких слоев, отличающихся по составу и, соответственно, функциональным характеристикам, таким как микротвердость или модуль Юнга. Подобная структура при определенных периодах и отношениях толщин этих слоев соответствует максимуму критерия качества задачи теории оптимального управления (ТОУ) – обратной задачи, поставленной на классе решений прямой, моделирующей конкретное взаимодействие, например абразивный износ. При этом сама прямая задача, например описание индентирования, является некорректной обратной задачей математической физики, и для ее решения требуется своя оптимальная стратегия. Таким образом, возникает некая иерархия оптимизационных алгоритмов, с помощью которых можно добиться получения лучших функциональных характеристик ПКХП. В случае, если прямая задача типа абразивного износа не поддается формализации, предложено использовать разработанный авторами расчетно-экспериментальный метод, также основанный на применении ТОУ. Основной акцент сделан на совершенствовании технологии осаждения ПКХП для каждого конкретного применения при использовании теории оптимального управления. Для получения ПКХП, отвечающих этим условиям, необходимо при разработке технологического процесса учитывать физико-химические особенности процесса пиролиза прекурсоров, а также влияние различных добавок и катализаторов.

Ключевые слова: пиролитические карбидохромовые покрытия, коррозионная стойкость, износостойкость, теория оптимального управления.

Щитов Н.Н. – канд. техн. наук, гл. специалист ВНИИА им. Н.Л. Духова (127055, г. Москва, ул. Суцневская, 22).
E-mail: nschitov@mail.ru.

Лозован А.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Для цитирования: Щитов Н.Н., Лозован А.А. Оптимизация свойств пиролитических карбидохромовых покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 55–64.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64.

Optimization of pyrolytic chromium carbide coating properties

N.N. Schitov, A.A. Lozovan

Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA), Moscow

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow

Received 11.03.2020, revised 25.03.2020, accepted for publication 06.04.2020

Abstract: The paper discusses ways to optimize the properties of pyrolytic chromium carbide coatings (PCCC) for different industries. PCCC applications include protecting surfaces of different parts and units made of various materials against corrosion, sticking, high temperatures, and various types of wear. Such versatility of PCCCs is explained partly by the peculiarities of their structure that is generally a «superlattice» of alternating relatively hard and soft layers of different composition and, accordingly, functional characteristics such as microhardness and Young modulus. These structures with specific periods and layer thickness ratios correspond to the maximum quality criterion of the optimal control theory (OCT) problem, an inverse problem stated on the class of solutions for a direct problem simulating specific interaction, e.g. abrasive wear. At the same time, the direct problem itself,

e.g. an indentation description, is an incorrect inverse problem of mathematical physics, and it needs its own optimal strategy to be solved. This results in a hierarchy of optimization algorithms that can be used to obtain best PCCC functional properties. When an abrasive-wear type direct problem cannot be formalized, it is suggested to use a computational-experimental method elaborated by the authors that is also based on OCT. The main focus is on the improvement of the PCCC deposition technology for every specific application using the optimal control theory. To obtain PCCCs that meet these conditions, it is required to take into account the physical and chemical features of precursor pyrolysis as well as the effect of different additives or catalysts in the process development.

Keywords: pyrolytic chromium carbide coatings, corrosion resistance, wear resistance, optimal control theory.

Schitov N.N. – Cand. Sci. (Eng.), Chief specialist, Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA) (127055, Russia, Moscow, Suschevskaya str., 22). E-mail: nschitov@mail.ru.

Lozovan A.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of technologies and systems for computer-aided design of metallurgical processes, Moscow Aviation Institute (National Research University) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

For citation: Schitov N.N., Lozovan A.A. Optimization of pyrolytic chromium carbide coating properties. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 55–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-55-64.

Введение

Перспективность защиты изделий от коррозии и износа путем нанесения на их поверхность пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП) доказана уже сравнительно давно [1, 2]. Их преимущества обусловлены высокими эксплуатационными качествами, технологичностью производственного процесса, а также возможностью получения покрытий на изделиях сложной конфигурации и различных габаритов. Описание технологического процесса нанесения ПКХП для авиационной промышленности на современных установках приведено, например, в работах [3, 4]. Относительная простота как самого процесса, так и соответствующего оборудования побуждает исследователей, работающих в совершенно разных областях, изготавливать такое оборудование для своих целей, например для нанесения ПКХП на уплотняющие и маслосъемные кольца двигателей внутреннего сгорания производительностью 120 колец в час [5–7]. Использование технологии ПКХП в узлах трения описано авторами [8]. Большой объем исследований, посвященных как собственно технологии, так и особенно свойствам ПКХП на внутренней поверхности труб с большим аспектным отношением, выполнен за последние годы французскими учеными [9–13].

Область применения ПКХП — это защита поверхности различных деталей и узлов, изготовленных из разных материалов, от коррозии, залипания, высоких температур, различных видов износа. Подобная многофункциональность ПКХП объясняется, в частности, особенностями их структуры, представляющей собой, как правило, в

широком смысле «сверхрешетку» из чередующихся относительно твердых и мягких слоев, отличающихся по составу. Улучшенные, а иногда и оптимальные свойства таких сверхрешеток отмечены уже довольно давно (см., например, [14, 15]).

Достаточно подробная библиография на эту тему дана в работе [9], где авторы прежде всего ссылаются на известный справочник [16], в котором отмечены улучшенные свойства дуплексных структур, сочетающих индивидуальные характеристики различных компонентов или же комбинации градиентных слоев. При этом лучшие результаты достигнуты с применением двух подходов — нанокompозитные покрытия, в которых нанокристаллиты погружены в аморфную матрицу [11], и многослойные периодические покрытия с периодом в несколько нанометров. Отмечено [17–19], что величина периода и количество слоев являются важнейшими параметрами, определяющими функциональные свойства подобных многослойных покрытий. Однако, какими именно должны быть величина периода и соотношение между толщинами разных слоев (скважность), не поясняется.

В работе [9], например, приведена таблица, из которой следует, что величины периодов исследованных структур варьировались от 5 до 2300 нм. Там же представлена классификация многослойных покрытий — изоструктурные и неизоструктурные, в которых комбинируются материалы с термодинамически стабильными межслойными границами. Это, в частности характерно для многослойных нитрид/нитридных покрытий [20] с метастабильной структурой слоев, сформирован-

ной для когерентного сопряжения между собой. Стабилизация метастабильных фаз наблюдается в структурах с периодом в нанометровом диапазоне. Что же касается изоструктурных многослойных покрытий, эпитаксиальное межслойное сопряжение приводит к росту сверхрешетки (в узком смысле) с толщинами слоев, сравнимыми с параметром решетки, т.е. созданием нового материала [21].

Авторы [15] преимущества многослойных периодических структур объясняют с точки зрения концепции оптимальных материалов, сокращенно — «оптиматов» [22], основанной на теории оптимального управления (ТОУ). При этом постоянство состава внутри каждого слоя — следствие принципа максимума Понтрягина (ПМП) [24]. Наилучшим свойствам для каждого конкретного применения действительно должны отвечать совершенно определенные соотношения между толщинами слоев, так же, как и период структуры [23].

Задача ТОУ ставится на классе решений задач, описывающих поведение поверхности при различных видах нагрузки, например контактных задач теории упругости [25] (в частности, внедрение индентора или же воздействие штампа). Если же корректная формализация процесса, например износа, невозможна, то можно применить разработанный также с применением ТОУ экспериментально-расчетный метод определения оптимальных параметров многослойных структур [26]. В частности, этот метод позволил предсказать дальнейшее улучшение свойств сверхрешетки, описанной в [21], при некоторой коррекции скважности, но том же периоде.

Все исследователи, работающие в области нанесения покрытий, стремятся оптимизировать их свойства в том или ином смысле. Как правило, речь идет об однородности по толщине, адгезии, модулю упругости и т.д. Оптимизация в указанном выше смысле, а именно достижение *необходимых для данного применения* значений периода и скважности, до сих пор не рассматривалась. Она подразумевает прежде всего расчет или хотя бы оценку данных параметров, а затем уже разработку технологии, обеспечивающей их достижение. Сами же свойства отдельных слоев являются, скорее, предметом оптимизации массивного материала, осуществляемой по большей части с помощью допирования. Таким образом, говоря об оптимизации свойств покрытий, в частности ПКХП, следует иметь в виду некую *иерархию оптимизационных алгоритмов*.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в кратком описании и сравнительном анализе особенностей этих алгоритмов и их предпочтительной последовательности.

Основные особенности и проблемы технологии

В данной работе первый этап оптимизации, а именно решение задачи ТОУ на классе решений контактных задач теории упругости, подробно не описывается, так как относится, скорее, к области теоретической механики и математической физики. Точно так же не будем останавливаться и на расчетно-экспериментальном методе, призванном заменить расчет в случае невозможности корректной постановки как прямой, так и обратной задач. Перейдем сразу же к особенностям ПКХП, у которых, как отмечено во Введении, периодическая структура в большинстве случаев возникает самопроизвольно. Поэтому важно определить, как оптимизировать процесс для того, чтобы или эта естественная структура не возникала вообще, или же ее параметры соответствовали оптимальным. Первый вариант достигается ограничением числа прекурсоров или же подбором соответствующих ингибиторов, предотвращающих внедрение углерода (C_6H_5SH , C_6Cl_6 и т.д. [13]). Но этот способ резко удорожает процесс и снижает его производительность, а отсутствие в покрытии карбидов ухудшает его функциональные свойства. Поэтому имеет смысл рассматривать только 2-й вариант.

Теоретические основы технологии ПКХП, разработанной под руководством акад. Г.А. Разуваева, достаточно подробно изложены в монографиях [1, 2]. Актуальная расчетная модель МOCVD применительно к ПКХП детально описана в работе [10], где приведена «полная система уравнений», включающая уравнения баланса импульса и энергии, числа частиц и непрерывности и описывающая процесс осаждения. Адекватность этой модели подтверждена сравнением с экспериментом. Общность выводов для всех применяемых в настоящее время технологий ПКХП несколько снижается из-за использования в расчетах реакций с участием только одного хромсодержащего прекурсора — бисбензолхрома. Его распад до монобензолхрома рассматривается как гомогенная реакция, а уже осаждение хрома на поверхность описано просто с помощью коэффициента прилипания монобензолхрома (см. формулу (8) в [10]). Тем самым из

рассмотрения вообще исключаются гетерогенные реакции, а стало быть, и периодические процессы, детально изученные в [1, 2], приводящие к возникновению естественных периодических структур покрытий.

Различные объяснения возникновения естественной многослойной структуры (характерные снимки — рис. 1) представлены в монографии [2, гл. 3]. Рассмотрены кинетика осаждения и автоколебательный характер реакций. В общем случае для описания поверхностных реакций необходимо вводить *поверхностные концентрации*, которые связаны с объемными, используемыми в [10], через изотермы Ленгмюра, Генри или более сложные зависимости, например

$$\frac{da_i}{dt} = f_i(\theta_i, \theta_j) J_i^0 - \sum_j v'_{ij} a_i + v_d^i a_i + \sum_j \alpha_{ij} v'_{ij} a_j,$$

где a_i и a_j — поверхностные концентрации i -го и j -го компонентов соответственно; f_i — вероятность адсорбции молекулы i -го соединения при ударе о поверхность; J_i^0 — поток i -х молекул, падающий на поверхность; v_d^i — константа скорости десорбции i -го соединения; v'_{ij} — константа скорости распада i -го соединения с образованием j -го; θ_i и θ_j — степени заполнения по i -му и j -му соединениям соответственно; α_{ij} — стехиометрический коэффициент реакции $j = \alpha_{ij} i + x$; f_i и v_d^i определяются изотермами адсорбции и зависят от степени заполнения по продуктам. Индекс j в последнем слагаемом правой части означает переменную суммирования, так как в производстве и исчезновении i -го вещества участвуют все j -е компоненты.

На основе анализа кинетики описаны концентрационные колебания в процессе осаждения покрытий из паровой фазы металлоорганических соединений (МОС), ответственные за многослойную структуру ПКХП. Они обусловлены несколькими возможными причинами.

1. Образование при распаде МОС большого количества газообразных углеродсодержащих продуктов, упругость пара которых превышает такую исходных соединений, например бисаренхромовых, в 10^2 — 10^3 раз. В этом случае колебания концентрации МОС определяются конечной скоростью откачки продуктов распада из реактора. Предложена простая система уравнений, из анализа диаграмм распределения корней которой следует, в частности, что *чем больше скорость откачки и меньше константа массопереноса*, тем более вероятно установление состояния равновесия типа фокус, т.е. колебательного режима осаждения. Приведены выражения для частоты колебаний в зависимости от введенных обобщенных параметров, характеризующих эти процессы, рассмотрена зависимость декремента затухания от этих параметров. Таким образом, варьируя эти обобщенные параметры, можно добиться совпадения периода, а также, возможно, и скважности возникающей структуры с наперед заданными.

2. Акустические колебания (распределенная модель). Выделение продуктов распада приводит к локальному повышению (импульсу) давления. При таком механизме спектр колебаний в основном определяется характерным размером камеры и эффективной толщиной продуктов распада око-

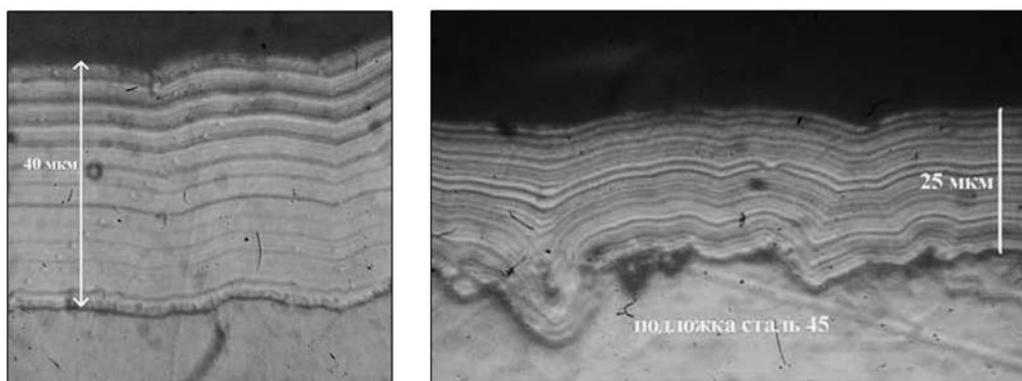


Рис. 1. Микрошлифы пленок хрома, полученных в разных условиях
Адаптировано из работы [27]

Fig. 1. Microsections of chromium films obtained in different conditions
Adapted from the research [27]

ло поверхности подложки, которая *зависит от скорости их откачки*. Другими словами, достижение заданных параметров будет осуществляться помимо дросселирования откачки еще и изменением размеров зоны осаждения.

3. Колебание температуры подложки, обусловленное эндотермичностью процесса.

Таким образом, слоистая структура поверхности может быть вызвана по крайней мере тремя различными причинами, а значит, для описания необходима усовершенствованная система уравнений [10]. На классе решений этой системы также может быть поставлена задача ТОУ в классическом варианте, т.е. когда все переменные, включая управления, являются функциями времени.

Наконец, помимо рассмотренных причин возникновения концентрационных колебаний возможны и многие другие [2, стр.119]: «В реальных системах, как правило, больше степеней свободы, чем в разобранных случаях. В силу этого возникновение неустойчивостей в них гораздо вероятнее. С увеличением числа степеней свободы возможно существование нескольких положений равновесия и возникновение неустойчивостей типа «триггер» или «кипп-реле», «мультивибратор». В то же время отмеченная выше определяющая роль скорости откачки позволяет «навязать» процессу режим вынужденных колебаний, при котором «собственные» будут оказывать незначительное воздействие. С другой стороны, возможны и резонансные явления, если характерные частоты «вынуждающей силы» сопоставимы с собственными.

Характерные времена различных процессов, протекающих при пиролизе МОС, варьируются в диапазоне от 10^{-8} с (время, необходимое для протекания процесса на поверхности), до 10^2 с (время переноса МОС от испарителя к реакционной зоне) [2]. При этом реальные частоты колебаний состава в процессе осаждения могут превышать 100 Гц при автокатализе.

Таким образом, для управления неоднородностью «в режиме резонансов» могут быть использованы:

- периодическое изменение температуры поверхности, например при воздействии ИК-нагрева (частоты 0,01—0,10 Гц);
- периодическая подача МОС и/или катализатора;
- увеличение скорости откачки (частоты 0,1—10,0 Гц);
- воздействие энергетическими пучками — фо-

тонами, электронами, ионами — на обрабатываемую поверхность (частоты — до 1 ГГц, если не рассматривать пико- и фемтосекундные лазеры).

Для характерных скоростей роста ПКХП порядка 100 мкм/ч (или 30 нм/с) такое периодическое воздействие может приводить в самом медленном тепловом случае к появлению слоев толщиной порядка 3 мкм, а в самом быстром — субатомной толщиной. Если считать, что интересующие разработчиков ПКХП для конкретных применений толщины лежат в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм, оказывается, что для осуществления эффективного управления вполне достаточно зонирования реакционной камеры и перемещения из зоны в зону за время до 0,3 с.

Функциональные свойства ПКХП

Для реализации эффективного управления необходимо прежде всего экспериментально определить не только зависимости показателей структуры, но и самих функциональных характеристик покрытия от параметров технологического процесса. Это необходимо как в случае возможности решения задачи ТОУ, так и при применении расчетно-экспериментального метода [26]. Но само по себе определение микротвердости методом индентирования является некорректной обратной задачей математической физики, и ее решение предлагается находить путем подбора наиболее близкого численного решения прямой задачи для конкретного закона изменения параметров Ламе по глубине покрытия [25].

Разработанный авторами [25] математический аппарат в принципе позволяет достаточно точно интерпретировать результаты испытаний неоднородных покрытий, определять необходимый для этого набор экспериментальных данных, учитывать влияние материала индентора. Эффективный модуль упругости, являющийся некоторой средней величиной между средними же значениями модуля упругости покрытия и подложки, или *функция жесткости*, могут быть найдены из решения контактной задачи о внедрении осесимметричного штампа в неоднородное покрытие. На классе же решений этой задачи и следует ставить задачу ТОУ для определения оптимальных параметров сверхтвердых, износостойких покрытий.

Решение же прямой задачи, т.е. задачи об определении отпечатка при заданной нагрузке индентора или штампа, *и заданном, а не подлежащем опре-*

делению, как в обратной задаче, законе изменения упругих параметров по толщине, определяет связь между вдавливающей силой и осадкой индентора, однако функция жесткости более информативна. При использовании параболического индентора функция жесткости имеет вид

$$E_W(a) = \frac{3}{4} \frac{P}{a\delta} \frac{1}{1-v^2},$$

где a — радиус зоны контакта, P — действующая сила, δ — перемещение индентора. Для неоднородного покрытия она является функцией безразмерного параметра — отношения радиуса зоны контакта к толщине покрытия (a/H). Каждый индентор фиксированного диаметра позволяет измерить некоторые средние характеристики слоя, толщина которого пропорциональна диаметру индентора. Поэтому с помощью набора инденторов на основе разработанного в [25] метода расчета можно определить функцию жесткости в зависимости от глубины. Этот алгоритм напоминает тот, что предложен в [26], а именно — использование тестового набора покрытий с периодической структурой кратно изменяющегося периода.

Приняв во внимание вышесказанное о корректности определения твердости, приведем лишь некоторые ее значения для ПКХП из разных источников. (Покрытия с нанокompозитной структурой, детальные и всеобъемлющие исследования которых представлены в [11], однако так же, как и обсуждение природы их сверхтвердости, в данной статье не рассматриваются в силу отсутствия в них периодики.)

В работах [3, 4] приведены средние значения твердости ПКХП на узлах и деталях, используемых в авиационной промышленности, из литейных алюминиевых сплавов АЛ25 и АЛ26 без конкретизации их формы, габаритов и материалов, составляющие 13–15 ГПа. Это существенно ниже максимальных значений, приведенных в других работах, — порядка 27 ГПа. Такое различие может быть обусловлено материалом подложки. Температура осаждения — 450–550 °С, остаточное давление не приведено, но отмечено, что для установок, описанных в [3, 4], скорость откачки должна быть больше 400 л/с. (По-видимому, имеется в виду истинная скорость откачки, т.е. с учетом пропускной способности откачной арматуры, так как использовался бустерный насос 2НВБМ-160 производительностью 1600 л/с.) Отмечена стойкость к абразивному изнашиванию и нагреву без приведения конкретных цифр.

Из относительно свежих и в то же время подробных работ, посвященных исследованию ПКХП, правда полученных в лабораторной установке, следует упомянуть работу [27]. В ней приведены результаты исследований различных характеристик ПКХП, осажденных в диапазоне температур 400–500 °С «...как на подложки из различных материалов (Al, Cu, Ni, Zr, Mo, монокристаллический Si, сталь ХВГ, сталь 45, стекло) при одинаковых условиях осаждения, так и на подложки из стали при разных температурах процесса». Толщины полученных ПКХП составляли от 10 до 70 мкм при скорости роста в исследованном диапазоне температур до 3,5 мкм/мин. Эта скорость определялась фактически скоростью подвода МОС к поверхности осаждения и скоростью отвода продуктов распада из зоны реакции. При осаждении покрытия МОС подавали как порционно, так и непрерывно, при этом средняя скорость подачи прекурсора за время осаждения была практически одинаковой.

Важно, что авторы [27] отметили роль материала подложки на свойства получаемого покрытия, а также различные температурные зависимости твердости и модуля Юнга, определяющих эксплуатационные свойства ПКХП. На рис. 2 приведены гистограммы, полученные по данным индентирования наноиндентором G-200.

Так, твердость покрытия (H , ГПа) изменялась от 19 на стали ХВГ (значение для стали 4,8) до 16,5 на алюминии (для алюминия — 0,9), а модуль Юнга (E , ГПа) — от 269 (215) до 210 (80) также от стали к алюминию. Зато относительная износостойкость ($H/E \cdot 10^2$) возрастала от 7,1 (2,23) для стали до 7,9 (1,13) для алюминия. Относительная стойкость к пластической деформации покрытий ($H^3/E^2 \cdot 10^2$ — показатель, использованный автором [14] в качестве основного) изменялась от минимального значения 7 (цирконий) до максимального 10 (алюминий). Из-за разных температурных зависимостей твердости и модуля Юнга, а также разных степенных зависимостей относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации оптимальные температуры осаждения для этих характеристик отличаются. Износостойкость и стойкость к пластической деформации оказались наилучшими для осаждения в диапазоне температур 500–530 °С (неизотермический режим с повышением температуры).

Специально исследовались коррозионная стойкость и кавитационный износ ПКХП на подложках из сплава ZrNb (2,5 %), используемого для

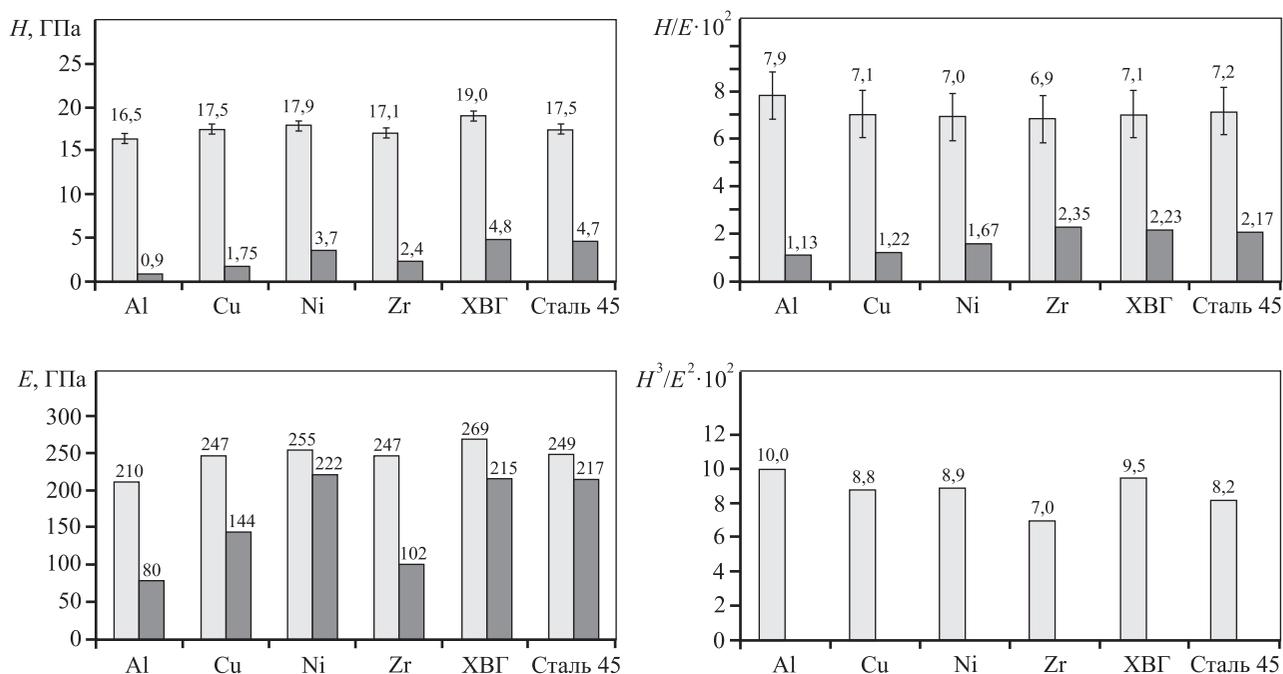


Рис. 2. Гистограммы механических свойств ПКХП (светлые столбцы) и материалов подложек (темные)
Адаптировано из работы [27]

Fig. 2. Hystograms of mechanical properties for pyrolytic chromium carbide coatings (light columns) and substrate materials (dark columns) [27]

изготовления ТВЭЛ в атомной промышленности. Покрытия показали хорошую совместимость с этим сплавом, а также высокие коррозионную стойкость и стойкость к кавитационному износу. Как уже отмечалось во Введении, именно ТВЭЛ, точнее, их внутренняя поверхность, являются основным объектом исследования авторов [9–13]. В работе [13] это объяснено наличием международного проекта по созданию материалов с улучшенными против ядерных катастроф свойствами «Enhanced Accident Tolerant Fuels» (EATF).

Что касается оптимизации собственно технологического процесса, то в [27] отмечено, что: «Регулирование сечения отверстий для откачки из объема реакционной зоны и изменение скорости подачи прекурсора в зону осаждения дают возможность управления скоростью роста покрытия, толщинами получаемых слоев и размерами их структурных элементов». Объективными же показателями являются, конечно, плотности потоков, падающих на поверхность молекул МОС и покидающих ее молекул продуктов распада.

Наконец, можно привести еще и максимальные значения микротвердости для покрытий с добавками [2, стр. 239]: «Добавление молибде-

на и ванадия увеличивает твердость пленок в среднем до 2100–2300 кг/мм². Особенно высока микротвердость хромомолибденовых покрытий (до 2700 кг/мм²) на образцах, предварительно покрытых слоем никеля (5–10 мкм)». Схожие данные приводятся и в [11], но не при введении тугоплавких добавок, а при повторном использовании продуктов распада.

Если же говорить об искусственно созданных многослойных структурах, например CrC_x/CrN [9], то для них заявленная микротвердость возрастает с увеличением числа слоев: с 18,7 ГПа для 10 слоев до 25 ГПа для 20. Это подтверждает необходимость *корректного определения* этого показателя, отмеченная выше. В то же время износостойкость была максимальной для покрытия с 40 слоями — 8 · 10⁻¹⁰ мм³/(Н·м), в отличие от износа покрытия с 20 слоями — 3 · 10⁻⁹ мм³/(Н·м), хотя твердость его несколько ниже — 24,1 ГПа.

Вариация оптимальных параметров ПКХП для конкретных применений прямо констатирована в работе [28]. Она посвящена разработке технологии осаждения ПКХП в атмосфере аммиака, т.е., как и в [9], покрытие содержит слои как с карбидом хрома, так и его нитридом. Так, например, для

мелкоразмерного осевого режущего инструмента рекомендовано предварительное азотирование на толщину 7–10 мкм при твердости по Виккерсу $HV_{0,49} = 1200$ и ПКХП толщиной 2–4 мкм при $HV_{0,49} = 1600$. А вот для деталей машин при сложном нагружении такое же двухслойное покрытие должно иметь толщину первого слоя 40 мкм при $HV = 900$ и второго — 10 мкм при $HV = 1300$. При этом в подтверждение правильности полученных результатов приводятся данные о повышении стойкости сверл в 6–8 раз в ходе промышленных испытаний в ПО «Стрела» (г. Оренбург) без описания вида испытаний. Ясно, что подобный сугубо эмпирический подход, хотя и полезен в ряде случаев, не может служить надежной основой получения наилучших результатов.

Оптимизация технологического процесса

Очевидно, что оптимизация свойств ПКХП для конкретного применения подразумевает и оптимизацию технологического процесса, разумеется, после завершения первого этапа, состоящего в расчете или оценке оптимальных параметров структуры.

Отличительной особенностью ПКХП является возможность управления периодом и скважностью многослойного покрытия при стационарных значениях ключевых технологических параметров. Речь идет о скорости подачи прекурсоров, температуре обрабатываемой поверхности и скорости откачки. Тогда 2-й этап оптимизации состоит в определении параметров возникающей периодики как функций этих ключевых показателей при исследовании шлифов ПКХП и с использованием «меток времени». Подобные метки могут быть введены разными способами, в том числе и с помощью кратковременного введения катализаторов/ингибиторов. Если таким образом удастся найти набор ключевых параметров, которому соответствуют оптимальные для данного применения период и скважность, то дальнейшая оптимизация может сводиться только к изменению свойств отдельных слоев при введении малых добавок.

Если все же необходимо принудительное, зависящее от времени управление, то следует придерживаться известных общих принципов, прежде всего принципа «зонирования обработки», если иметь в виду однокамерное исполнение установки. Оно предполагает, что в разных зонах, областях,

сегментах установки *превалируют* те или иные процессы — очистка, нагрев, нанесение покрытия, последующая модификация и т.д. На практике чаще всего зонирование заменяется или сочетается с временным разделением операций, что оправдано в случаях, когда переходные процессы достаточно малы по сравнению с длительностью основных операций или же несущественно меняют свойства многослойного покрытия. В случае зонирования в каждой из зон при построении расчетной модели можно пренебречь теми или иными процессами, например описанием травления в плазме разряда в области, где этого разряда нет.

Все уравнения усовершенствованной расчетной модели процесса с учетом упрощений могут быть линеаризованы в приближении линейной неравновесной термодинамики, так что при постановке задачи ТОУ на классе решений этих уравнений и применении принципа максимума Понтрягина (ПМП) получим кусочно-постоянные решения. Другими словами, управления, к которым могут быть отнесены состояния различных клапанов, положения заслонок или потенциалы вспомогательных электродов, должны быть кусочно-постоянными функциями времени, а моменты переключений — соответствовать смене знака множителей при этих управлениях в оптимальном гамильтониане в силу ПМП.

Итак, общие рекомендации по оптимизации технологического процесса нанесения ПКХП одновременно на большую группу деталей или крупное изделие могут быть сведены к следующим:

- зонирование обработки, позволяющее добиваться равномерности и воспроизводимости свойств ПКХП;
- обеспечение широкого диапазона скоростей откачки в зонах откачки при ее максимальной равномерности по характерной координате;
- прецизионный нагрев и регулировка температуры обрабатываемой поверхности, что может быть достигнуто комбинацией общих резистивных источников косвенного нагрева, обеспечивающих температуру в камере не ниже температуры испарителя, и ИК-нагревателей в зоне нагрева.

Заключение

Описанный выше алгоритм оптимизации свойств ПКХП, включающий и собственно технологический процесс, позволит наносить покрытия с воспроизводимыми функциональными характе-

ристиками на широкую номенклатуру деталей и узлов для различных областей промышленности. Этот алгоритм включает:

— расчет или оценку оптимальных периода и скважности многослойной структуры;

— проведение тестовых экспериментов для определения зависимости этих параметров от ключевых технологических показателей;

— постановку и решение задачи ТОУ на классе решений задачи массопереноса и многокомпонентной химической кинетики, возможно в присутствии плазмы;

— разработку или модернизацию имеющегося оборудования для реализации найденных в результате этого решения технологических режимов.

Результаты исследований функциональных характеристик, на основании которых ставится задача ТОУ для технологического процесса, должны быть скорректированы с учетом некорректности обратной задачи для неоднородных по толщине покрытий.

Литература/References

1. *Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972.
Razuvaev G.A., Gribov B.G., Domrachev G.A., Salamatin B.A. Organometallic compounds in electronics. Moscow: Nauka, 1972 (In Russ.).
2. *Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В., Каверин Б.С., Козыркин Б.И., Мельников В.В., Суворова О.Н.* Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981.
Gribov B.G., Domrachev G.A., Juk B.V., Kaverin B.S., Kozyrkin B.I., Mel'nikov V.V., Suvorova O.N. Films and coatings deposition by organometallic compounds decomposition. Moscow: Nauka, 1981 (In Russ.).
3. *Ильин В.А., Панарин А.В.* Пиролитическое карбидохромое покрытие (Технология, оборудование, свойства). *Известия Самарского научного центра РАН.* 2011. Т. 13. No. 4(2). С. 357—360.
Ilyin V.A., Panarin A.V. Pyrolytic chromium coating (Technology, equipment, properties). *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2011. Vol. 13. No. 4(2). P. 357—360 (In Russ.).
4. *Панарин А.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б.* Закономерности формирования микроструктуры, фазовый и химический состав пиролитических карбидохромовых покрытий. *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ».* 2015. No. 7. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6.
Panarin A.V., Ilyin V.A., Salahova R.K., Smirnova T.B. The patterns of pyrolytic chromium carbide coatings' microstructure, phase and chemical composition formation. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Trudy VIAM».* 2015. No. 7 (In Russ.).
5. *Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A.* Advanced chromium carbide coatings on piston rings by CVD: A highly adaptable new method with relatively low cost. *Adv. Mater. Proces.* 2012. Vol. 170. No. 7. P. 22—26.
6. *Bryskin B., Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A.* Innovative processing technology of chromium carbide coating to apprise performance of piston rings. *SAE Int. J. Mater. Manf.* 2013. Vol. 6. Iss. 2. P. 131—134. DOI: 10.4271/2012-01-2327.
7. *Bryskin B., Kostylev A., Pokrovsky Y., Lumpov A.* CVD technology for preparing wear-resistive chromium carbide coatings of engine components. *SAE Int. J. Mater. Manf.* 2014. Vol. 7. Iss. 3. P. 630—632. DOI: 10.4271/2014-01-1020.
8. *Vasin V.A., Krit B.L., Nevrovskii V.A., Somov O.V., Morozova N.V.* Application of pyrolytic chromium-carbide coatings in friction units of machines. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. Vol. 52. No. 5. P. 475—479. DOI: 10.3103/S1068375516050136.
9. *Maury F., Douard A., Delclos S., Samelor D., Tendero C.* Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD. *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. No. 6-7. P. 983—987. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.020.
10. *Michau A., Maury F., Schuster F., Nuta I., Gazal Y., Boichot R., Pons M.* Chromium carbide growth by direct liquid injection chemical vapor deposition in long and narrow tubes, experiments, modeling and simulation. *Coatings.* 2018. Vol. 8. No. 6. 220. P. 1—19. DOI: 10.3390/coatings8060220.
11. *Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Monsifrot E.* Chromium carbide growth at low temperature by a highly efficient DLI-MOCVD process in effluent recycling mode. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 332. P. 96—104. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.077.
12. *Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M.* Evidence for a Cr metastable phase as a tracer in DLI-MOCVD chromium hard coatings usable in high temperature environment. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 422. P. 198—206. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.253.
13. *Michau A., Maury F., Schuster F., Lomello F., Brachet J-C., Rouesne E., Le Saux M., Boichot R., Pons M.* High-temperature oxidation resistance of chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced protection

- of the inner surface of long tubes. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 349. P. 1048—1057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.05.088.
14. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. Iss. 1-3. P. 322—330. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00586-1.
 15. Погребняк А.Д., Лозован А.А., Кирик Г.В., Щитов Н.Н., Стадник А.Д., Братушка С.Н. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011.
Pogrebnyak A.D., Lozovan A.A., Kirik G.V., Schitov N.N., Stadnik A.D., Bratushka S.N. The structure and properties of nanocomposite, hybrid and polymer coatings. Moscow: Knizhnyi dom «LIBROCOM», 2011 (In Russ.).
 16. Knotek O., Löffler F., Krämer G. in: Bunshah R.F., McGuire G.E., Rossmagel S.M. (Eds.), Handbook of hard coatings: Deposition technologies, properties and applications. N.Y.: William Andrew, 2000.
 17. Holleck H., Schulz H. Advanced layer material constitution. *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 153. P. 11—17. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90165-9.
 18. Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J. Mechanical strengthening in nanometric CrN/Cr multilayers measured by nanoindentation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. Vol. 35. No. 15. P. 1880—1883. DOI: 10.1088/0022-3727/35/15/311.
 19. Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J. Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163—164. P. 571—577. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00664-3.
 20. Park J.K., Baik Y.J. The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 1519—1523. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.099.
 21. Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.E., Markert L.C., Greene J.E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 62. P. 481—484. DOI: 10.1063/1.339770.
 22. Щитов Н.Н. Оптические метаматериалы — реальность сегодняшнего и рутина завтрашнего дня. *Фотоника.* 2019. Т. 13. No. 8. С. 750—759. DOI: 10.22184/1993-7296.
 23. Лозован А.А., Щитов Н.Н. Оптимизация процесса разработки вакуумных наногradientных покрытий. *Технология машиностроения.* 2007. No. 9. С. 36—40.
Lozovan A.A., Schitov N.N. The optimization of vacuum nanogradient coatings elaboration process. *Technologiya Mashinostroeniya.* 2007. No. 9. P. 36—40 (In Russ.).
 24. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. М.: Наука, 1983.
Pontryagin L.S., Boltyanskiy V.G., Gamkrelidze R.V., Mischenko E.F. The mathematical theory of optimal processes. Moscow: Nauka, 1983 (In Russ.).
 25. Айзикович С.М., Александров В.М., Белоконь А.В., Кренив Л.И., Трубчик И.С. Контактные задачи теории упругости для неоднородных сред. М.: Физматлит, 2006.
Ajzikovich S.M., Alexandrov V.M., Belokon' A.V., Krennev L.I., Trubchik I.S. Contact problems of the elasticity theory for non-uniform media. Moscow: Fizmatlit, 2006 (In Russ.).
 26. Schitov N.N. The experiment-calculated method of the ordered structure coatings optimal parameters determination. *J. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A 7 (7-8). P. 216—227. DOI: 10/17265/2161-6213/2017.7-8.006.
 27. Крохмаль С.А., Зуева Т.Н., Сушчая А.А. Структура и свойства многослойных карбидохромовых покрытий, получаемых методом МОСVD из технического продукта ХОЖ «Бархос». *Журнал физики и инженерии поверхности* (Украина). 2016. Т. 1. No. 2. С. 194—206.
Krokhmal' S.A., Zueva T.N., Sushchaya A.A. Structure and properties of multilayer chromium carbide coatings deposited by MOCVD method from technical product HOZH «BARKHOS». *Zhurnal fiziki i inzhenerii poverkhnosti* (Ukraina). 2016. Vol. 1. No. 2, P. 194—206 (In Russ.).
 28. Бойко С.В. Разработка технологии осаждения пиролитических хромовых покрытий в атмосфере аммиака: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МАДИ, 1990.
Boyiko S.V. The elaboration of pyrolytic chromium coatings deposition technology in the ammonia atmosphere: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: MADI, 1990 (In Russ.).