

Глава 18 РАЗРАБОТКА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УПРОЧНЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

¹Константинов В.М., ²Комаров Ф.Ф.,
¹Ковальчук А.В., ²Константинов С.В.

¹Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь,
vm.konstantinov@bntu.by

²Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических
проблем имени А.Н. Севченко»
Белорусского государственного университета,
г. Минск, Республика Беларусь,
komarovF@bsu.by mymail3000@tut.by

Методами химико-термической обработки и реактивного магнетронного напыления получены новые двухслойные покрытия, формирующиеся в результате карбонитрации, карбидизации или борирования стальной подложки и последующего нанесения покрытия TiN или TiAlN общей толщиной 80...150 мкм и микротвердостью поверхности до 35 ГПа. Исследованы их структура, фазовый состав и свойства, определены условия эффективного применения для упрочнения прецизионных стальных деталей. Разработан способ комплексного поверхностного упрочнения, включающий карбонитрацию в порошковой среде и нанесение покрытия TiAlN методом магнетронного распыления для упрочнения прецизионных стальных деталей (патент РБ № 20986), предложены режимы комплексной обработки конструкционных и инструментальных углеродистых и низколегированных сталей, обеспечивающие повышение их микротвердости (до 19,5 раз), износостойкости (до 8,0 раз), коррозионной стойкости (до 2,5 раз).

Введение.

Одними из наиболее отработанных и технологичных упрочняющих покрытий являются покрытия на базе системы Ti-N [1-5]. Для них в широких пределах можно изменять структуру и свойства, так как сам нитрид титана имеет широкую область гомогенности [3, 6]. На базе системы Ti-N создаются высокоэффективные многокомпонентные покрытия, включающие Si, B, Al, Y, Ni и другие. [1-3, 7-25]. Использование разработанного еще в начале 90-х годов высокотехнологичного покрытия TiAlN с высоким комплексом физико-механических характеристик не теряет своей актуальности и в настоящее время. Кроме того, совершенствование способов получения покрытий и оптимизация соотношения элементов покрытия и его фазового состава позволили повысить уровень свойств покрытия TiAlN [4, 23-28]. Так, его микротвердость может достигать 40 ГПа [16, 17] в сочетании с низким коэффициентом трения и высокими адгезионными свойствами [30].

Широкое практическое применение находят покрытия TiN легированные нитридообразующими элементами, нитриды которых обладают неограниченной растворимостью с нитридом титана (Cr, Mo, V, Zr, Nb, Hf, Ta), повышают твердость и износостойкость покрытия, в том числе за счет механизма твердорастворного упрочнения и позволяют изменять состав и свойства легированного покрытия в широких пределах. Также широкое применение находят покрытия легированные нитридообразующими элементами, нитриды которых обладают ограниченной растворимостью с нитридом титана (B, Al, Si) и позволяют повысить твердость покрытий за счет механизма дисперсионного упрочнения. Диапазон рабочих температур покрытий на базе систем Ti-N и Ti-Al-N, как правило, ограничен температурами 500...800 °С, выше которых происходит их интенсивное окисление и старение.

Однако технико-экономический потенциал применения покрытий на базе TiN и TiAlN еще не реализован полностью. Можно выделить ряд традиционных направлений совершенствования указанных покрытий. К ним относится создание многокомпонентных покрытий на базе высокоэнтропийных соединений [3-15]. Так же весьма эффективным является наноструктурирование покрытий технологическими приемами и соответствующим легированием [6, 9, 11-15]. Уже традиционно значительное число исследований и практических разработок посвящено многослойным покрытиям [2-6, 32-38].

Известным механизмом управления структурой покрытий является изменение отношения температуры подложки к температуре плавления материала наносимого покрытия, а также давления в рабочей камере [15-17, 37-39]. В зависимости от этих параметров в соответствии с моделью Торнтонна структура покрытий может изменяться от грубой пористой столбчатой до плотной зернистой. В соответствии с этой моделью с увеличением отношения температуры нагрева подложки T к температуре плавления материала наносимого покрытия $T_{пл}$, а также аналогично с уменьшением давления, покрытия приобретают все более зернистую плотную структуру, уходя от столбчатого строения.

Указанные направления, безусловно, позволяют повысить эксплуатационные свойства обсуждаемых покрытий. Общим для них является стремление упрочнить только покрытие. Однако следует отметить, что эксплуатационные характеристики рабочей поверхности стального или иного изделия с покрытием, не определяются полностью свойствами самого покрытия, а эксплуатационные свойства покрытий в свою очередь не определяются только их толщиной, химическим составом и структурой. Покрытие и стальная подложка являются слоистой системой, для которой эти значения не представляют собой независимые параметры, определяющие свойства всей композиции, так как свойства рабочей поверхности такой слоистой системы помимо всего прочего будут определяться свойствами подложки [3, 10, 40-48]. Частичным решением проблемы следует считать рассмотрение эффективных характеристик поверхности с покрытием – эффективной жесткости и эффективных пределов твердости и текучести, а также несущей способности, варианты расчета которых предложены авторами [40-42].

Подложка участвует в формировании фазового состава переходной зоны (границы раздела) между покрытием и подложкой [30, 31, 46], картины напряженного состояния поверхности [48, 49] и ее интегральных свойств. Топография поверхности подложки влияет на механизмы диффузии в тонкой пленке и на границе раздела между пленкой и подложкой, микроструктуру тонких пленок и их адгезию – силу и тип зацепления пленки на подложке: диффузионное, физическое или механическое зацепление, процессы рекристаллизации и вторичного структурообразования [3, 10, 46, 48, 49].

Толщины получаемых вакуумным осаждением покрытий (1...7 мкм) наряду с уровнем их эффективной жесткости на реальных деталях зачастую не в состоянии обеспечить высокую несущую способность покрытий. Это связано с тем, что свойства покрытий ограничиваются, в том числе, свойствами сплавов, на которые они наносятся, так как известно, что в процессе изнашивания помимо самого покрытия пластическую деформацию воспринимают и накапливают приповерхностные объемы деталей [10, 30, 43-45, 47] – сплав подложки.

Также известно, что при формировании тонких твердых PVD и CVD покрытий на металлической поверхности существует резкая граница в значениях твердости между покрытием и подложкой, скачок микротвердости может достигать более 40...60 ГПа. Если поверхность, на которую наносят покрытие, пластична и не обладает достаточной жесткостью, то, несмотря на высокую твердость, покрытие при повышенных удельных нагрузках в процессе трения прогибается и разрушается под влиянием контактной нагрузки при взаимодействии с контртелом. При этом разрушение покрытия может происходить при нагрузках меньше необходимых для появления пластической деформации в сплаве подложки [30, 41].

Это подтверждается исследованиями авторов [8, 17, 19-21, 30, 40-45], где достоверно установлено, что при недостаточном уровне жесткости металлической подложки для твердых и высокотвердых тонких покрытий может проявляться эффект снижения несущей способности – «снижение предельной нагрузки, действующей на покрытие, для появления пластической деформации в сплаве подложки по отношению к нагрузке, прикладываемой к подложке без покрытия и приводящей к такой же пластической деформации в ней» [41].

В механике контактного взаимодействия авторами [16, 40-42] покрытие и подложка рассматриваются как единая поверхностная композиция с интегральными свойствами, определяемыми вкладом сочетаемых материалов и называется «топокомполитом» – «поверхностная конструкция, включающая поверхностный слоистый композиционный материал, представляющий из себя такой поверхностный слой, состоящий из материала основы и материала покрытия, внешние воздействия в котором воспринимаются и локализуются не только в материале покрытия, но и в материале основы» [42]. По сути, такой материал является композиционным в масштабах толщин вакуумного покрытия – или микрокомпозиционным, и обладает свойствами, отличными от свойств материала покрытия и сплава подложки в отдельности.

Аномальное поведение покрытий на «мягких» подложках под нагрузкой подтверждено исследованиями авторов [30, 44, 45, 47] и объясняется низкой демпфирующей способностью переходной зоны между покрытием и подложкой и недостаточной твердостью и прочностью последней (рисунок 1).

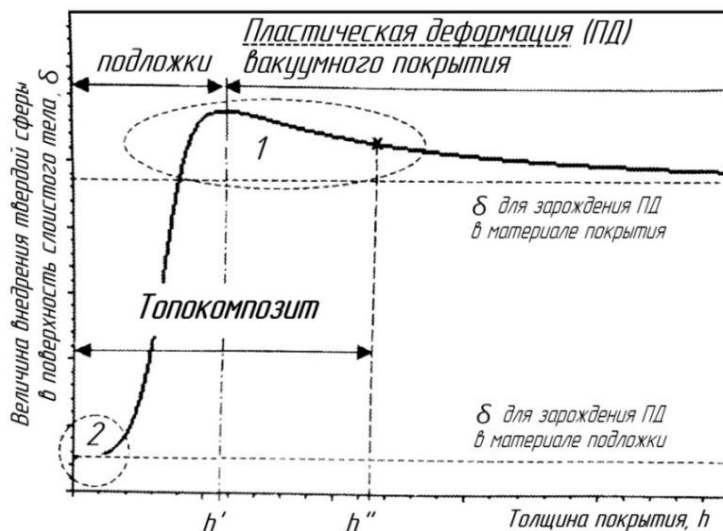


Рисунок 1 – Зависимость величины внедрения твердой сферы в поверхность слоистого тела от толщины покрытия [41]

Область 1 на рисунке 1 характеризует повышение пластичности топокомполита. Зарождение пластической деформации в нем происходит при величинах внедрения жесткого сферического индентора меньших, чем для сплава подложки. Область 2 на рисунке 1 характеризует повышение прочности топокомполита. В этом случае зарождение пластической деформации происходит при величинах внедрения жесткого сферического индентора больших, чем у тела, изготовленного из материала покрытия.

По некоторым малочисленным данным благоприятно сказывается на стойкости PVD покрытий подбор сплавов подложки и покрытия таким образом, чтобы разница в значениях их микротвердости не превышала 2...2,5 раза [10, 17, 41]. По-видимому, такое отношение микротвердости покрытия и подложки при традиционных толщинах покрытий до 7 мкм способствует повышению несущей способности покрытий – исключению их продавливания при более высоких значениях нагрузок.

Роль подложки в вопросах формирования свойств поверхности с покрытием отдельные авторы рассматривают именно с позиций топокомпозиционного металловедения [40-42], которое основано на создании новых конструкционных материалов – топокомпозитов. Однако в области топокомпозиционного металловедения существует ряд проблем, обусловленных практически полным отсутствием справочных достоверных данных о значениях физико-механических характеристик материала покрытия в тонкопленочном состоянии и в виде тонкого покрытия, жестко связанного с подложкой, отсутствии стандартизованных технических средств и методик определения механических свойств материалов покрытий и топокомпозитов, отсутствии методик создания и расчетов оптимальной конструкции топокомпозитов из различных групп материалов и других. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на определение свойств «систем покрытия» – конкретных комбинаций материала вакуумного покрытия и сплава подложки.

Таким образом, уровень прочностных свойств подложки или их несоответствие свойствам наносимого покрытия могут являться лимитирующим фактором в вопросах эффективности упрочнения стальных деталей нанесением твердых PVD покрытий. В этой связи регламентирование свойств сплавов, используемых в качестве подложек, и разработка способов их упрочнения являются не менее важными, чем исследования вакуумных покрытий. Выполненный анализ влияния подложки на свойства поверхности с вакуумным PVD покрытием дает основания полагать, что предварительное поверхностное упрочнение стальной подложки, в частности, в результате химико-термической обработки, будет способствовать повышению несущей способности покрытия, увеличению фактически измеренной микро- и нанотвердости за счет вклада упрочненной подложки в упругое восстановление покрытия (поглощение энергии деформации), а также повышению ряда других механических характеристик поверхности с PVD покрытием.

Проведен анализ возможных твердых фаз, образующихся в диффузионных слоях в результате насыщения элементами В, С, N, Al, Si, Cr, Ti, Zn поверхности конструкционных сталей. По результатам проведенного анализа наряду с известным способом предварительного упрочнения стальных подложек для нанесения PVD/CVD покрытий – азотированием, выделены другие перспективные и ранее не исследованные способы ХТО стальных подложек для нанесения покрытий на базе систем Ti-N, Ti-Al-N, а также покрытий АПУ – карбонитрация, карбидизация и борирование.

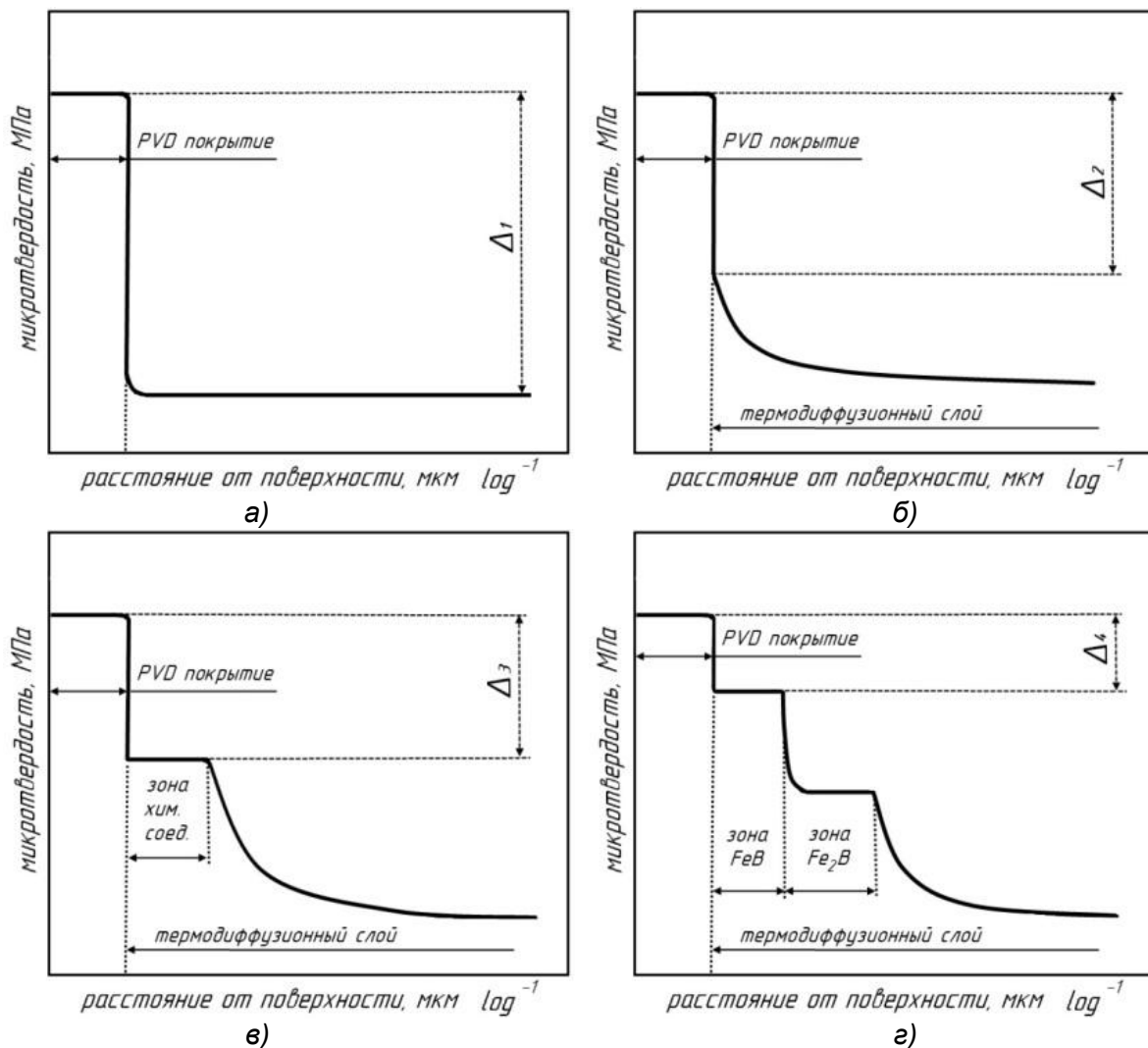
Одним из наиболее эффективных способов ХТО для повышения микротвердости стальных подложек является процесс борирования. В результате борирования на поверхности стали могут формироваться диффузионные слои, микротвердость которых может достигать 22 ГПа [50-53]. Наряду с боридными слоями высокую микротвердость имеют диффузионные слои и отдельные фазы, образующиеся на углеродистых и легированных сталях в результате карбонитрации (нитроцементации), карбидизации (цементации) и азотирования, имеющие микротвердость от 6 до 33,0 ГПа [53-56]. Весьма существенным является наличие высоких остаточных напряжений сжатия на поверхности стали в результате борирования, азотирования, карбонитрации и карбидизации.

Авторский анализ величины Δ падения микротвердости на границе подложка-покрытие с учетом характера распределения микротвердости по толщине диффузионных слоев различных типов показал, что на стальных подложках с диффузионным двухфазным (Fe_2B+FeB) боридным слоем падение микротвердости будет являться наименьшим по сравнению с вариантами однофазного боридного слоя, карбидных, азотированных и карбонитридных слоев, как это отражено на авторских схемах (рисунок 2).

Следует отметить, что помимо отношения твердости покрытия к твердости подложки существенным для формирования высоких значений интегральной (фактически измеренной) твердости системы подложка-покрытие является характер распределения микротвердости по толщине модифицированного слоя подложки [16,

40, 47], а наиболее предпочтительным является плавное падение микротвердости по мере удаления от поверхности. Это связано с тем, что протяженность упрочненного «демпфирующего» подслоя подложки влияет на упругое восстановление PVD покрытия и его несущую способность.

Распределение микротвердости по толщине диффузионного двухфазного боридного слоя является ступенчатым с протяженными участками квазипостоянной микротвердости равными длине боридных игл фаз FeB с поверхности и Fe₂B ближе к основе, под которыми располагается подборидная зона. Такое распределение микротвердости, обусловленное строением боридного слоя, обеспечивает наибольшую эффективную толщину упрочненного слоя подложки в системе «термодиффузионный слой – PVD/CVD покрытие» по сравнению с однофазным борированием, карбидизацией, азотированием и карбонитрацией. При этом боридный слой и покрытия на базе систем Ti-N и Ti-Al-N, наносимые в условиях среднего или сильного вакуума, будут иметь схожее столбчатое (иглоподобное для боридного слоя) строение.



а – неупрочненная подложка, б – подложка с диффузионным карбонитридным или азотированным слоем, в – подложка с карбидным или однофазным боридным слоем, г – подложка с двухфазным боридным слоем, $\Delta_1 > \Delta_2 > \Delta_3 > \Delta_4$;

Рисунок 2 – Схемы распределения микротвердости по сечению композиций «сталь – PVD покрытие»

Перспективными способами предварительного упрочнения стальных подложек для нанесения PVD/CVD покрытий также являются процессы карбидизации и

карбонитрации. Карбидизация высокохромистых сталей позволяет получить на их поверхности диффузионный слой со сплошным слоем карбидов хрома и комплексных карбидов, обладающих микротвердостью 10...16 ГПа и являющихся химически инертными [50]. Применение карбонитрации обеспечивает повышение усталостной прочности и износостойкости стали на 50...80 % большее по сравнению с цементацией и азотированием [52, 54]. Диффузионные карбонитридные слои, представленные на поверхности нитридными, карбидными и карбонитридными фазами с микротвердостью 4...22 ГПа, даже при отсутствии смазочного материала не проявляют склонности к схватыванию и последующему катастрофическому изнашиванию.

К наиболее важным контролируемым параметрам обсуждаемых вакуумных покрытий относят нанотвердость и микротвердость, модули упругости и жесткость, износостойкость и коэффициент трения, структурно-фазовое состояние, адгезионные свойства покрытий, в ряде случаев коррозионную стойкость, жаростойкость, радиационную стойкость и другие [3, 5-8, 10]. При этом тонкие твердые нанокристаллические покрытия являются сложным объектом для механических испытаний.

Подчеркнем, что, прямое измерение твердости тонких покрытий с использованием обычных методов определения микротвердости является не совсем корректным. Это связано с тем, что в процессе нагружения пластической деформации помимо покрытия, подвергается подложка. Деформация подложки имеет место уже при глубине вдавливания индентора более чем на десятую часть толщины покрытия. Полученное таким образом значение микротвердости является результатом совместного вклада покрытия и подложки. Для определения истинной микротвердости покрытия эти вклады принято разделять. Фактически, значения истинной микротвердости покрытия можно определить лишь при очень малых нагрузках (до 0,01 Н) и при глубине проникновения индентора до 10 % толщины покрытия. Во всем остальном диапазоне нагрузок на индентор значения твердости будут зависеть от влияния подложки и, как правило, будут занижены.

При измерении микротвердости поверхности с PVD покрытием даже на самых малых нагрузках (0,1 Н) глубина внедрения индентора, как правило, составляет более 10 % толщины покрытия. В этой связи важно отметить, что определяемая таким образом микротвердость поверхности является интегральной характеристикой, отражающей способность системы «подложка – PVD покрытие» противостоять внедрению индентора (пластической деформации) и в совокупности учитывает вклады подложки и покрытия.

Тонкие твердые нанокристаллические покрытия являются специфическим объектом для трибологических испытаний. Существует большое число факторов, влияющих на их износостойкость. Взгляды и теоретический базис трибологического тестирования этих покрытий весьма противоречивы. Поэтому на практике оценку степени упрочнения для деталей с покрытиями зачастую проводят с использованием методов определения износостойкости объемных материалов. Для этого применяют образцы, реализующие точечный или линейный контакт с контртелом. Полученные значения износостойкости также являются результатом вклада покрытия и подложки. Однако известно, что каждое PVD/CVD покрытие обладает уникальным набором свойств для определенного сочетания с подложкой [2-4, 8-10, 30, 41] и такие данные представляют практический интерес. Поэтому для сравнения свойств (поведения) покрытий на различных подложках, а также при решении задач оптимизации состава и

толщины покрытия вклад подложки и покрытия в износостойкость поверхности необходимо разделять.

В этой связи является актуальным применение способов расчета скорости изнашивания, позволяющих дифференцировать вклады подложки и покрытия при традиционных трибологических испытаниях с возможностью определения параметров изнашивания слоев (покрытия и подложки) при последующей простой математической обработке первичных результатов испытаний.

Цель данной работы заключалась в установлении влияния предварительной упрочняющей химико-термической обработки стальной подложки на свойства поверхности с вакуумными покрытиями TiN (TiAlN) и оценке эффекта упрочнения от аддитивной технологии ХТО и нанесения PVD покрытий.

Материалы и методики.

В ходе работы были исследованы свойства PVD покрытий на основе наноструктурированного нитрида титана TiN и TiAlN, нанесенных в различных режимах, на различных типах неупрочненных и упрочненных подложек. В качестве подложек использовали следующие сплавы: армко-железо (сталь 10895, ГОСТ 3836) и распространенные конструкционные и инструментальные стали для изготовления прецизионных деталей трения – У8А (ГОСТ 1435), 9ХС и Х12М (ГОСТ 5950), 38Х2МЮА (ГОСТ 4543), 12Х18Н9Т, ШХ15 и 95Х18 (ГОСТ 5632).

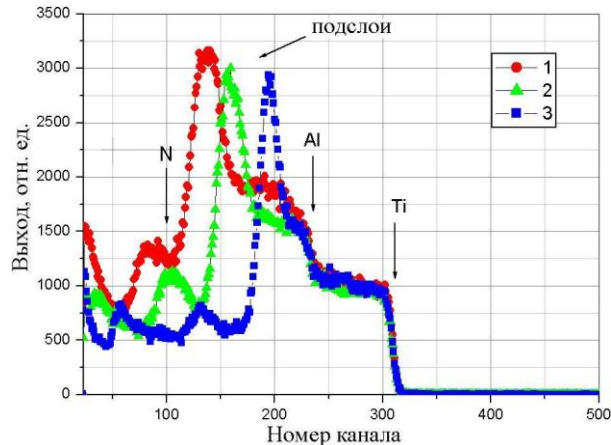
В качестве упрочняющей обработки подложек использовали следующие виды ХТО – карбонитрацию, газовое азотирование, ионно-плазменное азотирование борирование и карбидизацию. Нанесение покрытий TiN, TiAlN осуществляли на автоматизированной установке УРМ 327. Толщины покрытий TiAlN варьировались в диапазоне 1...7 мкм. Для определения элементного состава покрытий производилось их нанесение на подложки из технической чистого графита.

Элементный состав покрытий определялся методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He⁺ с энергией 1.5 МэВ на ускорительном комплексе HVE-2500 фирмы High-Voltage Engineering (Europe). Энергетическое разрешение детектора частиц 15 кэВ. Структура покрытий исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi-H800. Микротвердость покрытий измеряли методом восстановленного отпечатка с помощью индентора Виккерса. Также проводилось измерение нанотвердости сформированных покрытий TiN, TiAlN на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) по методике Оливера-Фарра [57], с применением трехгранного алмазного индентора Берковича с радиусом закругления вершины 20 нм при вдавливании на глубину до 200 нм. Адгезия покрытий исследовалась методом пробы Эриксона.

Для определения износостойкости слоистых композитов была разработана методика трибологических испытаний по схеме «вал – колодка». За основу был взят способ Жаннена, реализованный в машинах Шкода-Савина и Шпинделя. Для расчета износостойкости покрытия использовали значения величины линейного износа подложки и линейного износа поверхности с покрытием, полученные при одинаковых условиях испытаний. Значение скорости изнашивания покрытия определяли из суммарной скорости изнашивания поверхности за вычетом вклада подложки [43].

Результаты и их обсуждение. По результатам анализа элементного состава покрытий TiN, TiAlN методом РОР установлено, что титан и алюминий в покрытии TiAlN присутствуют примерно в равных пропорциях и их концентрации однородны по глубине покрытия (рисунок 3). Концентрация титана в покрытии TiN однородна по глубине. Концентрация азота также однородна по глубине с небольшим градиентом у

поверхности и на границе с подложкой в обоих покрытия TiN и TiAlN. Исходя из результатов анализа спектра POP и рассчитанных концентраций элементов, можно предположить, что титан и алюминий находятся в покрытии в фазах нитридов. Адгезионный подслоя представляет собой сплав Ti с Al. В случае покрытия TiN, адгезионный подслоя представляет собой пленку Ti толщиной 200 нм. Наличие кислорода в покрытиях не установлено, что свидетельствует о высоком качестве полученных структур и об отсутствии крайне вредных для эксплуатационных свойств наноструктурированных тонкопленочных покрытий оксидов и оксидных пленок металлов.



1 – недостаток, 2 – стехиометрическое содержание, 3 – избыток реактивного газа N_2
Рисунок 3 – Спектры POP ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от покрытий TiAlN, осажденными в различных режимах

На рисунке 4 представлены результаты рентгеноструктурного фазового анализа покрытий TiN, TiAlN. Установлено, что покрытия имеют однофазную структуру с сильной текстурированностью типа (110). В случае покрытия TiN на подложке из стали 12X18H9T обнаружены пики γ -Fe (от подложки) и TiN (рисунок 4 а). В случае покрытия TiAlN на подложке из стали 12X18H9T обнаружены пики γ -Fe (от подложки) и комплексного нитрида (Ti, Al)N, представляющего собой твердый раствор внедрения, где атомы алюминия замещают атомы титана в фазе нитрида (рисунок 4 б). Вследствие замещения атомов титана атомами алюминия происходит смещение пика на дифрактограмме комплексного нитрида (Ti, Al)N в сторону больших углов отражения. Рассчитанный, по формуле Селякова-Шеррера [18], размер кристаллитов покрытий составил величину 45-50 нм для TiN и 9,5-12,5 нм для TiAlN.

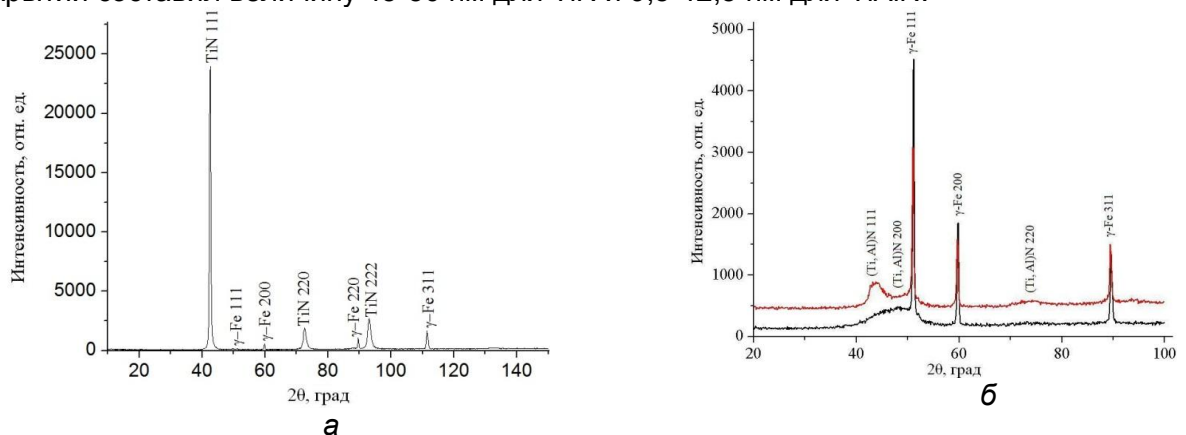


Рисунок 4 – Рентгеновские дифрактограммы от поверхности покрытий TiN (а) и TiAlN (б) на нержавеющей стали 12X18H9T

Кристаллиты имеют мелкодисперсную, однородную наноструктуру. Факт сильного уширения дифракционных пиков на картинах дифракций электронов свидетельствует о наноструктурированности покрытий (рисунок 5). Размер кристаллитов покрытия TiAlN,

измеренный по результатам исследования просвечивающей электронной микроскопии составил величину 10...15 нм. Увеличение концентрации N в покрытиях приводит к измельчению кристаллитов от 15 нм для покрытий TiAlN, нанесенных в режиме с недостатком азота, до 5 нм для покрытий TiAlN, нанесенных в режиме с избытком азота.

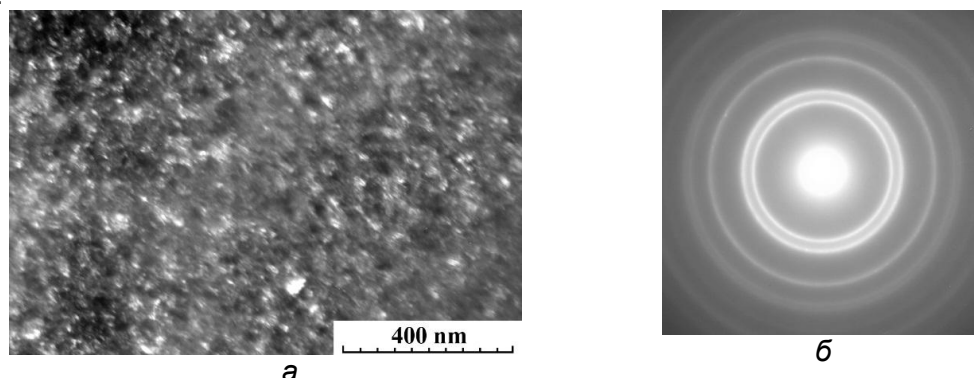


Рисунок 5 – Микрофотография ПЭМ покрытия TiAlN (а), картина электронной дифракции от покрытия TiAlN (б), нанесенных со стехиометрическим содержанием N₂

Были получены упрочненные подложки для последующего формирования композиций «диффузионный слой – твердое вакуумное покрытие» с различным фазовым составом и микротвердостью поверхности, толщиной упрочненного слоя (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики полученных подложек для последующего нанесения твердых покрытий.

Сплав	Вид ХТО	Толщина диффузионного слоя, мкм	Упрочняющие фазы	Микротвердость поверхности, МПа	Сравнительная износостойкость, отн. ед.
Армко-железо	Карбонитрация	80	Fe ₃ C	3520	1,0
Сталь 12Х18Н9Т	Карбонитрация	120	Fe ₃ C, CrN, Fe ₄ N	4840	1,2
38Х2МЮА	ИПА	95	Fe ₄ N, Fe ₂₋₃ N, CrN, AlN, MoN	8520	2,2
Х12М	ИПА	65	Fe ₄ N, Fe ₂₋₃ N, CrN	10800	2,7
Х12М	Карбидизация	70	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₇	11300	2,9
95Х18	Карбидизация	60	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₇	11900	3,0
Армко-железо	Однофазное борирование	80	Fe ₂ B	10300	2,6
У8А	Однофазное борирование	65	Fe ₃ C, Fe ₂ B	11200	2,9
9ХС	Однофазное борирование	60	Fe ₃ C, Fe ₂ B	10850	2,9
Армко-железо	Двухфазное борирование	120	Fe ₂ B, FeB	14600	3,7
У8А	Двухфазное борирование	125	Fe ₃ C, Fe ₂ B, FeB	16600	4,2
9ХС	Двухфазное борирование	110	Fe ₃ C, Fe ₂ B, FeB	16950	4,2

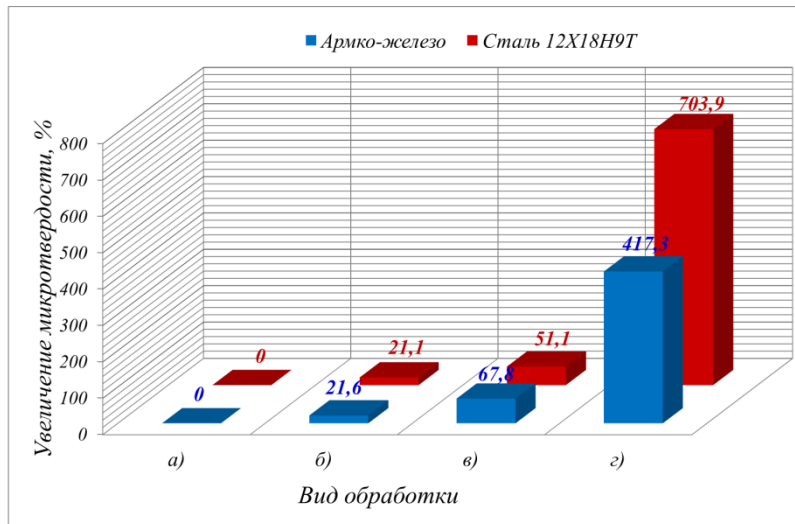
Наиболее твердыми и износостойкими из полученных диффузионных слоев являются слои, полученные в результате двухфазного борирования, далее однофазного борирования, карбидизации, азотирования и карбонитрации. Есть основания полагать, что эффективность полученных диффузионных слоев в сочетании с вакуумным покрытием будет разной. Следует ожидать увеличения эффективности вакуумных покрытий в составе композиций с диффузионными слоями в порядке возрастания в ряду «карбонитридный – азотированный – карбидный – однофазный боридный – двухфазный боридный» диффузионные слои. Кроме того, можно предположить, что чем выше микротвердость и износостойкость подложки, тем тверже можно нанести на нее вакуумное покрытие и исключить его продавливание по причине высокого градиента твердости на границе раздела «покрытие-подложка».

На следующем этапе работ на все образцы с диффузионными слоями и на стальные подложки без ХТО были нанесены покрытия TiAlN. Толщина полученных покрытий TiAlN, определенная с помощью сканирующей электронной микроскопии на всех образцах составила 1 мкм, коэффициент трения – 0,05. Размер кристаллитов покрытий TiAlN, измеренный по результатам просвечивающей электронной микроскопии составил величину 5...15 нм. Истинная микротвердость покрытия TiAlN на подложке из армо-железа составила 28...30 ГПа. Выявлено, что между вакуумным покрытием и подложкой присутствует промежуточная зона с пониженной травимостью, которая является адгезионным подслоем, формирующимся непосредственно перед осаждением покрытия и состоящая из Ti и Al.

Шероховатость R_a образцов с покрытиями TiN и TiAlN на неупрочненных подложках и подложках с карбонитридным, азотированным и карбидным слоем составила не более 0,012 мкм. Шероховатость поверхности образцов с покрытиями TiAlN на борированных подложках несколько выше и не превышала 0,020 мкм. Это обусловлено тем, что поверхность с боридным слоем отличается более сложным рельефом, так как она формируется иглами призматической формы фаз FeB или Fe₂B, которые сложно шлифуются и сползаются по причине их высокой твердости на уровне 16...18 и 11...13 ГПа соответственно.

По результатам дюрометрических испытаний покрытий TiN на армо-железе и стали 12X18H9T установлено, что наличие упрочненного карбонитридного слоя приводит к значительным изменениям в поведении покрытий TiN. Так, анализ влияния предварительного упрочнения подложек в указанных покрытиях и величины нагрузки на индентор при измерении микротвердости в системе подложка-покрытие показал, что на образцах с термодиффузионным слоем измеряемая с поверхности микротвердость существенно выше и увеличение ее с уменьшением нагрузки на индентор больше, чем на неупрочненных подложках. Это свидетельствует о том, что наличие более прочного термодиффузионного слоя в значительной степени снижает продавливание вакуумного покрытия при воздействии внешней нагрузки. В результате чего наблюдаемая микротвердость образцов с композициями «карбонитридный слой – покрытие TiN» при малых нагрузках в большей степени определяется микротвердостью вакуумного покрытия, которое на упрочненной подложке не продавливается или продавливается слабее. Это подтверждают значения микротвердости при нагрузках 0,25 Н и 0,1 Н, не характерные для сплавов подложек и полученных на них карбонитридных слоев. Следовательно, вклад PVD покрытия в интегральную микротвердость поверхности зависит от подложки и увеличивается с повышением микротвердости последней.

Установлено, что влияние наличия карбонитридного слоя на общую микротвердость поверхности с вакуумным покрытием является неаддитивным. Так, увеличение микротвердости поверхности армо-железа и стали 12X18H9T от комплексной обработки, включающей ХТО и нанесение вакуумного покрытия, значительно превышает суммарное увеличение микротвердости от этих обработок в отдельности (рисунок 6).

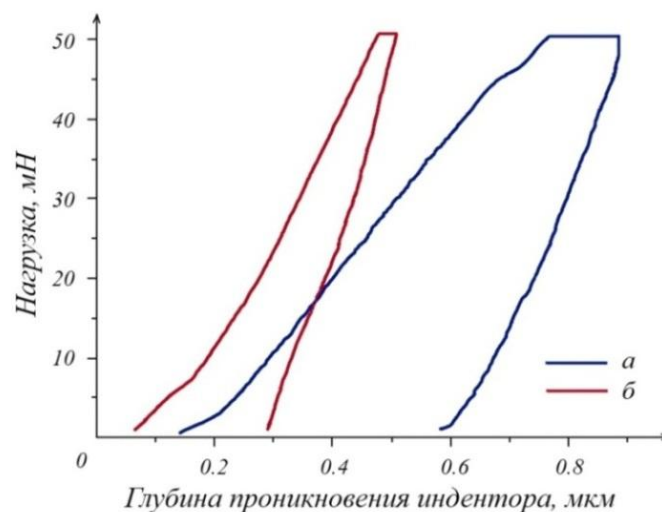


а – без обработки, б – ХТО, в – напыление TiN, г – ХТО и нанесение TiN
Рисунок 6 – Повышение микротвердости образцов от вида обработки

Повышение микротвердости поверхности в результате комплексной обработки составило 5,2 и 8,0 раза соответственно для армко-железа и стали 12X18H9T, в то время как суммарное увеличение микротвердости поверхности от этих обработок в отдельности составило 1,9 раза для армко-железа и 1,7 раза для стали 12X18H9T. При этом разница в микротвердости покрытий на подложках из армко-железа и стали 12X18H9T составляет в среднем 300 МПа. После получения карбонитридного слоя микротвердость поверхности увеличивается в среднем до 6000 МПа, но разница в микротвердости подложек остается примерно на том же уровне, в сравнении с разницей в микротвердости при нанесенном покрытии, отличаясь незначительно.

Обнаруженное явление, по-видимому, связано с тем, что упрочнение подложки ХТО устраняет наличие резкой границы в твердости между подложкой и покрытием, тем самым демпфируя градиент твердости разнородных материалов, и существенно повышает несущую способность покрытия и интегральную микротвердость поверхности.

Подтверждение полученных результатов отражено на рисунке 7, где показаны кривые нагружения-разгрузки для аналогичных систем с покрытиями TiAlN, а также в таблице 2, где представлены результаты расчета прочностных характеристик покрытий по полученным кривым по методике Оливера-Фарра.



а – покрытия TiAlN, б – композиции «карбонитридный слой – TiAlN»
Рисунок 7 – Кривые нагружения-разгрузки, полученные при наноиндентировании

Таблица 2 – Характеристики покрытий на стали 12Х18Н9Т, определенные при кинетическом наноиндентировании.

Покрытие	H, ГПа	E, ГПа	k, Н/м	H/E*	H ² /E*, ГПа	H ³ /E ^{*2} , ГПа
Покрытие TiAlN	28,07	210	2,47	0,122	3,41	0,415
Композиция «карбонитридный слой – TiAlN»	52,88	350	1,48	0,138	7,27	1,0

$E^* = E / (1 - \nu^2)$, где $\nu = 0,3$ (коэффициент Пуассона).

Угол наклона разгрузочной кривой (рисунок 7 а) для покрытия на неупрочненной подложке свидетельствует о высоких упругих свойствах покрытия, однако нанотвердость относительно невысокая. Упрочнение стальной подложки и формирование композиций «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» заметно меняет картину. Малый угол наклона разгрузочной кривой в этом случае (рисунок 7 б) свидетельствует о высокой упругости покрытия и его преимущественно вязком характере разрушения под действием нагрузки индентора.

Для оценки упругости и стойкости к пластической деформации покрытий был применен метод оценки параметра H^3/E^{*2} , разработанный автором [17]. Установлено, что покрытие TiAlN на мягкой подложке из стали 12Х18Н9Т имеет параметр H^3/E^{*2} равный 0,415, на упрочненной подложке из стали 12Х18Н9Т с карбонитридным слоем – 1,0. Это свидетельствует о том, что покрытие TiAlN на более твердой подложке становится более упругим, более стойким к пластической деформации, следовательно, его несущая способность повышается, как и повышается стойкость к ударным нагрузкам, ударная вязкость и трещиностойкость. Наличие термодиффузионного слоя под вакуумным покрытием TiAlN вызывает увеличение упругого восстановления отпечатка индентора после снятия нагрузки примерно в 2 раза, что видно из уменьшения интегральной площади под кривой б по отношению к площади под кривой а на рисунке 7. По приблизительной оценке, увеличение ударной вязкости систем подложка-покрытие, при нанесении покрытий TiAlN на предварительно упрочненные подложки (с карбонитридным слоем), по сравнению с неупрочненными, составляет 4,5 раза [30, 58].

Таким образом, впервые экспериментально показано, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате карбонитрации перед нанесением покрытия TiAlN приводит к повышению наблюдаемых значений нанотвердости, модуля упругости, индекса пластичности и показателей упругого восстановления и сопротивления пластической деформации поверхности с покрытием TiAlN. Обнаруженное явление связано с тем, что предварительное упрочнение подложки снижает градиент твердости между подложкой и покрытием, что предотвращает продавливание покрытия и существенно повышает его несущую способность. Упрочненная подложка привносит вклад в упругое восстановление покрытия и наноиндентационный отклик поверхности, о чем свидетельствует значение нанотвердости покрытия TiAlN на подложке с карбонитридным слоем равное 52,88 ГПа не характерное для данного покрытия.

Предварительное упрочнение подложки в результате карбонитрации приводит к повышению наблюдаемых значений нанотвердости поверхности с покрытием TiAlN толщиной 1 мкм, определяемой при индентировании на глубину до 0,1...0,9 мкм (нагрузка 50 мН) в 1,9 раза, модуля упругости в 1,7 раза, индекса пластичности H/E^* на 13 %, показателя упругого восстановления H^2/E^* и сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} более чем в 2,1 и 2,4 раза соответственно.

Оценку износостойкости проводили путем сопоставления износостойкости образцов с композициями «термодиффузионный слой – покрытие TiN» и однослойных покрытий TiN на неупрочненной подложке со скоростью изнашивания подложек, подвергнутых испытаниям в одинаковых условиях. Таким образом, оценивалась

скорость изнашивания покрытий TiN на подложках с термодиффузионным слоем и без него.

Установлено, что характер изнашивания покрытий на упрочненной и неупрочненной подложках имеет существенное различие. Покрытие TiN на неупрочненной подложке продавливалось уже на стадии приработки, в то время как покрытие на подложках с карбонитридным слоем изнашивалось равномерно на протяжении всего времени испытаний, а при продавливании процесс развития очага износа существенно тормозился за наличия под тонким покрытием TiN более твердого протяженного термодиффузионного подслоя.

Полученные результаты расчета скорости изнашивания свидетельствуют, что износостойкость покрытия TiN на упрочненной подложке из армо-железа выше на 23,5 %. Увеличение микротвердости железной подложки в результате карбонитрации на 21,6 % приводит к повышению стойкости покрытия TiN на 23,5 %. Отношение скорости изнашивания покрытия TiN на упрочненной подложке к скорости его изнашивания на не упрочненной подложке составило 1,24 (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты трибологических испытаний армо-железа.

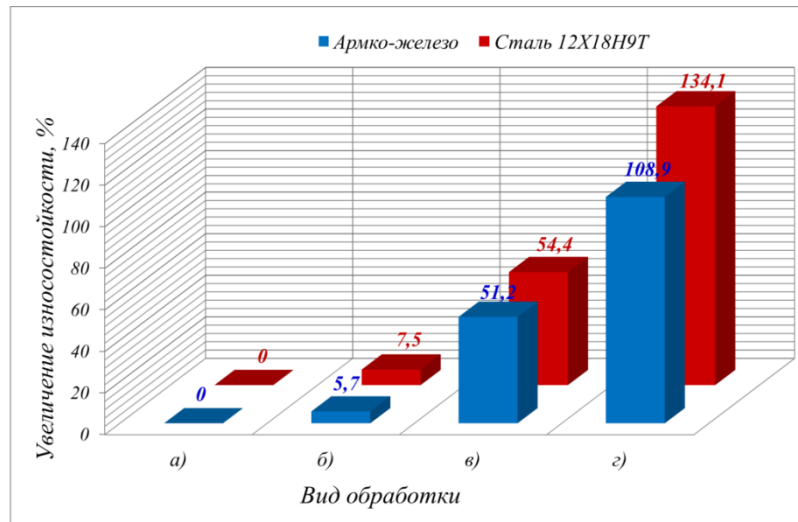
Состояние поверхности образца	Глубина лунки износа, мкм	Линейный износ, мкм	Объемный износ, мкм ³ , ×10 ³	Скорость изнашивания, мкм/мин	
				подложки	покрытия
без обработки	4,80	1073,3	1718,0	0,0533	–
после ХТО	4,26	1010,7	1435,0	0,0473	–
с покрытием TiN	2,03	698,2	474,2	0,0533	0,0142
после ХТО с покрытием TiN	1,13	520,5	194,9	0,0473	0,0115

Увеличение твердости подложки из стали 12Х18Н9Т в результате карбонитрации на 21,1 % приводит к повышению стойкости покрытия TiN на 52,8 % (таблица 4). Отношение скорости изнашивания покрытия TiN на упрочненной подложке к скорости его изнашивания на неупрочненной подложке из стали 12Х18Н9Т составило 1,53.

Таблица 4 – Результаты трибологических испытаний стали 12Х18Н9Т.

Состояние поверхности образца	Глубина лунки износа, мкм	Линейный износ, мкм	Объемный износ, мкм ³ , ×10 ³	Скорость изнашивания, мкм/мин	
				подложки	покрытия
без обработки	4,44	1032,2	1528,0	0,0493	–
после ХТО	3,83	958,8	1228,1	0,0426	–
с покрытием TiN	1,82	660,2	296,1	0,0493	0,0136
после ХТО с покрытием TiN	0,80	437,0	117,4	0,0426	0,0089

Следует отметить, что повышение износостойкости основного сплава от вида обработки не является аддитивным. Суммарный эффект повышения износостойкости от упрочнения сплава подложки в результате ХТО и нанесения покрытия TiN много меньше эффекта повышения износостойкости от комплексной обработки, включающей последовательное упрочнение подложки в результате ХТО с получением твердого карбонитридного слоя и нанесения вакуумного покрытия TiN (рисунок 8).



а – без обработки, б – ХТО, в – напыление TiN, г – ХТО и нанесение TiN
Рисунок 8 – Повышение износостойкости образцов от вида обработки

Повышение износостойкости от комплексной обработки по величине объемного износа составило более 8,8 и 13,0 раза соответственно для армо-железа и стали 12X18H9T, в то время как в отдельности ХТО и нанесение покрытия дают повышение износостойкости в 1,2 и 3,6 раза для армо-железа и 1,3 и 5,2 раза соответственно.

Установленное явление неаддитивного влияния упрочнения подложки на износостойкость образцов с вакуумным покрытием можно объяснить следующим. Увеличение прочностных характеристик подложки в результате карбонитрации увеличивает время изнашивания до появления остаточной деформации в сплаве подложки (карбонитридном слое) и несколько нивелирует влияние разности в микротвердости между подложкой и твердым вакуумным покрытием, тем самым, исключая продавливание последнего. Вместе с этим образующиеся остаточные напряжения сжатия в термодиффузионном слое способствуют увеличению времени изнашивания до появления усталостных трещин. При наступлении начала последовательного разрушения вакуумного покрытия упрочненная подложка тормозит процесс развития очага разрушения и при полном разрушении вакуумного покрытия под контртелом работает дольше неупрочненной подложки.

Полученные результаты исследований нанотвердости, микротвердости и износостойкости образцов с PVD покрытиями на различных подложках позволили выявить закономерность, заключающуюся в том, что наибольшие микротвердость и износостойкость системы «подложка – покрытие TiN (TiAlN)» отвечают подложкам, подвергнутым предварительному упрочнению в результате ХТО. А значения свойств системы «подложка – покрытие TiN (TiAlN)» стремятся к уровню свойств вакуумного покрытия тем больше, чем меньше градиент свойств на границе подложка-покрытие, то есть выше микротвердость термодиффузионного слоя.

Однако, следует отметить, что существует целый ряд факторов формирования интегральных свойств поверхности в системе подложка-покрытие, включая химический состав и структуру сплава подложки, состав и строение диффузионного слоя и другие, вклад и значимость которых крайне сложно полностью учесть при оценке влияния свойств подложки на свойства поверхности с вакуумным покрытием. Поэтому для оценки достоверности выводов о влиянии механических свойств подложки на свойства поверхности с вакуумным покрытием был проведен корреляционно-регрессионный анализ. Для анализа брались значения микротвердости и износостойкости использованных сплавов подложек независимо от их химического состава, наличия и типа диффузионных слоев и сравнивались со значениями указанных свойств в системах «подложка – покрытие TiAlN». В результате были получены уравнения

парной регрессии, описывающие зависимости микротвердости и износостойкости в системах «подложка – покрытие TiAlN» от микротвердости сплава подложки (индексы корреляции 0,95 и 0,94 соответственно).

Таким образом, можно утверждать, что микротвердость и износостойкость системы «подложка – покрытие TiAlN» в значительной степени определяется микротвердостью и износостойкостью подложки (коэффициенты детерминации соответственно 0,91 и 0,87) и слабо зависят от других факторов.

Испытания образцов с покрытиями TiAlN на подложках с азотированными, карбидными и боридными термодиффузионными слоями и вакуумным покрытием TiAlN подтвердили обнаруженные зависимости. В результате испытаний установлено, что микротвердость и износостойкость для всех композиций «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» выше, чем покрытий TiAlN на неупрочненных подложках. Так, по сравнению с покрытиями TiAlN на неупрочненных подложках микротвердость и износостойкость композиций, получаемых в результате предварительной карбонитрации и последующего нанесения покрытия TiAlN выше в 3,4...3,5 и 2,0...2,2 раза; предварительного ИПА – 3,2...3,9 и 1,8...2,1 раза; предварительной карбидизации – 3,4...4,3 и 2,0...2,2 раза; предварительного однофазного борирования – 9,4...11,5 и 2,6...2,9 раза; двухфазного борирования – 11,5...13,2 и 3,3...3,4 раза соответственно (таблица 5, рисунки 9, 10).

Таблица 5 - Свойства покрытий TiAlN на различных подложках.

№	Сталь-основа + вид обработки	Микротвердость (МПа) при нагрузке (Н)			Сравнит. износост., отн. ед.
		0,49	0,196	0,098	
1	Армко-железо	1750	1950	2110	1,0
2	Армко-железо + карбонитрация	3940	5240	7390	2,0
3	12X18H10T	1870	2120	2440	1,1
4	12X18H10T + карбонитрация	5650	6460	8470	2,2
5	38X2MЮА	2120	2390	2810	1,3
6	38X2MЮА + ИПА	8740	8900	9350	2,4
7	X12M	3610	4070	4400	1,4
8	X12M + ИПА	12820	13900	17260	2,9
9	X12M + карбидизация	8230	9880	14920	2,8
10	95X18	3840	4020	4290	1,4
11	95X18 + карбидизация	8640	10860	18440	3,1
12	Армко-железо + однофазное борирование	12800	15300	18860	2,9
13	У8А	1920	2380	2710	1,4
14	У8А + однофазное борирование	15620	19860	25600	3,7
15	9ХС	1920	2300	2680	1,4
16	9ХС + однофазное борирование	15480	20430	26750	4,1
17	Армко-железо + двухфазное борирование	15300	18540	24330	3,3
18	У8А + двухфазное борирование	18900	24930	34060	4,6
19	9ХС + двухфазное борирование	17550	25750	35400	4,8

Обнаруженный факт обусловлен тем, что предварительное упрочнение в результате карбонитрации, ИПА, карбидизации или борирования увеличивает время до появления остаточной деформации в подложке и снижает градиент жесткости и

твердости между подложкой и покрытием. Образующиеся в результате термодиффузионного насыщения остаточные напряжения сжатия в поверхностном слое подложки увеличивают время до появления усталостных трещин. В результате карбонитрации формируются остаточные напряжения сжатия величиной около 400...800 МПа, ИПА – 600...800 МПа, борирования – 800...1000 МПа [53-56]. В то же время, при наступлении начала последовательного разрушения покрытия более жесткий термодиффузионный слой накапливает меньше остаточной деформации и тормозит развития очага разрушения, а при полном разрушении покрытия под контролем работает дольше неупрочненной подложки.

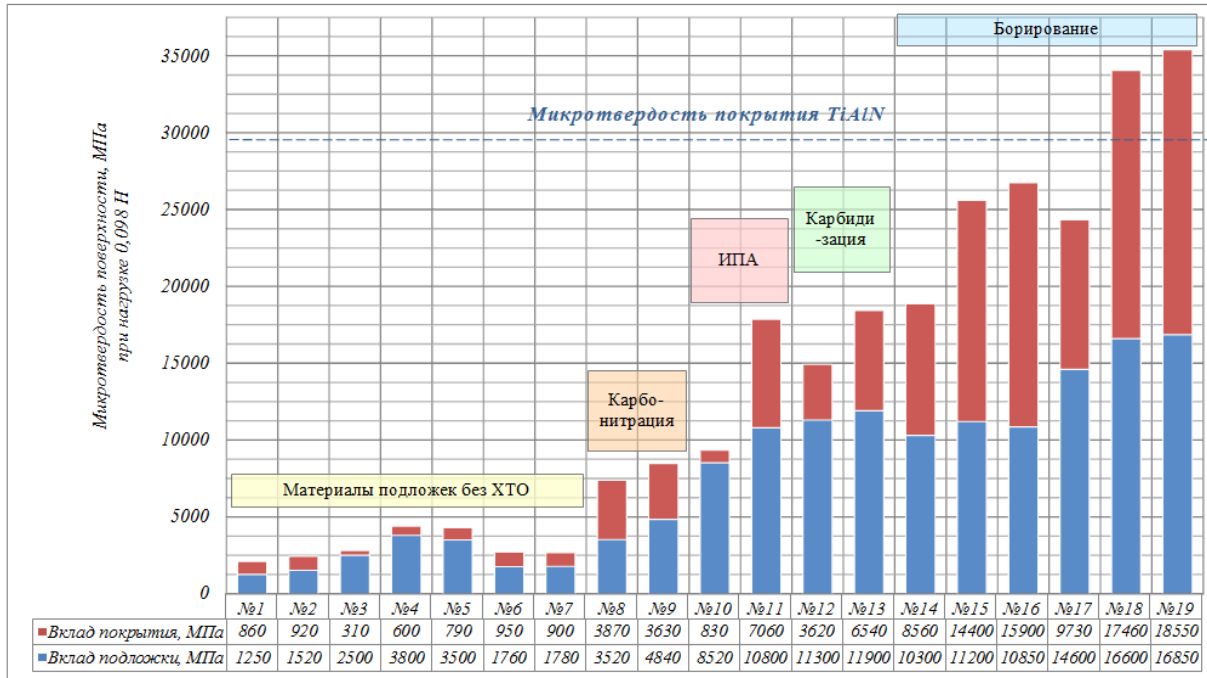


Рисунок 9 – Микротвердость поверхности стальных образцов с покрытием TiAlN на различных подложках (номера образцов из таблицы 5)

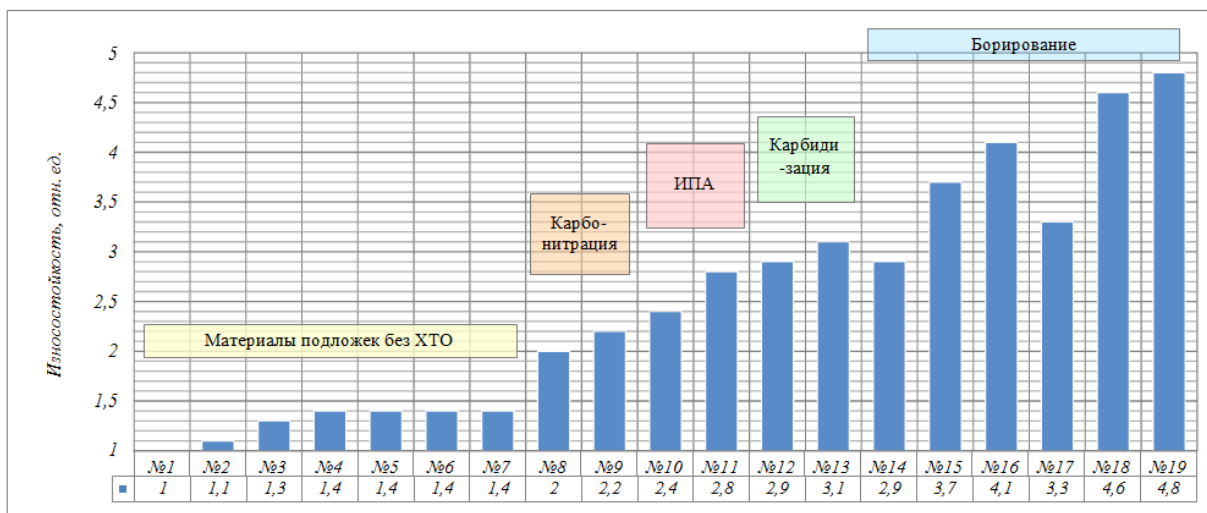


Рисунок 10 – Сравнение износостойкости стальных образцов с покрытием TiAlN на различных подложках (номера образцов из таблицы 5)

Существенным является то, что на протяжении трибологических испытаний все образцы с покрытиями показывали стабильные результаты, в трех точках измерения получались практически одинаковые дорожки износа. Это свидетельствует о равномерном распределении свойств покрытий по поверхности. Основной причиной появления повреждений на дорожках трения следует считать, главным образом,

хрупкое разрушение покрытий из-за их неспособности деформироваться и разрушение вследствие уменьшения толщины покрытия в очаге износа до некоторого критического значения. Вместе с этим разрушение покрытий также может быть обусловлено развитием трещин в подложке и на границе раздела с подложкой или термодиффузионным слоем в местах неоднородности структуры и скопления дефектов и распространению трещин в результате контактного воздействия.

Незначительный разброс значений объемного износа давали покрытия на подложках с двухфазным боридным слоем, что вероятнее всего обусловлено перепадом несущей способности по вакуумному покрытию вследствие наличия под ним характерной для боридных слоев топографии поверхности, представленной выступами боридных игл, растущими аксиально поверхности и имеющими призматическую форму.

Таким образом, установлено, что наиболее эффективным для повышения интегральной микротвердости и износостойкости поверхности с покрытием TiAlN является двухфазное борирование. В то же время однофазное борирование следует считать более эффективным по сравнению с карбидизацией, карбонитрацией и ИПА.

Из всех образцов с термодиффузионным слоем, полученным в результате борирования, наибольшую микротвердость и износостойкость имеют двухслойные композиции на стали 9ХС. Следует отметить, что при сопоставимой микротвердости подложек из сталей 9ХС и У8А после однофазного борирования, микротвердость композиций «боридный слой – TiAlN» на стали 9ХС при различных нагрузках отличается на 0,5...1,5 ГПа, что может быть обусловлено различной способностью к упругому восстановлению покрытий TiAlN на боридных слоях с отличающейся морфологией и напряженным состоянием, обусловленными разницей в химическом составе сталей У8А и 9ХС.

Следует отметить, что при разнице в микротвердости между однофазным и двухфазным боридными слоями на армко-железе, сталях У8А и 9ХС, составляющей до 4,2...6,0 ГПа, разница в наблюдаемых значениях микротвердости двухслойных композиций с TiAlN при нагрузке 0,49 Н составляет не более 2,1...3,3 ГПа. То есть вклад покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на однофазных боридных слоях больше по сравнению с двухфазными. Это можно объяснить большей деформацией разрушения и запасом пластичности однофазных боридных слоев, позволяющей им приносить несколько больший вклад в упругое восстановление покрытия TiAlN при сопоставимых нагрузках. Однако при уменьшении нагрузки на индентор разница в значениях микротвердости увеличивается и при нагрузке 0,098 Н может составлять более 5,5...8,6 ГПа, что указывает на первоочередную роль жесткости подложки и величины градиента микротвердости на границе раздела подложка-покрытие в повышении несущей способности покрытий. Это подтверждается результатами сравнения вклада покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на подложках с термодиффузионным слоем и не упрочненных подложках. Показано, что в зависимости от типа подложки, покрытия TiAlN дают различный вклад в интегральное значение микротвердости и, таким образом, «добавленная» микротвердость от нанесения покрытий TiAlN на более жестких подложках выше.

Наибольшая «добавленная» микротвердость от нанесения покрытий TiAlN наблюдается на подложках из армко-железа и сталей У8А и 9ХС с однофазным и двухфазным боридным слоем. Более высокие значения микротвердости композиций «боридный слой – TiAlN», по-видимому, обусловлены наибольшей микротвердостью боридного слоя в сравнении с азотированным, карбидным и карбонитрированным. Следовательно, падение микротвердости на границе раздела «покрытие TiAlN – подложка» является наименьшим, а отношение микротвердости покрытия к подложке в указанных системах не превышает 2,7 раз для подложек с однофазным боридным слоем и 1,9 раз с двухфазным боридным слоем.

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о вкладе подложки в формирование интегральных (эффективных) свойств поверхности с покрытием [17, 25, 40-42]. Повышение жесткости подложки может приводить, в том

числе, к непропорциональному повышению интегральной микротвердости поверхности и, достигая определенного уровня свойств подложки, в данном случае термодиффузионного слоя, результирующая микротвердость поверхности с покрытием может сравниться с истинной микротвердостью покрытия и даже превысить ее за счет большего упругого восстановления покрытия. Такие результаты получены для покрытий TiAlN на сталях У8А и 9ХС с двухфазными боридными слоями толщиной соответственно 125 и 110 мкм.

Таким образом, проанализировав полученные результаты оценки свойств покрытий TiAlN на подложках с карбонитридным, карбидным и боридным слоями, и сравнив их с известными и воспроизведенными в работе результатами для подложек с азотированным слоем, показана эффективность применения карбонитрации, карбидизации и борирования для повышения свойств стальных поверхностей с покрытиями TiAlN. Экспериментально показано, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате выбранных способов ХТО позволяет повысить эффективность покрытий TiAlN, заключающуюся в существенном повышении их несущей способности, повышении микроиндентационного отклика, а также износостойкости поверхности с покрытием. Установлено, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате карбонитрации, карбидизации или борирования позволяет до 3,4...13,2 раза повысить интегральную микротвердость и до 2,0...3,4 раза износостойкость поверхности с покрытием TiAlN.

Полученные экспериментальные результаты и анализ известных подходов к материаловедению композитов позволяют полагать, что получаемые в результате ХТО и последующего вакуумного нанесения композиции «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» представляют собой новые микрокомпозиционные материалы, так как в этой системе выполняются все современные условия, по которым происходит их определение [10], а именно:

- рассматриваемая система состоит из двух разнородных по составу, структуре и свойствам материалов, имеющих границу раздела;
- термодиффузионный слой и вакуумное покрытие образуют оригинальную систему своим объемным сочетанием;
- обсуждаемые двухслойные композиции характеризуются свойствами, не достижимыми в отдельности материалами вакуумного покрытия и термодиффузионно упрочненной стальной подложки.

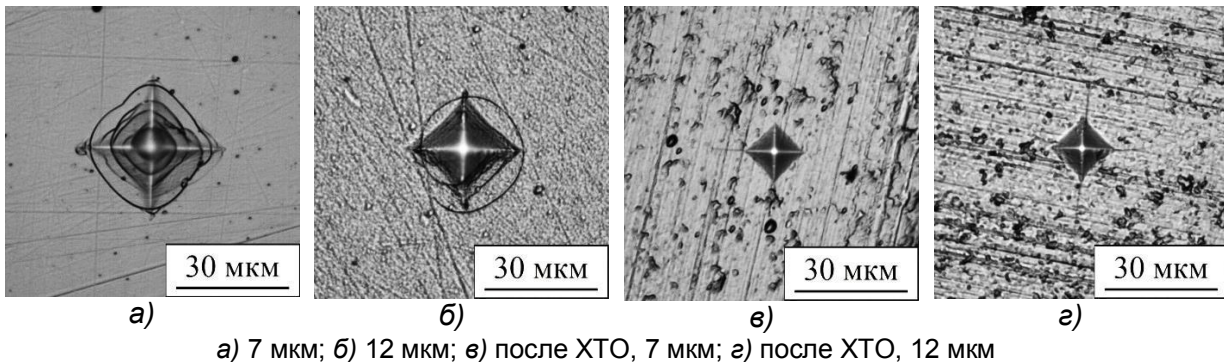
Полученные прочностные характеристики рассматриваемых композиций справедливо рассматривать с учетом адгезионных свойств покрытий. Были проведены исследования трещиностойкости покрытий. Трещиностойкость оценивали как интегральную сумму трещин вокруг отпечатка индентора при нагрузке 1,96 Н (таблица 6).

Таблица 6 – Суммарная длина трещин при нагрузке на индентор 1,96 Н на покрытиях TiAlN (мкм) стехиометрической концентрации N₂.

Подложка	Толщина покрытия, мкм	
	7	12
Сталь 12X18H9T без упрочнения	258	110
Сталь 12X18H9T после карбонитрации	10	35

Наибольшая суммарная длина трещин при нагрузке на индентор 1,96 Н была зафиксирована на образце с покрытием TiAlN на стали 12X18H9T. Это покрытие является наименее трещиностойким и наиболее склонным к хрупкому разрушению. Наименьшая суммарная длина трещин была зафиксирована на образце с покрытием TiAlN на подложке из стали 12X18H9T после карбонитрации (рисунок 11). Это покрытие

является наиболее трещиностойким и не склонно к хрупкому разрушению. Аналогичные особенности по трещиностойкости наблюдаются и при других условиях нагружения индентора (2,94 Н и 4,9 Н) [59].



а) 7 мкм; б) 12 мкм; в) после ХТО, 7 мкм; з) после ХТО, 12 мкм
Рисунок 11 – Покрyтия TiAlN различной толщины на подложке их стали 12X18H9T

Данные результаты обусловлены формированием в образцах с упрочненной подложкой переходного диффузионного слоя между подложкой и покрытием и, как следствие, диффузионному зацеплению последнего. О наличии переходного слоя свидетельствуют результаты по элементному анализу методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия [7], из которых следует факт диффузионного азотирования поверхностного слоя подложки в процессе магнетронного напыления вследствие термического разогрева. Факт наличия переходного слоя между покрытием и подложкой также доказывается результатами рентгеноструктурного фазового анализа [15, 30], которые выявили наличие в подложке твердого раствора алюминия.

Таким образом, на более мягкой подложке (отожженная сталь 12X18H9T без упрочняющей обработки) покрытия более склонны к хрупкому разрушению, и трещиностойкость их меньше чем на более твердой подложке из стали 12X18H9T, подвергнутой ХТО, где наблюдается преимущественно вязкий характер разрушения покрытий.

Выполненный комплекс исследований дает основания полагать, что эквивалентное по механическим свойствам замещение дорогостоящих сплавов подложек для нанесения твердых вакуумных покрытий из высоколегированных конструкционных и инструментальных сталей более дешевыми, поверхностно упрочненными (поверхностно-легированными в результате ХТО) сталями должно привести к получению близких свойств поверхности с PVD покрытием и одновременно к положительному экономическому эффекту. Экономический эффект может быть достигнут в том числе за счет научно обоснованного снижения толщины вакуумных покрытий, за счет обеспечения их несущей способности путем формирования когезионно связанного с основным сплавом твердого термодиффузионного слоя.

Заключение.

Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что предварительное упрочнение подложки из армко-железа и некоторых конструкционных и инструментальных сталей в результате ХТО позволяет повысить интегральную микротвердость и износостойкость поверхности с покрытием TiAlN за счет формирования протяженного упрочненного подслоя, который снижает градиент твердости материалов и привносит вклад в упругое восстановление покрытия и индентационный отклик поверхности. Так, по сравнению с покрытиями TiAlN на неупрочненных подложках микротвердость и износостойкость двухслойных композиций, получаемых в результате предварительной карбонитрации и последующего нанесения TiAlN выше в 3,4...3,5 и 2,0...2,2 раза; предварительного ИПА – 3,2...3,9 и 1,8...2,1 раза; предварительной карбидизации – 3,4...4,3 и 2,0...2,2 раза; предварительного однофазного борирования – 9,4...11,5 и 2,6...2,9 раза;

предварительного двухфазного борирования – 11,5...13,2 и 3,3...3,4 раза соответственно. Показано, что вклад покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности определяется жесткостью подложки и на упрочненных подложках существенно выше. Покрытия TiAlN на подложках с упрочняющим термодиффузионным слоем демонстрируют большую несущую способность и способны не продавливаться при больших нагрузках. Показано, что композиция «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» может обладать свойствами, не достижимыми сплавом подложки и материалом покрытия в отдельности и, по сути, представлять новый микрокомпозиционный материал, так как выполняются все современные условия по которым происходит их определение, а именно: оно состоит из двух разнородных по составу, структуре и свойствам материалов, имеющих границу раздела; термодиффузионный слой и вакуумное покрытие образуют оригинальную систему своим объемным сочетанием; обсуждаемая двухслойная композиция характеризуется свойствами, не достижимыми в отдельности материалом вакуумного покрытия и термодиффузионно упрочненной стальной подложкой. Так, установлено, что для покрытий TiAlN на компактных двухфазных боридных слоях на сталях У8А и 9ХС значения интегральной (фактически измеренной) микротвердости поверхности могут достигать 34...35 ГПа при собственной микротвердости покрытия TiAlN на уровне 28...32 ГПа. Установлено неаддитивное повышение микротвердости и износостойкости поверхности в результате комплексной обработки, включающей карбонитрацию и нанесение покрытия TiN. Так, увеличение микротвердости и износостойкости стальной поверхности от комплексной обработки более чем в 3,0...6,2 и 2,4...10,8 раза, соответственно, превышает суммарное увеличение свойств от карбонитрации и нанесения вакуумного покрытия в отдельности.

Экспериментально показано, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате карбонитрации перед нанесением покрытия TiAlN приводит к повышению наблюдаемых значений нанотвердости поверхности с покрытием TiAlN толщиной 1 мкм, определяемой при индентировании на глубину до 0,1...0,9 мкм (нагрузка 50 мН) в 1,9 раза, модуля упругости в 1,7 раза, индекса пластичности H/E^* на 13 %, показателя упругого восстановления H^2/E^* и сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} более чем в 2,1 и 2,4 раза соответственно, а также к увеличению вязкости разрушения в 4,5 раза. Обнаруженное явление связано с тем, что предварительное упрочнение подложки снижает градиент твердости между подложкой и покрытием, что предотвращает продавливание покрытия и существенно повышает его несущую способность. Упрочненная подложка привносит вклад в упругое восстановление покрытия и наноиндентационный отклик поверхности, о чем свидетельствует значение нанотвердости покрытия на упрочненной подложке равное 52,9 ГПа и не характерное для данного покрытия.

Полученные результаты позволяют повысить эффективность традиционного упрочнения сталей за счет синергизма при сочетании борирования с нанесением твердых ионно-плазменных покрытий для упрочнения широкого класса деталей и сделать научно обоснованным снижение толщины покрытий типа TiN и TiAlN и аналогичных покрытий на стальных подложках с термодиффузионными слоями без потери в свойствах упрочняемой поверхности.

Список литературы:

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater., 2000. V.48. – P.1–29.
2. Семенов А.П. [и др.] Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии. / М: Наука, 1992. – 404 с.
3. Хоккинг, М. Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение / М. Хоккинг, В. Вассантари, П. Сидки: Пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
4. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий А.Д. Погребняк [и др.] // Успехи физических наук, 2009. № 1 (179). – С. 35–64.

5. Погребняк, А.Д. Свойства нанокompозитных нитридных покрытий / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, О.В. Соболев, Д.А. Колесников, П.В. Турбин // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9. – № 4. – С. 284–321.
6. Shengli, M.T. Composite of nitrided steel and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding / M.T. Shengli // Surface and Coatings Technology. 2001. – № 137. – P. 116–121.
7. Komarov, F.F. The influence of aluminum on the structure and mechanical properties of nanostructured coatings based on TiN / F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, V.A. Kukareko, V.V. Pilko // Metallurgy: republic interagency miscellany of scientific works, 2014 – V. 35. – P.108–125.
8. Hausner, H.H. Coatings of High-Temperature Materials / H.H. Hausner – New York: Springer Science & Business Media, 2013. – 296 p.
9. Microstructural design of hard coatings. / P.H. Mayrhofer [et al.] // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51. – № 8. – P. 1032–1114.
10. Nanostructured Coatings / Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
11. Polok, M. Comparison of the PVD coatings deposited onto plasma nitrided steel / M. Polok // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. 2010. – V.42. – № 2. – P. 172–179.
12. Junia, C. Plasma nitriding and PAPVD hard coating: a critical overview of duplex coating processing. / C. Junia, B. Avelar, C. Godoy, R.D. Mancosu // Jornadas Sam Caonamet Simposio Materia, 2003. – P. 600–603.
13. Holmberg, K., Coatings tribology – properties, techniques and applications in surface engineering. / K. Holmberg, A. Matthews // Elsevier Tribology Series, 28, 1994. – 442 p.
14. Pogrebnyak, A.D. Structure and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev // Physics-USpekhi, 2009. – V. 52- 1 – P. 29–54.
15. Komarov, F.F. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering / F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, V.V. Pilko // Journal of Friction and Wear, 2014. – V. 35. – P. 215–223.
16. Veprek, S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprek, S. Reiprich // Thin Solid Films, 1995. – V. 265. – P. 64–71.
17. Musil, J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering / J. Musil // Chapter 10 in Nanostructured Coatings, J.T.M. DeHosson and A. Cavaleiro (Eds.) – New York, Springer Science and Business Media LCC, 2006. – P. 407–463.
18. Береснев, В.М. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура, свойства / В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков, В.И. Фареник, Г.В. Кирик // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5. – № 1-2. – С. 4–27.
19. J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, and S.-K. Chen, “High-entropy alloys – a new era of exploitation,” Materials Science Forum, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
20. S.-Y. Lin, S.-Y. Chang, Y.-C. Huang, F.-S. Shieu, and J.-W. Yeh, “Mechanical performance and nanoindenting deformation of (AlCrTaTiZr)NCy multi-component coatings co-sputtered with bias” Surface and Coatings Technology, vol. 206, no. 24, pp. 5096–5102, 2012.
21. A. Li and X. Zhang, “Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multiprincipal elements,” Acta Metallurgica Sinica, vol. 22, no. 3, pp. 219–224, 2009.

22. T. Reeswinkel, D. G. Sangiovanni, V. Chirita, L. Hultman, J. M. Schneider Structure and mechanical properties of TiAlN–WN_x thin films // *Surface and Coatings Technology* vol. 205 (2011), p. 4821–4827.

23. H. Du, H. Zhao, J. Xiong, G. Xian Effect of interlayers on the structure and properties of TiAlN based coatings on WC-Co cemented carbide substrate // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 37 (2013) 60–66.

24. Y.–Y. Chang, C.–J. Wu Mechanical properties and impact resistance of multilayered TiAlN/ZrN coatings // *Surface and Coatings Technology* vol. 231 (2013), p. 62–66.

25. G. Cheng, D. Han, C. Liang, X. Wu, R. Zheng Influence of residual stress on mechanical properties of TiAlN thin films // *Surface and Coatings Technology* vol. 228 (2013), p. s328–s330.

26. Y. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, H. Nagasaka, T. Kataoka Influence of boron ion implantation on the wear resistance of TiAlN coatings // *Surface and Coatings Technology* vol. 158–159 (2002), p. 664–668.

27. Латушкина, С.Д. Многокомпонентные защитные покрытия, осаждаемые вакуумно-дуговым методом / С.Д. Латушкина, А.Г. Жижченко, В.М. Комаровская, И.М. Романов // *Вести НАН Беларуси*. – 2016. – №1. – С. 56–61.

28. Гордиенко, А.И. Применение высокоэнергетических вакуумных технологий для упрочнения деталей машиностроения / А.И. Гордиенко // *Механика машин, механизмов и материалов*, 2012. – № 3 (20) - № 4 (21). – С. 121–125.

29. Астапчик, С.А. Лазерные технологии в машиностроении и металлообработке / С.А. Астапчик, В.С. Голубев, А.Г. Маслаков. – Минск: Беларуская навука, 2008. – 251 с.

30. Komarov, F.F. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F.F. Komarov, V.M. Konstantinov, A.V. Kovalchuk, S.V. Konstantinov, H.A. Tkachenko // *Wear*. – 2016. – Vol. 352–353. – P. 92–101.

31. Ковальчук, А. В. Методический подход к созданию топокомпози́та триботехнического назначения «сталь – PVD покрытие» / А. В. Ковальчук, Г. А. Ткаченко // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сборник научных трудов : в 3 кн. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014. – Книга 1. – С. 164–174.*

32. Дробышевская, А.А. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / А.А. Дробышевская, Г.А. Сердюк, Е.В. Фурсова, В.М. Береснев // *Физическая инженерия поверхности*. – 2008. – Т. 6. – № 1–2. – С. 81–88.

33. Костюк, Г.И. Перспективы и реальность применения комбинированных технологий упрочнения и нанесения покрытий для упрочнения деталей машиностроения и в инструментальном производстве (I. Физические и технические аспекты) / Г.И. Костюк // *Физическая инженерия поверхности*. – 2003. – Т. 1. – № 3–4. – С. 258–293.

34. Костюк, Г.И. Перспективы и реальность применения комбинированных технологий упрочнения и нанесения покрытий для упрочнения деталей машиностроения и в инструментальном производстве (II. Теоретические и системные аспекты) / Г.И. Костюк // *Физическая инженерия поверхности*. – 2004. – Т. 2. – № 1–2. – С. 4–23.

35. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems // *Wear*, 2015. – Vol. 338–339. – P. 54–61.

36. Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools plating / A. Horling [et al.] // Surf. And Coat. Technol. – 2005. – Vol. 191. – P. 384–392.

37. Методы упрочнения поверхностей деталей машин под ред. Г.В. Москвитина – М.: КРАСАНД, 2008. – 400 с.

38. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.

39. Лучанинов, А.А. Покрытия системы Ti-Al-N, нанесенные PVD методами / А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий // Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10. – № 1. – С. 4–21.

40. Воронин Н.А. Особенности и прикладной аспект механики контактного взаимодействия жесткого сферического штампа с упруго-пластичным слоистым полупространством // Межвуз. сб. науч. тр. Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и деталей машин. Тверь: ТГТУ, 2006. – С. 32–55.

41. Воронин Н.А. Топокомпози́ты – новый класс конструкционных материалов триботехнического назначения. Ч.1 // Трение и износ, 1999. – Т. 20. – № 3. – С. 533–544.

42. Воронин, Н.А. Вакуумные ионно-плазменные технологии упрочнения деталей машин триботехнического назначения / Н.А. Воронин, А.П. Семенов / в кн. Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин. / под ред. А.П. Гусенкова, М.: Наука, 1992. – С. 174–402.

43. Комаров, Ф.Ф. Исследование трибологических свойств модифицированных покрытий на основе TiN на упрочненных стальных подложках / Ф.Ф. Комаров, В.М. Константинов, А.В. Ковальчук, С.В. Константинов, В.В. Пилько // Трибология и надежность : сборник труд. XIV Междунар. науч.-техн. конф., 17-19 сентября 2014 г. / редкол. : гл. ред. К. Н. Войнов. – Санкт-Петербург: Нестор-история, 2014. – С. 263–275.

44. Константинов, В.М. Свойства двухслойных износостойких покрытий «термодиффузионный слой – TiAlN» на сталях / В.М. Константинов, А.В. Ковальчук, В.Г. Дашкевич // Журнал физики и инженерии поверхности, 2016. – Т. 1 – № 2. – С. 213–224.

45. Константинов, В.М. Повышение эффективности PVD/CVD покрытий путем согласования свойств на границе «покрытие-подложка» / В.М. Константинов, А.В. Ковальчук, А.И. Шостыр // Материалы для работы в экстремальных условиях – 7: материалы междунар. науч. конф., 30 ноября – 2 декабря 2017 г. – Киев: Киевский политехнический институт им. И.И. Сикорского, 2017. – 152–155.

46. Ходасевич, В.В. Роль предварительного облучения и нагрева подложки в модификации переходного слоя и механических свойств покрытий TiN / В.В. Ходасевич, И.А. Солодухин // Материалы 3-й международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». (Минск, 6-8 октября) – Минск: БГУ, 1999. – С.109–111.

47. Ковальчук, А.В. Неаддитивность формирования трибомеханических свойств поверхности сталей с термодиффузионными слоями и покрытием TiAlN / А.В. Ковальчук // Металлургия : республиканский межведомственный сборник научных трудов. – Минск: БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 189–204.

48. Nanohardness and residual stress in TiN coatings / L.C. Hernandez [et. al.]. – Materials, 2011. – Vol. 4. – P. 929–940.

49. Komarov F.F. Formation and characterization of nanostructured composite coatings based on the TiN phase / F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, A.D. Pogrebnyak, V.V. Pilko, C. Kozak, M. Opielak // Acta Physica Polonica A. – 2014. – Vol. 20. – P. 109–113.

50. Boron and Refractory Borides / Eds. V.I. Matkovich – New York: Springer Science & Business Media, 2012. – 656 p.
51. Konstantinov, V.M. Surface engineering of slider valves of fluid power motors made of tool steels by using boriding saturation mixture / V.M. Konstantinov, V.G. Dashkevich, A.V. Kovalchuk // *Agricultural Engineering*. – 2015. – Vol. 47. – P. 1–6.
52. Кухарева, Н.Г. Получение высокобористых диффузионных покрытий на углеродистых сталях / Н.Г. Кухарева, С.Н. Петрович, Г.В. Стасевич // *Металлургия : респ. межвед. сб. научн. тр.* – Минск: БНТУ, 2013 – Вып. 34, – Ч. 2. – С. 9–15.
53. Восстановление деталей машин: Справочник / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов, В.М. Константинов Под ред. В.П. Иванова. – М.: Машиностроение, 2013. – 672 с.
54. Davis, J.R. (Ed.) *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*. – Ohio: ASM International, Materials Park, 2002. – 319 p.
55. Mittemeijer, E.J. *Thermochemical surface engineering of steels: Improving Materials Performance: 2d ed.* / E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers – Oxford: Elsevier, 2014. – 816 p.
56. Douglas, B.E. *Structure and chemistry of crystalline solids* / S.-M. Ho. – New York: Springer, 2006. – 346 p.
57. Oliver, W.C. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver; G.M. Pharr // *Journal of materials research*. – 1992. – V. 7. – № 6. – P. 1564-1583.
58. Способ получения износостойкого покрытия : пат. 20986 Респ. Беларусь, МПК С 23 С 14/35 / В.М. Константинов, Ф.Ф. Комаров, Г.А. Ткаченко, А.В. Ковальчук, В.В. Пилько, С.В. Константинов ; заявитель Белорусский национальный технический ун-т. – № а 20131487 ; заявл. 11.12.13 ; опубл. 30.04.17 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2017. – № 2 (115). – С. 92.
59. Константинов, В. М. Адгезия покрытий Ti-N на модифицированной стальной подложке / В. М. Константинов, Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук // *Металлургия : республиканский межведомственный сборник научных трудов*. – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 272–282.