

Износостойкие металлоидсодержащие покрытия на сталях, полученные термодиффузионным насыщением и вакуумным осаждением

Докт. техн. наук, проф. В. М. Константинов¹⁾, канд. техн. наук А. В. Ковальчук¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2020
Belarusian National Technical University, 2020

Реферат. Получены новые двухслойные износостойкие покрытия композиционного типа «термодиффузионный слой – вакуумное ионно-плазменное покрытие TiAlN», исследованы их дюрометрические и трибологические свойства. Установлено влияние предварительной химико-термической обработки стальной подложки на формирование ряда характеристик поверхности с ионно-плазменным керамическим покрытием. Предварительная карбонитрация, азотирование, карбидизация и борирование позволяют повысить фактически измеренную микротвердость поверхности с покрытием TiAlN в 3,4–13,2 раза и износостойкость по величине объемного износа в 2–3,4 раза. Отмечено, что фактически измеренная нанотвердость покрытий на подложках с термодиффузионными слоями значительно выше, чем на неупрочненных стальных подложках. Так, нанотвердость покрытий TiAlN толщиной 1 мкм на подложках с карбонитридным слоем при индентировании на глубину 0,1–0,9 мкм больше в 1,9 раза, модуль упругости больше в 1,7 раза, индекс пластичности H/E^* выше на 13,0 %, показатели упругого восстановления H^2/E^* и сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} выросли более чем в 2,1 и 2,4 раза соответственно. Вязкость разрушения при этом увеличилась в 4,5 раза. Предварительное борирование стальной подложки приводит к повышению фактически измеренной нанотвердости поверхности с покрытием до 1,8 раза, модуля упругости – до 1,8 раза, H^3/E^{*2} – до 1,8 раза, H^3/E^{*2} – до 1,8, жесткости поверхности – до 10,0 % при сохранении или увеличении до 8,0 % индекса пластичности H/E по сравнению с характеристиками, полученными при наноиндентировании покрытия TiAlN на неупрочненной стальной подложке. Обнаруженное явление связано с повышением вклада упрочненной подложки в упругое восстановление покрытия и индентационным откликом поверхности. Приведены результаты практического применения разработанных износостойких композиций.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, карбонитрация, карбидизация, азотирование, борирование, вакуумное ионно-плазменное покрытие, нанотвердость, модуль упругости, микротвердость, износостойкость

Для цитирования: Константинов, В. М. Износостойкие металлоидсодержащие покрытия на сталях, полученные термодиффузионным насыщением и вакуумным осаждением / В. М. Константинов, А. В. Ковальчук // *Наука и техника*. 2020. Т. 19, № 6. С. 480–491. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-6-480-491>

Wear-Resistant Metalloid-Containing Coatings on Steels Obtained by Thermal Diffusion Saturation and Vacuum Deposition

V. M. Konstantinov¹⁾, A. V. Kovalchuk¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. New two-layer wear-resistant coatings of the composite type “thermal diffusion layer – vacuum ion-plasma coating TiAlN” have been obtained, their durometric and tribological properties have been investigated in the paper. The study has made it possible to establish influence of preliminary thermochemical treatment of a steel substrate on the formation of surface

Адрес для переписки

Константинов Валерий Михайлович
Белорусский национальный технический университет
ул. Я. Коласа, 12,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 292-81-85
vm_konstantinov@bntu.by

Address for correspondence

Konstantinov Valery M.
Belarusian National Technical University
12, Ya. Kolasa str.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 292-81-85
vm_konstantinov@bntu.by

characteristics with an ion-plasma ceramic coating. Preliminary carbonitration, nitriding, carbidization and boriding permit to increase the actually measured micro-hardness of a TiAlN-coated surface by 3.4–13.2 times and wear resistance in terms of volumetric wear by 2–3.4 times. It has been noted that the actually measured nano-hardness of coatings on substrates with thermal diffusion layers is significantly higher than on unhardened steel substrates. Thus, the nano-hardness of TiAlN 1 μm -thickness coatings on substrates with a carbonitride layer when indented to a depth of 0.1–0.9 μm , is 1.9 times higher, the elastic modulus is 1.7 times higher, the ductility index H/E^* is higher by 13.0 %, the rate of elastic recovery H^2/E^* and the rate of plastic deformation resistance H^3/E^{*2} – have been increased by more than 2.1 and 2.4 times, respectively. The fracture toughness has been increased by 4.5 times. Preliminary boriding of the steel substrate leads to an increase in the actually measured nanohardness of the coated surface up to 1.8 times, elastic modulus up to 1.8 times, H^2/E^* – up to 1.8 times, H^3/E^{*2} – up to 1.8 times, surface hardness – up to 10.0 %, while maintaining or increasing the plasticity index H/E up to 8.0 % in comparison with the characteristics obtained by nano-indentation of the TiAlN coating on an unhardened steel substrate. The discovered phenomenon is associated with an increase in the contribution of the hardened substrate to the elastic restoration of the coating and the indentation response of the surface. The paper presents the results of practical application of the developed wear-resistant compositions.

Keywords: thermochemical treatment, carbonitration, carbidization, nitriding, boriding, vacuum ion-plasma coating, nano-hardness, elastic modulus, micro-hardness, wear resistance

For citation: Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V. (2020) Wear-Resistant Metalloid-Containing Coatings on Steels Obtained by Thermal Diffusion Saturation and Vacuum Deposition. *Science and Technique*. 19 (6), 480–491. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2020-19-6-480-491> (in Russian)

Введение

На протяжении всей истории металловедения поверхностное упрочнение сплавов занимало существенное место. Дефицит легирующих элементов, энергосбережение, ужесточение требований к деталям машин – вот лишь некоторые факторы, обусловившие интенсивное развитие теории и технологии поверхностного упрочнения в XXI в. Одними из наиболее распространенных и эффективных способов поверхностного упрочнения сталей являются химико-термическая обработка и нанесение вакуумных ионно-плазменных покрытий [1–3]. До недавнего времени эти технологии развивались параллельно, имея самостоятельные научно-технологические ниши. Известные технологии химико-термической обработки (ХТО) сплавов имеют богатую историю и отличаются всесторонней исследованностью и широким промышленным использованием. Традиционно применяемые методы ХТО – эффективные, однако зачастую малопроизводительные процессы. В этой связи перспективной является разработка способов поверхностного упрочнения на основе ХТО, включающих другие высокоэффективные виды поверхностного упрочнения.

Вакуумные ионно-плазменные технологии к концу XX в. достигли существенного прогресса. За последние десятилетия разработан ряд твердых и сверхтвердых наноструктурированных покрытий на основе металлоподобных тугоплавких химических соединений переходных металлов – нитридов, карбидов, боридов и других, которые отличаются по назначению, хими-

ческому составу, структуре и строению [1, 3–5]. Покрытия на базе системы Ti–Al–N давно прошли стадию «научно-лабораторных» и активно применяются в разнообразных областях техники; научный интерес к ним по-прежнему высок. Однако традиционные толщины получаемых вакуумным осаждением покрытий, ограниченные значениями 4–7 мкм из-за высоких внутренних напряжений в покрытии, 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, поскольку известно, что в процессе изнашивания, помимо самого покрытия, пластическую деформацию воспринимают и накапливают приповерхностные объемы деталей – материал металлической подложки [2, 4]. Также известно, что при формировании тонких твердых PVD-покрытий на металлической поверхности существует резкая граница в значениях твердости между покрытием и подложкой [1, 4, 6], градиент микротвердости может достигать 40 ГПа. Если металлическая 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 существенно меньше необходимых для появления пластической де-

формации в подложке [7, 8]. До последнего времени данный аспект синтеза покрытий оставался малоизученным.

На основании вышеприведенных соображений была сформирована новая концепция повышения эффективности упрочнения стальных деталей нанесением PVD-покрытий, заключающаяся в согласовании материалов, морфологии и свойств подложки и покрытия, а также в разработке технологий комплексного поверхностного упрочнения сплавов, включающей предварительную упрочняющую химико-термическую обработку стальной подложки с последующим нанесением PVD-покрытия. По результатам анализа научных работ [1, 4–6] и на основе авторского опыта выделен ряд критериев выбора сплавов подложек и способов их ХТО для эффективного сочетания с твердыми вакуумными ионно-плазменными покрытиями:

- градиент микротвердости покрытия к микротвердости подложки не должен превышать 100–150 %;

- близость кристаллического строения фаз подложки и покрытия или присутствие одинаковых элементов для формирования химически более однородной переходной зоны между покрытием и подложкой;

- отсутствие химического взаимодействия стальной подложки с покрытием, приводящего к деградации поверхности, или формирования микрогальванических пар;

- формирование в результате предварительной химико-термической обработки сжимающих остаточных напряжений на поверхности стальной подложки;

- насыщающий элемент, вводимый методами ХТО, должен обладать растворимостью в основном сплаве, а насыщение не должно приводить к формированию на подложке негативных структур, таких как σ -фаза и других;

- близкие коэффициенты теплового расширения материала покрытия и термодиффузионного слоя;

- стабильность структуры и свойств сплава подложки при температуре осаждения покрытия (для сталей – отсутствие необратимой отпускной хрупкости);

- высокое качество поверхности подложки после термодиффузионного насыщения или возможность доводочных операций после ХТО.

Выделен также ряд определяющих характеристик стальной подложки, которые будут способствовать повышению свойств в системе «поверхностно-упрочненная подложка – PVD-покрытие»: высокие значения микротвердости, жесткости, модуля упругости; высокая адгезионная способность подложки; субмикроскопический размер зерен и включений структурных составляющих сплава подложки на поверхности; высокое сопротивление малым пластическим деформациям и локализации деформации в поверхностном слое, обеспечение преимущественно вязкого характера разрушения; высокое сопротивление контактной усталости и релаксации напряжений поверхностного слоя, трещиностойкость.

Синтез технологий получения вакуумных ионно-плазменных покрытий и ХТО обеспечивает широкий спектр вариантов обработок сталей и сплавов, исследование которых представляется перспективной научной задачей. Известно, что в результате термодиффузионного насыщения на металлической поверхности формируется когезионно связанный с основным сплавом диффузионный слой, отличный по химическому, фазовому составам и свойствам. Следует отметить, что совместное применение технологий ХТО и нанесения вакуумного ионно-плазменного покрытия справедливо рассматривать как разновидность аддитивных технологий, поскольку на поверхности изделия путем термохимического воздействия и физического осаждения последовательно формируются слои нового, отличного по составу и свойствам материала – композиции «термодиффузионный слой – вакуумное ионно-плазменное покрытие» [9].

В последние годы в литературе появились отдельные сведения о применении ХТО с последующим нанесением PVD-покрытий. Известны способы такой комплексной обработки, включающие ионно-плазменное азотирование (ИПА) с последующим нанесением покрытий на базе системы Ti–N [2, 3, 6, 10]. При этом процессы ИПА и нанесения покрытия могут реализовываться в одном технологическом цикле, а насыщение металлической подложки азотом удобно для последующего нанесения покрытий на основе нитридов и формирования химически более однородной границы раздела «подлож-

ка – покрытие». Авторами [2, 7, 10] показано, что микротвердость и износостойкость упрочняемой поверхности в результате такой обработки могут дополнительно увеличиваться в 1,2–2 раза и до 2 раз соответственно. Известны также способы нанесения износостойкого покрытия на поверхность изделий из стали (детали машин, режущий инструмент, детали штампов и подшипников), включающие азотирование или нитроцементацию, очистку поверхности детали и нанесение многослойных, градиентных или нанокompозитных покрытий [1, 5, 6, 11]. Недостатками таких способов являются необходимость применения в качестве сплава подложки высоколегированных сталей для получения высокой микротвердости поверхности после ИПА и сравнительно низкий эффект повышения стойкости покрытий.

Сведения о влиянии упрочнения или модифицирования подложки на поведение вакуумных покрытий и изменение фактически определяемых с поверхности интегральных характеристик системы «подложка – покрытие» не систематизированы, а корректно сравнить их не представляется возможным. Это связано с тем, что процесс формирования свойств покрытия и переходной зоны между покрытием и подложкой является многостадийным. Подложка участвует в формировании фазового состава переходной зоны (границы раздела) между покрытием и подложкой, а также картины напряженного состояния поверхности и ее интегральных свойств. Топография поверхности подложки влияет на механизмы диффузии в тонкой пленке и на границе раздела, микроструктуру тонких пленок и их адгезию – силу и превалирующий тип зацепления пленки на подложке: диффузионное, физическое или механическое зацепление, процессы рекристаллизации и вторичное структурообразование. Поэтому исследования, связанные с фиксированием отдельных параметров, зачастую невозможны в связи с тем, что сохранить при этом неизменными другие параметры не представляется возможным [4, 8]. А в случаях, когда это возможно, свойства покрытий и всей поверхностной композиции меняются скачкообразно. Поэтому пока нет убедительных объяс-

нений механизмов формирования интегральных свойств систем «упрочненная подложка – вакуумное покрытие». Следует также отметить весьма ограниченный перечень применяемых процессов ХТО для рассматриваемых технологий. В этой связи актуальными являются исследования свойств обсуждаемых систем с подложками из различных сплавов с применением системного подхода – фиксирование состава и свойств покрытия, химизма процессов структурообразования и технологических параметров обработки подложки и нанесение покрытия таким образом, чтобы их взаимное влияние было незначительным или постоянным.

Следует отметить, что при нагружении большинства металлических поверхностей с покрытиями упругие напряжения в покрытии, как правило, выше, чем в подложке. Поэтому после нагружения происходит большее упругое восстановление покрытия, в то время как подложка восстанавливается слабее и медленнее. При увеличении нагрузки разница между напряжениями и деформациями покрытия и подложки существеннее. Чем больше нагрузка, тем меньше вклад покрытия и больше вклад подложки в общий индентационный отклик поверхности. Поэтому закономерно предположить, что пластические деформации в системах с подложкой из более твердого материала или с поверхностью упрочненной подложкой должны быть меньше, а упругое восстановление покрытия сильнее.

Широко распространенные и технологичные виды упрочняющей ХТО сталей – способы одно- и многокомпонентного насыщения, в которых насыщающим элементом являются металлоиды – бор, углерод, азот [3, 12, 13]. Один из наиболее эффективных способов ХТО для повышения микротвердости стальных подложек – процесс борирования. В результате борирования на поверхности стали могут формироваться диффузионные слои, микротвердость которых достигает 22 ГПа [9]. Наряду с боридными слоями, высокую микротвердость имеют диффузионные слои и отдельные фазы, образующиеся на поверхности углеродистых и легированных сталей в результате карбонитрации (нитроцементации), карбидизации (цементации)

и азотирования и имеющие микротвердость от 6 до 33 ГПа [3, 12]. При этом в результате борирования, азотирования, карбонитрации и карбидизации на насыщаемой поверхности стали формируются высокие остаточные напряжения сжатия.

Анализ градиента изменения микротвердости на границе «подложка – покрытие» Δ с учетом характера распределения микротвердости по толщине диффузионных слоев различных типов показал, что падение микротвердости на границе «подложка – покрытие» будет наименьшим для стальных подложек с диффузионным двухфазным ($\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$) боридным слоем по сравнению с вариантами однофазного боридного слоя, карбидных, азотированных и карбонитридных слоев (рис. 1) [9].

Помимо соотношения микротвердостей покрытия и подложки, существенным для формирования высоких значений интегральной (фактически измеренной) микротвердости системы «подложка – покрытие» является характер распределения микротвердости по толщине упроч-

ненного слоя подложки. Анализ свидетельствует, что наиболее предпочтительно плавное падение микротвердости по мере удаления от поверхности. Это связано с тем, что протяженность упрочненного «демпфирующего» слоя подложки влияет на степень упругого восстановления покрытия. Распределение микротвердости по толщине диффузионного двухфазного боридного слоя является ступенчатым с протяженными участками постоянной микротвердости, равными длине боридных игл фаз FeB с поверхности и Fe_2B ближе к основному сплаву, под которыми располагается подборидная зона, включающая легированный цементит. Такое распределение микротвердости, обусловленное особенностями строения боридного слоя, обеспечивает наибольшую эффективную толщину упрочненного слоя подложки по сравнению с распределением микротвердости по толщине однофазных боридных, карбидных, нитридных и карбонитридных слоев на сталях.

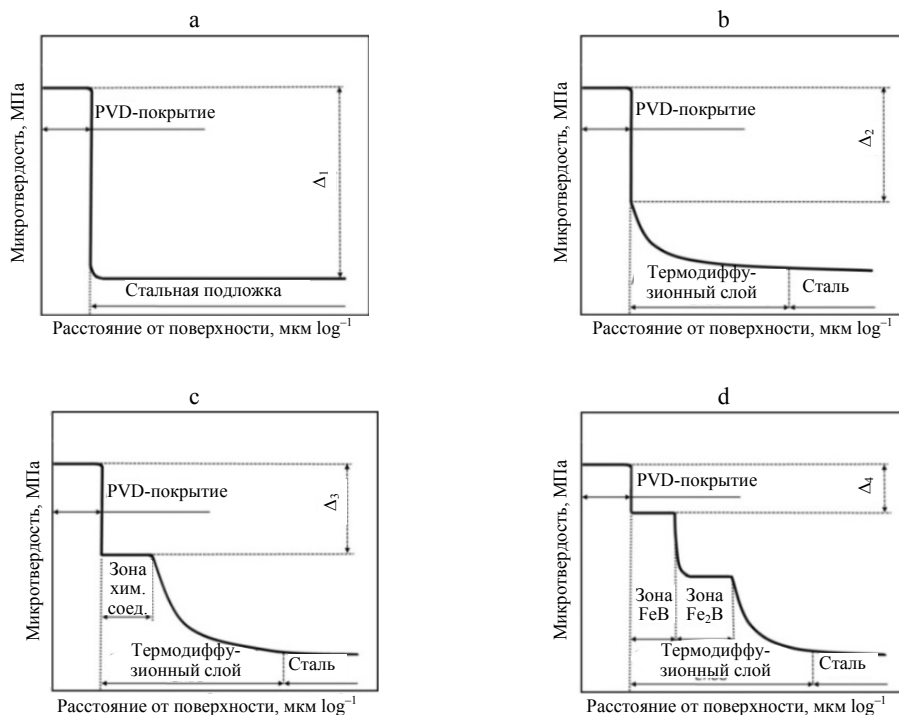


Рис. 1. Схемы распределения микротвердости по сечениям композиции «сталь – PVD-покрытие»: а – неупрочненная подложка; б – подложка с диффузионным карбонитридным или азотированным слоем; в – подложка с карбидным или однофазным боридным слоем; д – подложка с двухфазным боридным слоем; $\Delta_1 > \Delta_2 > \Delta_3 > \Delta_4$

Fig. 1. Micro-hardness distribution diagrams over the section of the “steel – PVD-coating” compositions: а – non-hardened substrate; б – substrate with a diffusion carbonitride or nitrided layer; в – substrate with a carbide or single-phase boride layer; д – substrate with a two-phase boride layer; $\Delta_1 > \Delta_2 > \Delta_3 > \Delta_4$

Таким образом, уровень прочностных свойств подложки или их несоответствие свойствам наносимого покрытия могут являться лимитирующим фактором в вопросах эффективности упрочнения стальных деталей нанесением твердых ионно-плазменных покрытий. В этой связи регламентирование свойств сплавов, используемых в качестве подложек, и разработка способов их упрочнения не менее важны, чем традиционные исследования вакуумных покрытий. Есть основания полагать, что предварительное поверхностное упрочнение подложки 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 характеристик поверхности. Это может стать существенным резервом снижения затрат на нанесение покрытий за счет научно обоснованного снижения их толщины на подложках с жестким и прочным подслоем и позволит достичь нового уровня их технико-экономических показателей.

Авторами разработаны новые твердые износостойкие металлоидсодержащие покрытия композиционного типа на базе термодиффузионных слоев на сталях и вакуумные ионно-плазменные покрытия на базе системы Ti–Al–N для упрочнения прецизионных стальных деталей. Исследовано влияние предварительной химико-термической обработки стальной подложки – азотирования, карбонитрации, карбидизации и борирования – на формирование ряда характеристик поверхности с PVD-покрытиями.

Материалы и методика исследования

Карбонитрацию, карбидизацию и борирование проводили в порошковых средах в контейнерах, герметизируемых плавким затвором. Карбонитрацию выполняли при (560–580) °С в течение 6 ч, карбидизацию – при (940–950) °С, 4 ч, борирование – при (920–930) °С, 4 ч. ИПА – при (520–540) °С, 6 ч. Для получения широкого спектра свойств упрочненных подложек, результаты оценки которых отражены в [14], использованы распространенные стали различных структурных классов и систем легирования.

Покрытия TiAlN получали с помощью метода магнетронного распыления с использованием плазменных разрядов Ar + N₂ в НИИПФП имени А. Н. Севченко БГУ под руководством и при активном участии Ф. Ф. Комарова в рамках выполнения совместных проектов. Покрытия наносили с помощью вакуумной установки UPM 327, оснащенной системами управления расходом аргона и азота на основе спектрометра S100 (SOLAR Laser Systems, Беларусь). Процесс нанесения покрытий проводился со слабой степенью ионного воздействия при сбалансированном магнетроне. Отношение интенсивностей спектральных линий азота и титана составило 0,33, что соответствует стехиометрическому составу TiAlN. Давление газа Ar + N₂ – 0,7 Па. Шероховатость подложек Ra перед нанесением покрытий не превышала 0,01.

Нанотвердость измеряли на приборе TTX-NHT (CSM Instruments, Швейцария). Значения нанотвердости, модулей упругости и жесткости определяли при обработке по методике Оливера и Фара кривых нагружения-разгрузки, полученных с использованием модуля непрерывного контроля жесткости CSM с применением трехгранного алмазного индентора Берковича при вдавливании индентора на глубину 50–900 нм. Микротвердость находили с помощью метода восстановленного отпечатка при нагрузках на индентор 0,098–1,960 Н на твердомере DuraScan 20 (Emco-Test, Австрия). Трибологические испытания проводили в условиях трения скольжения без смазочного материала по схеме «диск – плоскость». В качестве контртела использовали диск из сплава ВК6, скорость трения 0,25 м/с, путь трения 900 м. Износостойкость оценивали по величине объемного износа и переводили в относительные единицы.

Результаты испытаний и их обсуждение

По результатам динамического наноиндентирования установлено, что нанодюрметрические характеристики покрытий на подложках с термодиффузионными слоями значительно выше, чем на неупрочненных стальных подложках. Так, по сравнению с покрытиями TiAlN на неупрочненных стальных подложках, измеренная нанотвердость H_{IT} покрытий TiAlN толщиной 1 мкм на подложках с карбонитрид-

ным слоем при индентировании на глубину 0,1–0,9 мкм составила 53 ГПа, что больше в 1,9 раза, модуль упругости $E = 350$ ГПа (больше в 1,7 раза), индекс пластичности $H/E^* = 0,14$ (больше на 13 %), показатель упругого восстановления $H^2/E^* = 7,2$ ГПа, показатель сопротивления пластической деформации $H^3/E^{*2} = 1,0$, что больше в 2,1 и 2,4 раза соответственно. Вязкость разрушения при этом увеличилась в 4,5 раза. Обнаруженное явление связано с повышением вклада упрочненной подложки в упругое восстановление покрытия и индентационный отклик поверхности и полностью согласуется с вышеприведенным теоретическим анализом.

Аналогичные зависимости получены по результатам наноиндентирования стальных образцов с диффузионными боридными слоями и покрытием TiAlN, из которых следует, что предварительное борирование стальной подложки приводит к повышению фактически измеренной нанотвердости поверхности с покрытием H_{IT} до 1,8 раза, модуля упругости E – до 1,8 раза, показателя упругого восстановления H^2/E^* – до 1,8 раза, показателя сопротивления пластической деформации H^3/E^{*2} – до 1,8 раза, к повышению жесткости поверхности до 10 % при сохранении или увеличении до 8 % индекса пластичности H/E по сравнению с характеристиками, полученными при наноиндентировании покрытия TiAlN на неупрочненной стальной подложке (табл. 1).

Угол наклона разгрузочной кривой для покрытия на неупрочненной стальной подложке (рис. 2) свидетельствует о высоких упругих

свойствах покрытия, однако нанотвердость относительно невысока. Термодиффузионное упрочнение стальной подложки и формирование двухслойной композиции «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» заметно меняют картину. Меньший угол наклона разгрузочной кривой свидетельствует о высоких упругих свойствах покрытия и его преимущественно вязком характере разрушения под действием нагрузки индентора. Это показывает, что покрытие TiAlN на подложке с твердым термодиффузионным слоем является более устойчивым к образованию остаточной деформации, следовательно, его несущая способность повышается. Есть основания предполагать повышение также стойкости к ударным нагрузкам, ударной вязкости и трещиностойкости. Наличие термодиффузионного слоя под вакуумным покрытием TiAlN вызывает увеличение упругого восстановления отпечатка индентора после снятия нагрузки, что следует из уменьшения интегральной площади под кривыми, полученными при индентировании покрытий на упрочненных подложках по отношению к площадям под кривыми на рис. 2. Ярче обсуждаемый эффект проявляется на более твердом и жестком двухфазном боридном слое.

При исследовании микродюрметрических свойств образцов с вакуумными покрытиями установлено, что снижение нагрузки на индентор приводит к повышению наблюдаемой микротвердости [7, 14]. Этот факт встречается в литературе и обусловлен уменьшением как давления на вакуумное покрытие, так и степени его вдавливания в подложку.

Таблица 1

Результаты динамического наноиндентирования покрытий TiAlN

Results of dynamic nano-indentation of TiAlN coatings

Анализируемый материал	F_{\max} , Н	h_{\max} , мкм	H_{IT} , ГПа	E , ГПа	E^* , ГПа	S , Н/мкм	H/E^*	H^2/E^*	H^3/E^{*2}
Покрытие TiAlN	0,01	0,15	31,77	382,31	420,12	0,20	0,076	2,402	0,182
	0,03	0,34	15,51	248,66	273,25	0,34	0,057	0,880	0,050
Однофазный боридный слой – покрытие TiAlN	0,01	0,14	36,00	521,90	573,51	0,23	0,063	2,260	0,142
	0,05	0,36	26,86	299,18	328,76	0,41	0,082	2,194	0,179
Двухфазный боридный слой – покрытие TiAlN	0,01	0,11	57,32	693,20	761,76	0,22	0,075	4,313	0,325
	0,05	0,32	32,36	494,59	543,50	0,53	0,060	1,927	0,115

Примечание. F_{\max} – максимальная нагрузка при испытании; h_{\max} – максимальная глубина вдавливания индентора; $E^* = E / (1 - \nu^2)$, где $\nu = 0,3$ (коэффициент Пуассона).

Для анализируемой композиции получены новые, ранее не известные научные данные. Анализ влияния величины нагрузки на индентор при измерении микротвердости в системе «подложка – покрытие» показал, что на образцах с металлоидсодержащим термодиффузионным слоем измеряемая с поверхности микротвердость существенно выше, и увеличение ее с уменьшением нагрузки на индентор больше, чем на неупрочненных подложках [7]. Это еще одно подтверждение того, что наличие более твердого термодиффузионного слоя в значительной степени снижает продавливание ваку-

умного покрытия при воздействии внешней нагрузки. В результате чего фактически измеренная микротвердость поверхности с композицией «диффузионный слой – покрытие TiAlN» при малых нагрузках в большей степени определяется микротвердостью вакуумного покрытия, которое на упрочненной подложке не продавливается или продавливается слабее.

Установлено, что микротвердость и износостойкость двухслойных композиций «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» выше, чем покрытий TiAlN на неупрочненных подложках.

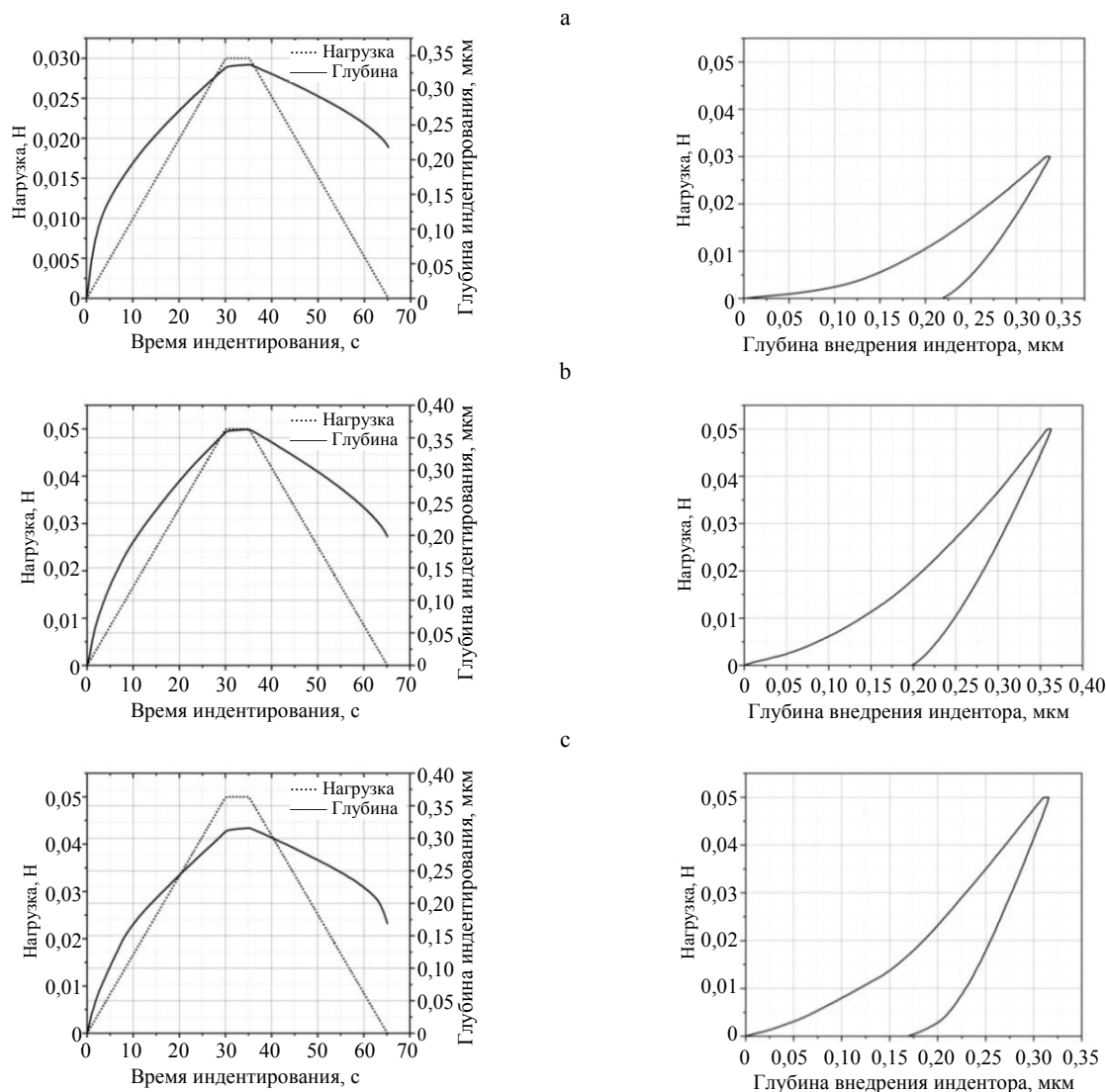


Рис. 2. Кривые нагружения-разгрузки, полученные при наноиндентировании покрытия TiAlN на подложке из стали У8А, подвергнутой различным видам обработки: а – отожженная подложка; б – однофазное борирование; в – двухфазное борирование

Fig. 2. Loading and unloading curves obtained by nano-indentation of TiAlN coatings on W108 steel substrate subjected to various treatment: а – annealing; б – single-phase boriding; в – two-phase boriding

Так, по сравнению с последними микротвердость и износостойкость двухслойных композиций, получаемых в результате предварительной карбонитрации и последующего нанесения покрытия TiAlN, больше в 3,4–3,5 и 2–2,2 раза; предварительного ИПА – в 3,2–3,9 и 1,8–2,1 раза; предварительной карбидизации – в 3,4–4,3 и 2–2,2 раза; предварительного однофазного борирования – в 9,4–11,5 и 2,6–2,9 раза; двухфазного борирования – в 11,5–13,2 и 3,3–3,4 раза соответственно (рис. 3). Таким образом, экспериментально подтверждена научная гипотеза о том, что наиболее эффективным для повышения микротвердости и износостойкости поверхности с покрытием TiAlN является двухфазное борирование. В то же время однофазное борирование эффективнее карбидизации, карбонитрации и ИПА. Эффект повышения износостойкости образцов с диффузионным слоем и PVD-покрытием, заключающийся в уменьшении скорости изнашивания покрытий, не аддитивен повышению микротвердости подложки в результате ХТО. Описываемый эффект тем больше, чем меньше градиент микротвердости на границе «покрытие – подложка».

Результаты исследований нано-, микротвердости и износостойкости образцов с PVD-покрытиями на различных подложках позволяют выявить ранее не известную особенность, заключающуюся в том, что наибольшие микротвердость и износостойкость системы «подложка – покрытие TiAlN» присущи подложкам, подвергнутым предварительному упрочнению в результате ХТО. А значения свойств системы «подложка – покрытие TiAlN» стремятся к уровню свойств вакуумного покрытия тем больше, чем меньше градиент свойств на границе «подложка – покрытие», т. е. микротвердость и жесткость термодиффузионного слоя больше.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными представлениями о вкладе подложки в формирование интегральных (эффективных) свойств поверхности с покрытием [2, 8]. Повышение микротвердости подложки может приводить в том числе к непропорциональному повышению интегральной (фактически измеренной) микротвердости поверхности и, достигая определенного уровня свойств подложки, в данном случае – термодиффузионного слоя, результирующая микротвердость поверхности может сравниться

с истинной микротвердостью покрытия. В отдельных случаях возможно достижение значений микротвердости более традиционно получаемых для анализируемых вакуумных покрытий за счет большего упругого восстановления покрытия [7, 9, 15]. Такие результаты получены для покрытий TiAlN толщиной 1 мкм на сталях У8А и 9ХС с компактными двухфазными боридными слоями – фактически измеренная микротвердость поверхности с покрытием на борированной подложке составляет 34–35 ГПа и превышает традиционную микротвердость анализируемого вакуумного покрытия (рис. 3).

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. Значительное увеличение микротвердости от нанесения покрытий TiAlN наблюдается на стальных подложках с одно- и двухфазным боридными слоями. Более высокие значения микротвердости двухслойных композиций «боридный слой – TiAlN», по-видимому, обусловлены наибольшей микротвердостью боридного слоя в сравнении с азотированным, карбидным и карбонитридным. Следовательно, падение микротвердости на границе раздела «покрытие TiAlN – подложка» является наименьшим, а отношение микротвердости покрытия к подложке в указанных системах не более 2,7 раза для подложек с однофазным боридным слоем и 1,9 раза – с двухфазным.

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 учесть при оценке влияния свойств подложки на свойства поверхности с вакуумным покрытием. Поэтому для достоверности выводов о влиянии механических свойств подложки на свойства поверхности с вакуумным покрытием проводили корреляционно-регрессионный анализ. Для этого брали значения микротвердости и износостойкости использованных сплавов подложек независимо от их химического состава, наличия и типа диффузионных слоев и сравнивали со значениями указанных свойств в системах «подложка – покрытие TiAlN» [14].

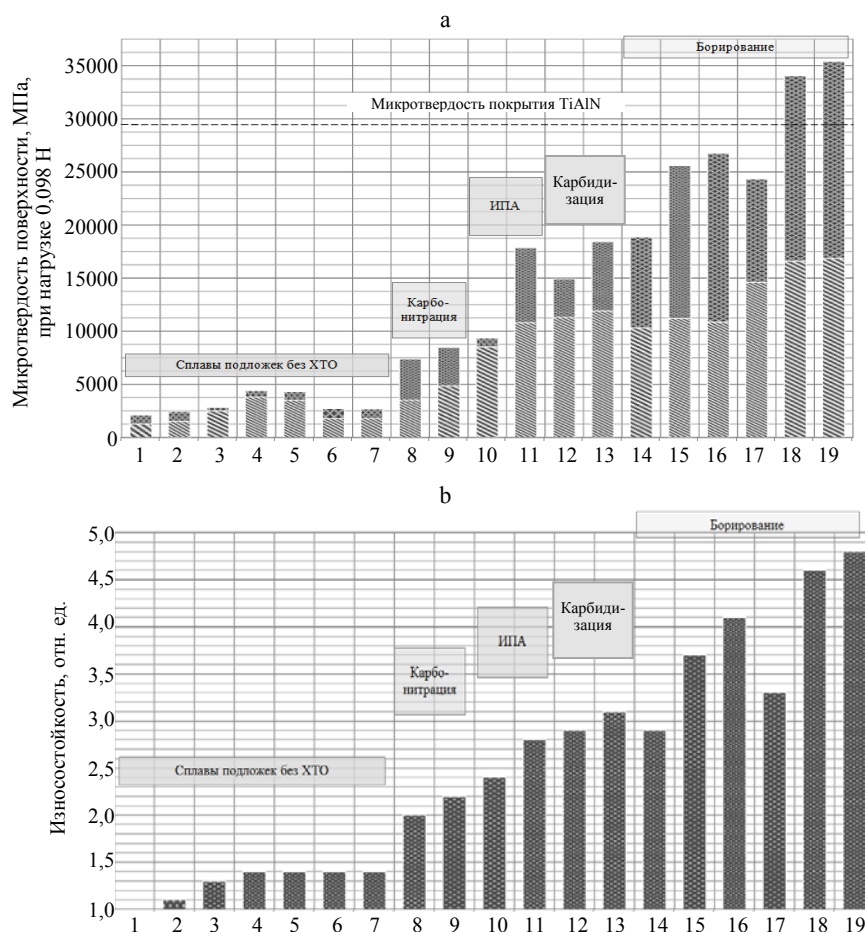


Рис. 3. Микротвердость (а) и износостойкость (б) образцов с покрытиями TiAlN на различных стальных подложках: 1, 8, 14, 17 – 10895; 2, 9 – 12X18H9T; 3, 10 – 38X2MЮА; 4, 11, 12 – X12M; 5, 13 – 95X18; 6, 15, 18 – У8А; 7, 16, 19 – 9ХС

Fig. 3. Micro-hardness (a) and wear resistance (b) of samples with TiAlN coatings on various steel substrates: 1, 8, 14, 17 – ARMCO-iron; 2, 9 – AISI 409; 3, 10 – A290C1M; 4, 11, 12 – D2; 5, 13 – 440B; 6, 15, 18 – W108; 7, 16, 19 – L3

В результате анализа полученных регрессионных уравнений, описывающих зависимости микротвердости и износостойкости в системах «подложка – покрытие TiAlN» от микротвердости сплава подложки, были рассчитаны индексы корреляции, равные соответственно 0,95 и 0,94, и коэффициенты детерминации, равные 0,91 и 0,87. Следовательно, микротвердость и износостойкость системы «подложка – покрытие TiAlN» в значительной степени определяются микротвердостью и износостойкостью подложки и слабо зависят от других факторов.

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

в результате ХТО сталями должно привести к получению близких свойств поверхности с PVD-покрытием и одновременно к экономическому эффекту. Экономический эффект может быть достигнут в том числе за счет научно обоснованного уменьшения традиционной толщины вакуумных покрытий, за счет обеспечения их повышенной несущей способности путем формирования на подложке когезионно связанного с основным сплавом твердого термодиффузионного слоя.

Практическое применение результатов

В результате проведенных исследований получен ряд покрытий композиционного типа «термодиффузионный слой – покрытие TiAlN» с различными износостойкостью, микротвердостью, теплостойкостью, коррозионной стой-

костью, фазовым составом. Такие покрытия использованы для упрочнения разных деталей в условиях промышленного производства.

Разработана технология повышения износостойкости направляющих пресса за счет комплексного упрочнения в результате борирования и последующего нанесения покрытия TiAlN. Полученный комплекс механических свойств обеспечил увеличение износостойкости в 4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми деталями на предприятии ООО «Завод НГПО».

Изготовлена опытная партия деталей и проведены успешные производственные испытания разработанного способа упрочнения, включающего карбонитрацию или азотирование и нанесение покрытия на базе Ti–Al–N для повышения долговечности роликов установки консервирования на предприятии Florida S.A. (Республика Перу) и гильотинных ножей на СП «Санта Бремор» ООО; производственные испытания образцов, упрочненных по разработанной технологии, показали повышение стойкости роликов в 1,6–1,9 раза, ножей – более чем в 1,7 раза.

Разработана технология комплексного поверхностного упрочнения деталей золотниковых пар аксиально-поршневых гидромашин производства ООО «Салео», получены опытные образцы золотников и установлено, что износостойкость упрочненных по разработанной технологии деталей в 2,6–2,7 раза больше по сравнению с деталями, упрочненными по базовой технологии.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказано и практически реализовано в новых износостойких углерод-, азот- и борсодержащих композициях повышение эксплуатационных характеристик поверхности с покрытием TiAlN путем предварительной химико-термической обработки стальной подложки. Установлено, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате термодиффузионного насыщения позволяет повысить эффективность PVD-покрытий, заключающуюся в существенном повышении их несущей способности, снижении нано- и микроиндентационного отклика, а также повы-

шении износостойкости поверхности с покрытием. Обнаруженное явление связано с повышением вклада упрочненной подложки в упругое восстановление покрытия и индентационный отклик поверхности. Показано, что предварительное упрочнение стальной подложки в результате карбонитрации, азотирования, борирования или карбидизации позволяет увеличить фактически измеренную микротвердость поверхности с покрытием TiAlN в 3,4–13,2 раза и износостойкость – в 2–3,4 раза.

2. Полученные результаты могут быть использованы для повышения эффективности ионно-плазменных покрытий и являются научным обоснованием уменьшения толщины покрытий на сталях, предварительно упрочненных в результате химико-термической обработки без потери в свойствах упрочняемой поверхности, а также использоваться при разработке новых способов поверхностного упрочнения деталей подшипников и штампов, топливной аппаратуры, деталей оборудования пищевой и легкой промышленности, прецизионных элементов деталей машин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавалейро, А. Наноструктурные покрытия / А. Кавалейро, Д. де Хоссен; пер. с англ.; под ред. Р. А. Андриевского. М.: Техносфера, 2011. 752 с.
2. Современная трибология: итоги и перспективы / Э. Д. Браун [и др.]; под ред. К. В. Фролова. М.: Изд-во «ЛКИ», 2008. 480 с.
3. Mittemeijer, E. J. Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance / E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014. 816 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16318-0>.
4. Хоккинг, М. Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение / М. Хоккинг, В. Вассантари, П. Сидки; пер. с англ.; под ред. Р. А. Андриевского. М.: Мир, 2000. 518 с.
5. Pakseresht, A. H. Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings / A. H. Pakseresht. Hershey: IGI Global, 2018. 557 p. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-4194-3>.
6. Microstructural Design of Hard Coatings / P. H. Mayrhofer [et al.] // Progress in Materials Science. 2006. Vol. 51, No 8. P. 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>.
7. The Effect of Steel Substrate Pre-Hardening on Structural, Mechanical, and Tribological Properties of Magnetron Sputtered TiN and TiAlN Coatings / F. F. Komarov [et al.] // Wear. 2016. Vol. 352–353. P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>.

8. Воронин, Н. А. Абразивная стойкость и несущая способность вакуумных ионно-плазменных покрытий / Н. А. Воронин // Трение и износ. 1998. Т. 19, № 5. С. 616–622.
9. Разработка аддитивных технологий упрочнения конструкционных сталей на основе химико-термической обработки и нанесения ионно-плазменных покрытий / В. М. Константинов [и др.] // Актуальные проблемы прочности. Витебск: ВГТУ, 2018. Т. 2, гл. 18. С. 377–401.
10. Shengli, M. The Composite of Nitrided Steel and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-Nitriding / M. Shengli, Yanhuai Li, Kewei Xu // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 137, No 1–2. P. 116–121. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)01073-2](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(00)01073-2).
11. Kutz, M. Mechanical Engineers' Handbook: Manufacturing and Management / M. Kutz. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2015. Vol. 3. 880 p. <https://doi.org/10.1002/9781118985960>.
12. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей / Л. Г. Петрова [и др.]. М.: МАДИ, 2019. 160 с.
13. Муравьев, В. И. Диффузионное легирование поверхности конструкционных материалов металлами и металлоидами / В. И. Муравьев, П. В. Бахматов, А. А. Евстигнеев // Сварка и диагностика. 2010. № 5. С. 27–31.
14. 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.
15. Musil, J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering / J. Musil // Nanostructured Coatings / ed. J. T. M. De Hosson, A. Cavaleiro. New York: Springer Science and Business Media LCC, 2006. P. 407–463. https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5_10.
4. Hocking M., Vasantasree V., Sidky P. (1989) *Metallic and Ceramic Coatings: Production, Properties and Applications*. Harlow (Essex), Longman Scientific & Technical Ltd. 670.
5. Pakseresht A. H. (2018) *Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings*. Hershey, IGI Global. 557. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-4194-3>.
6. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. (2006) Microstructural Design of Hard Coatings. *Progress in Materials Science*, 51 (8), 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>.
7. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. (2016) The Effect of Steel Substrate Pre-Hardening on Structural, Mechanical, and Tribological Properties of Magnetron Sputtered TiN and TiAlN Coatings. *Wear*, 352–353, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>.
8. Voronin N. A. (1998) Abrasion Resistance and Load-Bearing Capacity of Vacuum Ion-Plasma Coatings. *Trenie i Iznos = Friction and Wear*, 19 (5), 616–622 (in Russian).
9. Konstantinov V. M., Komarov F. F., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V. (2018) Development of Additive Technologies for Strengthening Structural Steels Based on Chemical-Thermal Treatment and Application of Ion-Plasma Coatings. *Aktualnye Problemy Prochnosti. T. 2, Gl. 18* [Actual Problems of Strength. Vol. 2, Chap. 18]. Vitebsk, Vitebsk State Technological University, 377–401 (in Russian).
10. Shengli M. Yanhuai Li, Kewei Xu (2001) The Composite of Nitrided Steel and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-Nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 137 (1–2), 116–121. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)01073-2](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(00)01073-2).
11. Kutz M. (2015) *Mechanical Engineers' Handbook: Manufacturing and Management*. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc. Publ. 3, 880. <https://doi.org/10.1002/9781118985960>.
12. Petrova L. G., Aleksandrov V. A., Demin P. E., Sergeeva A. S. (2019) *Intensification of Processes of Chemical heat treatment of Steels*. Moscow, Moscow Automobile and Road Construction State Technical University. 160 (in Russian).
13. Murav'ev V. I., Bakhmatov P. V., Evstigneev A. A. (2010) Diffusion Alloying of Surface of Structural Materials with Metals and Metalloids. *Svarka i Diagnostika* [Welding and Diagnostics], (5), 27–31 (in Russian).
14. Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Dashkevich V. G. (2016) Properties of Two-Layer Wear-Resistant Coatings “Thermal Diffusion Layer – TiAlN” on Steels. *Zhurnal Fiziki i Inzhenerii Povekhnosti = Journal of Surface Physics and Engineering*, 1 (2), 213–224 (in Russian).
15. Musil J. (2006) Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. De Hosson J. T. M., Cavaleiro A. (ed.) *Nanostructured Coatings*. New York, Springer Science and Business Media LCC, 407–463. https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5_10.

Поступила 08.10.2019

Подписана в печать 28.01.2020

Опубликована онлайн 30.11.2020

REFERENCES

1. Cavaleiro A., De Hosson J. (2006) *Nanostructured Coatings*. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>.
2. Braun E. D., Buyanovskii I. A., Voronin N. A., Gurskii B. E., Drozdov Yu. N., Zakharov S. M., Kan S. G., Levchenko V. A., Orlov A. V., Pavlov V. G., Petrov V. P., Puchkov V. N., Semenov A. P., Khrushchov M. M., Chichinadze A. V. (2008) *Modern Tribology: Results and Prospects*. Moscow, Publishing House “LKI”. 480 (in Russian).
3. Mittemeijer E. J., Somers M. A. J. (2014) *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. 2nd ed. Oxford, Elsevier. 816. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16318-0>.

Received: 08.10.2019

Accepted: 28.01.2020

Published online: 30.11.2020