



УДК 669.017 + 621.767

Поступила 05.11.2014

А. В. КОВАЛЬЧУК, БНТУ, С. В. КОНСТАНТИНОВ, Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, научные руководители д-р физ.-мат. наук Ф. Ф. КОМАРОВ, канд. техн. наук Г. А. ТКАЧЕНКО

КОМПЛЕКСНОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Разработан способ комплексного поверхностного упрочнения стальных изделий, представляющий собой сочетание двух методик упрочнения: химико-термической обработки и нанесения PVD-покрытия. Достигнутый в результате эффект значительно превосходит известные аналоги и является кумулятивным. Способ может использоваться в машиностроении, медицине, энергетике, перспективен для военной и космической техники.

The method of complex surface hardening of steel details was designed. The method is a compound of two processes of hardening: chemical heat treatment and physical vapor deposition (PVD) of the coating. The result, achieved in this study is much higher, than in other work on this topic and is cumulative. The method designed can be used in mechanical engineering, medicine, energetics and is perspective for military and space technologies.

Введение. Одной из важных задач современного материаловедения применительно к вопросам техники является необходимость обеспечения свойств поверхности упрочняемых изделий все более жестким условиям их работы. Для решения этой задачи широко применяют методы нанесения защитных покрытий в вакууме путем физического осаждения на защищаемую поверхность с образованием соединений, устойчивых к разрушающему механическому воздействию [1]. Разработка и получение покрытий на инструменте и деталях машин для стран СНГ является стратегической задачей в связи с высоким уровнем потребности и существенной долей импорта в данной области [2]. Поэтому разработка высокоэффективных способов поверхностного упрочнения является актуальной и перспективной.

Предложенный в настоящей работе способ относится к области получения функциональных покрытий, стойких к изнашиванию и разрушению под воздействием нагрузок в процессе эксплуатации, а также к методам их получения на поверхности изделий. Данный способ может быть использован для упрочнения деталей машин и механизмов, режущего инструмента, деталей подшипников и различных втулок, деталей гидросистем, деталей топливной аппаратуры и др. Также он может быть перспективным в области медицины и космической техники, где требуется высокая твердость в сочетании с низким коэф-

фициентом трения и высокой коррозионной стойкостью.

Известно, что при дуговом или магнетронном формировании тонких пленок (1–5 мкм) нитридов переходных металлов на поверхности деталей существует резкая граница в значениях твердости покрытия и материала самого изделия. Если рабочая поверхность изделия, на которую наносят износостойкое покрытие, пластична и не обладает достаточной жесткостью, то, несмотря на высокую твердость, это покрытие при повышенных удельных нагрузках прогибается и разрушается под действием давления в контакте с контртелом. Устранить резкий скачок свойств между покрытием и основой позволяет протяженный переходный слой с постепенно нарастающей твердостью, тем самым, демпфируется градиент жесткости разнородных материалов [3, 4].

Известен способ нанесения износостойкого покрытия на поверхность стальных изделий, включающий ионно-плазменное азотирование в среде реактивного газа – азота, очистку поверхности детали и нанесение нитрида титана из паровой фазы [5]. Способ позволяет создать переходную область между покрытием и материалом самого изделия. Недостатком способа является недостаточная жесткость поверхностного слоя основного материала и, как следствие, относительно невысокая износостойкость рабочей поверхности.

Известен способ обработки изделий преимущественно из быстрорежущей стали, включающий

азотирование, последующее вакуумно-плазменное осаждение износостойкого покрытия при изотермической выдержке, при этом азотированный слой формируют толщиной 5–25 мкм с твердостью 1250–1500HV0.1 [6]. Недостатком способа является то, что для получения высокой твердости азотсодержащего слоя требуется применение высоколегированных конструкционных и инструментальных сталей. Высокая твердость азотированного слоя 1250–1500 HV0.1 достигается за счет формирования фаз, которые не позволяют достигать значительной адгезионной связи между покрытием и диффузионным слоем. Кроме того, при азотировании формируются нитридные соединения с основными компонентами стали, которые значительно отличаются друг от друга кристаллографическими параметрами ячейки, что отрицательно сказывается на прочности сцепления покрытия, упрочненного подслоя и основного материала, а также на равномерности распределения твердости по поверхности изделия.

Наиболее близким к разработанному способу упрочнения является комплексное упрочнение инструмента из быстрорежущих сталей, включающее карбонитрацию поверхности в тлеющем разряде и последующее нанесение покрытия нитрида титана послойно при плавном повышении давления. Первые три слоя формируют толщиной по 0,5 мкм, а последний рабочий слой – толщиной 5–6 мкм. Недостатки прототипа заключаются в следующем:

- карбонитрация в тлеющем разряде применима только для деталей простой формы;
- необходимость послойного нанесения покрытия;
- относительно невысокая твердость и износостойкость покрытия;
- низкая трещиностойкость покрытия;
- низкое адгезионное взаимодействие между покрытием и подложкой.

Однако применение карбонитрации для обработки деталей обеспечивает повышение усталостной прочности на 50–80 %, резкое повышение сопротивления изнашиванию по сравнению с цементацией, нитроцементацией и азотированием [7]. Получаемые на поверхности нитридные и карбидные фазы даже при отсутствии смазочного материала не проявляют склонности к схватыванию и последующему катастрофическому изнашиванию. Карбонитрация стали для последующего нанесения твердого покрытия обеспечивает появление протяженного переходного слоя с постепенно нарастающей твердостью между материалом изделия и твердым покрытием и позволяет устранить образование резкой границы, тем самым, демпфи-

руя градиент жесткости разнородных материалов и повышая жесткость, нанотвердость и микротвердость поверхности. Положительные стороны карбонитрации послужили основой для разработки технологии комплексного упрочнения стальных изделий. Карбонитридный слой, как промежуточный между основой и покрытием, является наиболее эффективным для выравнивания градиента их свойств.

Структура, фазовый состав и толщина карбонитридного слоя играют ключевую роль в формировании эксплуатационных свойств будущего изделия. Оптимальные температурно-временные режимы диффузионного насыщения поверхности изделия заключаются в выдержке в интервале температур 550–600 °С в течение 4–8 ч. Этот режим обусловлен тем, что при температуре ниже 550 °С снижается скорость диффузии и, следовательно, глубина проникновения азота и углерода, насыщение углеродом незначительно, а при температуре выше 600 °С непосредственно под слоем соединений может образовываться слой аустенита с низкой твердостью. Так, например, после карбонитрации стали 38Х2МЮА в течение 1 ч при 525 °С твердость составляет 700 HV0,1 при 550 °С – 1100 HV0,1.

В качестве насыщающей среды наилучшим образом подходит порошковая среда, что позволяет проводить обработку изделий сложной геометрии. Этот способ обеспечивает равномерное распределение диффузионного слоя по поверхности изделия и гарантирует отсутствие необработанных участков.

Обработка стали в порошковой среде является простым и универсальным способом, нагрев контейнеров с упакованными деталями можно осуществлять с использованием практически любого способа нагрева. Карбонитрация стали в порошковой среде, традиционно содержащей железосинеродистый калий, древесный уголь и активатор, позволяет получить на поверхности слой с гексагональной структурой, присущей нитриду железа Fe_3N и карбиду железа Fe_3C – карбонитридная фаза $Fe_3(C, N)$, причем доля карбидной составляющей по сравнению с другими средами выше. Таким образом, карбонитрация в порошковой среде позволяет наилучшим образом подготовить поверхность стальной детали к дальнейшему нанесению тонкой пленки.

В разработанной технологии нами применяется метод реактивного магнетронного напыления, который обеспечивает высокую однородность и качество покрытия, отсутствие пористости и капельной фракции. Достоинство реактивного магнетронного напыления обусловлено низкими температурами процесса, формированием покрытия на

атомном уровне при взаимодействии ионов металлов распыляемого катода с ионами реактивного газа и, как следствие, высокой скоростью зародышеобразования пленки покрытия при низкой скорости роста зародышей, что обеспечивает наноструктурированность и переход на качественно новый уровень инженерии поверхности изделий машиностроения [8]. Также данный метод нанесения не приводит к короблению и отсутствует необходимость в доводочных операциях механической обработки.

По результатам предыдущих исследований [9] установлено, что добавление алюминия в покрытие нитрида титана путем совместного распыления данных компонент в единой мишени методом реактивного магнетронного нанесения существенно изменяет структуру и эксплуатационные свойства покрытия. Установлено, что при концентрации алюминия в 50 % в распыляемой мишени концентрация алюминия в покрытии нитрида титана присутствует в пределах 23–25 %. Такое количество алюминия позволяет добиться значительного увеличения твердости с 20–22 ГПа покрытия чистого нитрида титана до 35–40 ГПа покрытия TiAlN.

Также с добавкой Al значительно повышаются вязкость разрушения покрытия и степень адгезионного сцепления с подложкой, что приводит к комплексному улучшению эксплуатационных свойств покрытия. По триботехническим свойствам добавка алюминия проявляет себя в уменьшении коэффициента трения примерно в 15 раз, а также увеличении износостойкости и трещиностойкости покрытий. Так, измеренный коэффициент трения нержавеющей стали 12X18H10T составил величину 0,75 без покрытия TiAlN и величину 0,05 с покрытием TiAlN [10].

Таким образом, задача разработанного способа – повышение твердости и износостойкости рабочей поверхности стальных изделий, повышение трещиностойкости покрытия, усиление адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой.

Материалы и методики исследований. Разработанный способ основан на сочетании двух взаимодополняющих упрочняющих воздействий: химико-термической обработки поверхности с последующим нанесением наноструктурированного покрытия TiAlN методом реактивного магнетронного напыления.

Т а б л и ц а 1. Результаты дюрометрических испытаний

Способ упрочнения	Материал подложки			
	армо-железо		сталь 12X18H9T	
	микротвердость, МПа	нанотвердость, МПа	микротвердость, МПа	нанотвердость, МПа
Азотирование и нанесение покрытия TiN	8390	17110	14170	21040
Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	10030	19540	16140	23950
Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	14950	34090	19770	52880

Т а б л и ц а 2. Результаты трибологических испытаний

Способ упрочнения	Материал подложки			
	армо-железо		сталь 12X18H9T	
	линейный износ, мкм	толщина упрочненного слоя, мкм	линейный износ, мкм	толщина упрочненного слоя, мкм
Азотирование и нанесение покрытия TiN	807	27	652	54
Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	674	47	577	65
Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	501	95	412	135

Т а б л и ц а 3. Результаты испытаний на адгезию покрытий

Способ упрочнения	Материал подложки			
	армо-железо		сталь 12X18H9T	
	суммарная длина трещин, мкм	поведение покрытия при пробе Эрикссена	суммарная длина трещин, мкм	поведение покрытия при пробе Эрикссена
Азотирование и нанесение покрытия TiN	258	полное отслоение	182	частичное отслоение
Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN	139	частичное отслоение	98	частичное отслоение
Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	35	отсутствие отслоения	10	отсутствие отслоения

Карбонитрацию проводили в порошковой среде, содержащей железосинеродистый калий, древесный уголь и активатор, в течение 4–8 ч в интервале температур 550–600 °С. Нанесение покрытия осуществляли путем магнетронного распыления нитрида титана с добавлением алюминия.

В качестве материала образцов использовали армо-железо и сталь 12Х18Н9Т. Для устранения коробления вследствие температурного воздействия при карбонитрации, а также диффузионного насыщения поверхности углеродом и азотом осуществляли полировку образцов со снятием карбонитридного слоя 1–3 мкм.

Последующее нанесение покрытия проводили путем реактивного магнетронного распыления нитрида титана TiN с добавлением алюминия Al. Толщина покрытий составила величину 3 мкм.

Далее выполняли сравнительные испытания на микро- и нанотвердость (табл. 1), износостойкость и эксплуатационную стойкость, определяемую общей толщиной упрочненного поверхностного слоя (табл. 2), трещиностойкость и адгезионное взаимодействие между покрытием и подложкой (табл. 3) стальных образцов после поверхностного упрочнения различными способами: предложенным, выбранными в качестве аналога и прототипа.

Состав покрытий контролировали методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия. Энергия анализирующих ионов 1,5 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Структура покрытий была изучена методом рентгеноструктурного фазового анализа на установке ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано.

Значения микротвердости образцов получали при измерении твердости по методу восстановленного отпечатка при нагрузке на индентор 0,09–0,98 Н. Значения нанотвердости получали при обработке кривых нагружения-разгрузки, полученных на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) по методике Оливера-Фарра [11], с применением трехгранного алмазного индентора Берковича с радиусом закругления при вершине 20 нм при вдавливании наноиндентора на глубину до 200–300 нм.

Трибологические испытания проводили по схеме сухого трения скольжения «диск – плоскость», износостойкость определяли по величине линейного износа за 1 ч при нормальной нагрузке 0,1 Н.

Трещиностойкость оценивали при измерении суммарной длины трещин на покрытиях при нагрузке на индентор 1–5 Н. Силу адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой оценивали качественно по наличию отслоения покрытия при испытании на вытяжку сферической лунки

по Эриксену. Показатель эксплуатационной стойкости определяли как сумму толщины вакуумного покрытия и толщины упрочненного слоя подложки в результате термодиффузионного воздействия. За границу между упрочненным слоем и основным материалом принималось резкое падение твердости.

Результаты и их обсуждение. Микротвердость образцов после поверхностного упрочнения предложенным способом в 1,2–1,5 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа, выбранного в качестве прототипа, в 1,4–1,8 раза – аналогов, как это следует из табл. 1. Это свидетельствует о том, что поверхностное упрочнение предложенным способом повышает эффективную твердость слоистой системы и несущую способность непосредственно покрытия, которое вносит более существенный вклад в общую твердость поверхностной композиции. Это также подтверждают значения нанотвердости образцов после поверхностного упрочнения предложенным способом, которые в 1,7–2,2 раза превышают соответствующие показатели после упрочнения посредством способа, выбранного в качестве прототипа, в 2,0–2,5 раза – аналогов. Это делает научно обоснованным использование более дешевых материалов, после поверхностного упрочнения предложенным способом, как замену материалам после упрочнения посредством способов, выбранных для сравнения.

Установлено, что предварительная карбонитрация увеличивает время до появления остаточной деформации в подложке и несколько нивелирует влияние разности в твердости между подложкой и покрытием на эффективную твердость слоистой системы, а сжимающие остаточные напряжения в поверхностном слое подложки увеличивают время до появления усталостных трещин. Также при наступлении начала последовательного разрушения покрытия упрочненная подложка тормозит процесс развития очага разрушения и при полном разрушении покрытия под контртелом работает дольше не упрочненной подложки.

Как следует из табл. 2, износостойкость образцов по величине линейного износа после поверхностного упрочнения предложенным способом в 1,3–1,4 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа, выбранного в качестве прототипа, в 1,5–1,6 раза – аналогов. Очевидно, что по величине потери массы при схеме трения «диск – плоскость» эта разница больше.

Одновременно с этим эксплуатационная стойкость, определяемая общей толщиной упрочненного поверхностного слоя, предотвращающего резкое

падение твердости и, как следствие, начало катастрофического износа у образцов после поверхностного упрочнения предложенным способом в 2,0–2,1 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа, выбранного в качестве прототипа, в 2,5–3,5 раза – аналогов.

Как следует из табл. 3, трещиностойкость образцов после поверхностного упрочнения предложенным способом в 4,0–9,8 раза превышает соответствующий показатель после упрочнения посредством способа, выбранного в качестве прототипа, в 7,4–18,2 раза – аналогов.

Сила адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой на образцах после поверхностного упрочнения предложенным способом существенно выше и обеспечивает полное прилегание покрытия на всех типах подложек при испытаниях на вытяжку сферической лунки по Эриксену, в то время как покрытие частично отслоилось на всех образцах, упрочненных посредством способа, выбранного за прототип, и полностью или частично отслоилось на образцах, упрочненных посредством способа, выбранного за аналог.

Данные результаты объясняются появлением в образцах, упрочненных предложенным способом, протяженного переходного слоя с постепенно нарастающей твердостью между материалом подложки и покрытием, демпфирующим градиент их жесткости и предотвращающим продавливание покрытия, а также формированием переходного диффузионного слоя между подложкой и покрытием и, как следствие, диффузионному зацеплению покрытия на подложке.

Наличие переходного слоя доказывается результатами резерфордского обратного рассеяния, из которых установили факт диффузионного азотирования поверхностного слоя подложки в процессе магнетронного напыления вследствие термического разогрева. Из этого следует, что переход от подложки к покрытию является градиентным по элементному составу и механическим свойствам. Этим обеспечивается значительное повышение адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой.

Факт наличия переходного слоя между покрытием и подложкой также доказывается результатами рентгеноструктурного фазового анализа, где обнаружили наличие в подложке твердого раствора алюминия (из покрытия) в железе (подложке). Также по результатам рентгеноструктурного фазового анализа было установлено, что покрытие TiAlN имеет наноструктуру. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [12], составил величину 15–20 нм.

Механизм повышения твердости за счет наличия в подложке алюминия заключается в образовании мелкодисперсных нитридов AlN и легирования алюминием твердого раствора и сложных карбидов на основе железа, а также в выделении нанокристаллических куб-AlN доменов в результате спинодального распада твердого раствора $Ti_{1-x}Al_xN$ с B1 структурой в переходной зоне между покрытием и подложкой.

На рис. 1, 2 показаны кривые нагружения-разгрузки, полученные на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) по методике Оливера Фара, с применением трехгранного алмазного индентора Берковича с радиусом закругления при вершине 20 нм при вдавливании наноиндентора на глубину до 200–300 нм для образцов покрытия нитрида титана с добавлением алюминия на подложке из стали 12X18H9T и на подложке из стали 12X18H9T после карбонитрации.

Перепад на нагрузочной кривой (рис. 1, а) свидетельствует о неоднородности покрытия по глу-

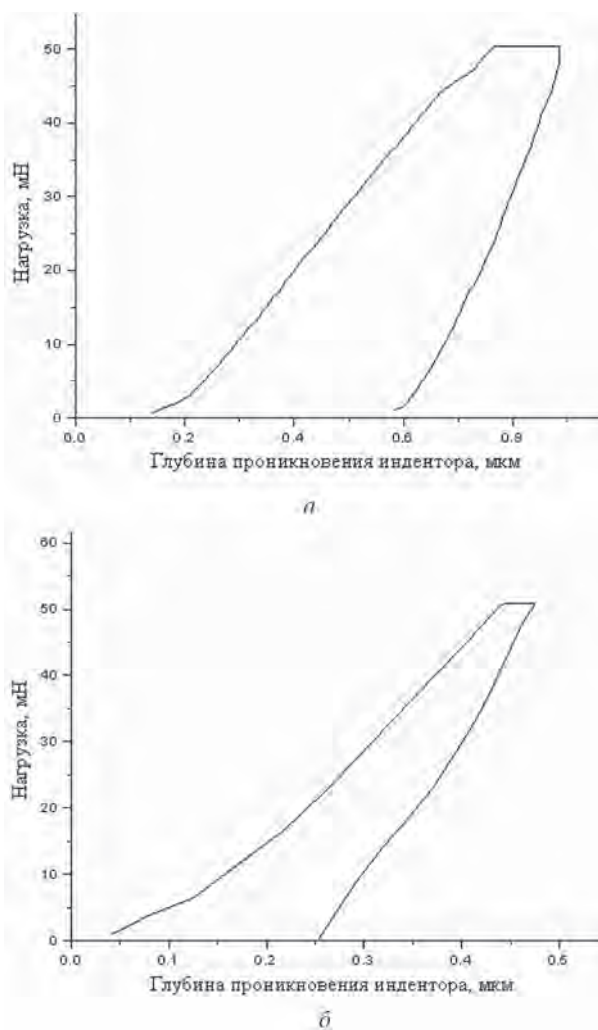
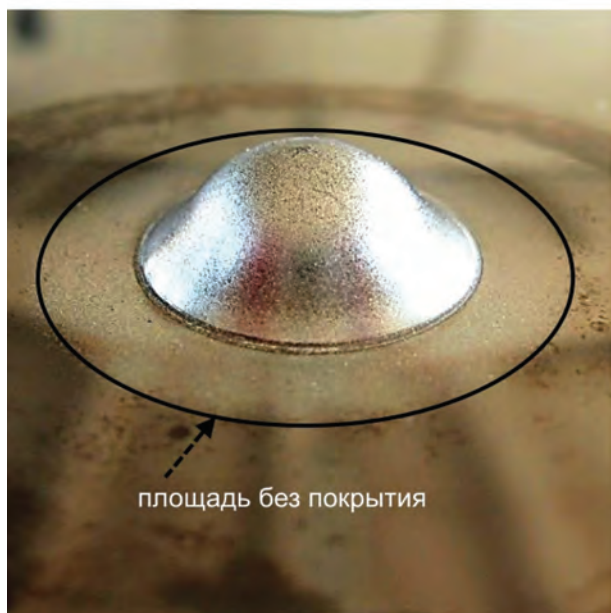


Рис. 1. Кривые нагружения-разгрузки образцов с покрытием: а – покрытие TiAlN на стали 12X18H9T; б – покрытие TiAlN на стали 12X18H9T после карбонитрации

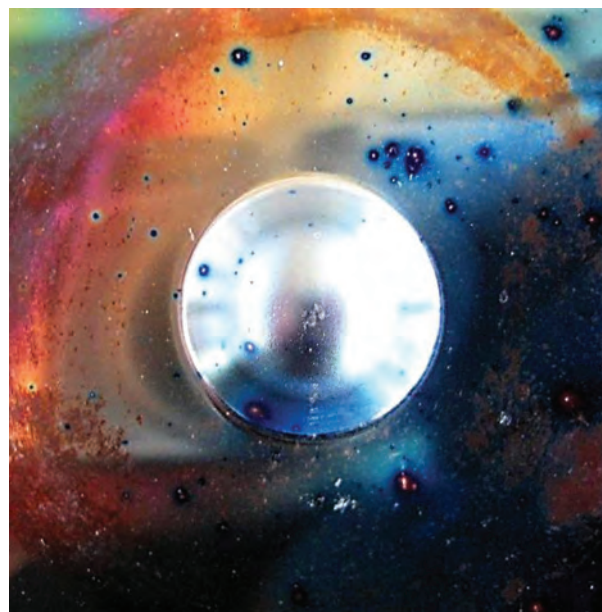


а

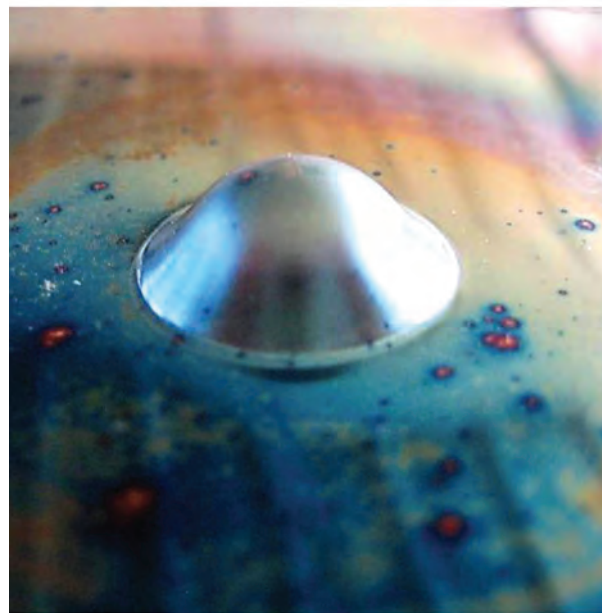


б

Рис. 2. Проба Эриксона на образце, упрочненном в результате азотирования и нанесения покрытия TiN: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку



а



б

Рис. 3. Проба Эриксона на образце, упрочненном в результате карбонитрации и нанесения покрытия TiAlN: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

бине, малый угол наклона разгрузочной кривой – о хороших упругих свойствах покрытия, однако нанотвердость относительно низкая, покрытие продавливается на мягкой подложке. Нанотвердость – 28070 МПа, модуль упругости – 770 ГПа, жесткость – 2,47 Н/м.

Малый угол наклона разгрузочной кривой (рис. 1, *б*) говорит о высокой упругости покрытия и его преимущественно вязком характере разрушения под действием нагрузки индентора. Нанотвердость – 52880 МПа, модуль упругости – 870 ГПа, жесткость – 1,48 Н/м.

На рис. 2 показано полное отслоение покрытия при испытании на вытяжку сферической лунки по Эриксену образцов, упрочненных в результате азотирования и нанесения покрытия TiN; на рис. 3 – отсутствие отслоения покрытия при испытании на вытяжку сферической лунки по Эриксену образцов, упрочненных в результате карбонитрации и нанесения покрытия TiAlN.

Выводы. Разработан способ комплексного упрочнения стальных изделий, заключающийся в соединении двух взаимодополняющих упрочняющих воздействий: химико-термической обработки по-

верхности и последующего нанесения наноструктурированного покрытия TiAlN методом реактивного магнетронного напыления. Предложенный способ позволяет создать жесткий диффузионный слой для последующего нанесения покрытия, что в свою очередь позволяет существенно повысить твердость и износостойкость упрочняемых изделий, увеличить трещиностойкость покрытия и усилить адгезионное взаимодействие между покрытием и подложкой. Упрочненные по данному способу стальные детали имеют в 4,5–5,1 раза более высокую микротвердость, в 4,1–7,0 раза – износостойкость и более чем в 2,5 раза – коррозионную стойкость за счет формирования на их поверхности нового композиционного материала.

Существенным преимуществом предлагаемой комбинированной обработки является возможность ухода от стандартной объемной упрочняющей обработки и финишных доводочных операций.

Данный способ комплексного упрочнения стальных изделий может быть использован для упрочнения прецизионных деталей машин и механизмов, режущего инструмента, штамповой оснастки, деталей подшипников, деталей топливной аппаратуры, а также перспективен в области военной и космической техники, где требуется высокая статическая грузоподъемность поверхности в сочетании с низким коэффициентом трения и высокой стойкостью к коррозии.

Литература

1. Nanostructured Coating (Eds. A. Gavaleiro, J. T. De Hosson). Berlin: Springer-Verlag, 2006. 648 p.
2. Б е л ы й А. В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А. В. Белый, В. А. Кукареко, А. Патеюк. Минск: Белорусская наука, 2007.
3. Х о к к и н г М., В а с с а н т а р и В., С и д к и П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение: Пер. с англ. М.: Мир, 2000. 518 с.
4. В о р о н и н Н. А. Особенности и прикладной аспект механики контактного взаимодействия жесткого сферического штампа с упругопластичным 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.
5. Г р и н б е р г П. Г. Метод получения наноструктурированных топокомпозитов для повышения несущей способности конструктивных элементов энергооборудования / П. Г. Гринберг, В. Н. Горюнов, К. Н. Полещенко, Е. Е. Тарасов // Вестн. Омского ун-та. 2012. № 2. С. 253–258.
6. Современная трибология: Итоги и перспективы / Под ред. К. В. Фролова. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
7. Ч а т т е р д ж и Ф и ш е р Р. Азотирование и карбонитрирование. М.: Металлургия, 1986. С. 200–203.
8. Восстановление деталей машин: Справ. / Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин, В. П. Иванов, В. М. Константинов / Под ред. В. П. Иванова. М.: Машиностроение, 2003. 672 с.
9. К о м а р о в 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.
10. К о м а р о в F. F. Formation of Nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN Coatings Using Reactive Magnetron Sputtering / F. F. Komarov, S. V. Konstantinov, and V. V. Pilko // Journal of Friction and Wear. 2014. Vol. 35. N 3 P. 215–223.
11. O l i v e r W. C., P h a r r G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N . P. 1564–1583.
12. Р у с а к о в А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.