

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СВОЙСТВ PVD/CVD ПОКРЫТИЙ

КОМАРОВ Ф. Ф.<sup>1</sup>, КОВАЛЬЧУК А. В.<sup>2</sup>, КОНСТАНТИНОВ С. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет,*

<sup>2</sup> *Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Беларусь, тел. +375295745741, факс +375172939116,  
e-mail: a\_v\_kov@yandex.com*

**Введение.** Упрочнение поверхности металлических изделий нанесением высокотвердых PVD/CVD покрытий достигло существенного прогресса. Технологии получения покрытий позволяют получать на поверхности изделия практически любые материалы, а толщины покрытий охватывают не менее четырех порядков значений. Развитие упрочняющих наноструктурированных покрытий, получаемых методами парофазного осаждения, дало, помимо простых монофазных и однослойных многофазных покрытий, появление градиентных покрытий и 2D и 3D нанокомпозитов, а традиционные покрытия на основе двухкомпонентных фаз внедрения уже уступают место многокомпонентным системам, включающим такие элементы как Hf, Zr, Вe, Та, Nb и другие [1].

Однако, несмотря на значительный прогресс в создании композитов с PVD/CVD покрытиями, существует проблема создания композитов типа «металл – наноструктурированное покрытие» с заданным значением свойств [2-3]. Это можно объяснить сложным характером взаимосвязей между свойствами слоистых композитов со структурно-фазовым состоянием составных материалов и их долей в формировании интегральных показателей свойств, а также многостадийностью процесса образования покрытий и переходной зоны между покрытием и основой. В связи с этим исследование физико-механических характеристик поверхностей с тонкими высокотвердыми покрытиями представляет собой сложную задачу, решение которой зачастую невозможно из-за большого количества факторов, влияющих на формирование этих характеристик, при выделенном фиксировании части которых другие могут меняться скачкообразным образом [4].

Так как нет известных технологических процессов, позволяющих реально получать композиты на основе стали с PVD/CVD покрытиями с заданным или регулируемым уровнем свойств, то актуальным для опытно-конструкторских работ и производства является контроль свойств поверхностей с покрытиями по некоторым основным параметрам, в достаточной степени отражающим возможности композитов с покрытиями для условий работы упрочняемых изделий.

**Цель работы** состояла в том, чтобы выделить наиболее важные для контроля характеристики композитов «металл – наноструктурированное PVD/CVD покрытие», подобрать простые и эффективные способы их контроля и дать им оценку.

На основе анализа литературных источников и по результатам собственных исследований определили наиболее важные для контроля характеристики поверхностей с покрытиями: нанотвердость и микротвердость, модули упругости и жесткость, износостойкость и коэффициент трения, адгезионные свойства, в ряде случаев коррозионная стойкость.

Прямое измерение твердости тонких покрытий с использованием обычных методов микродюрометрии является не совсем корректным. Это связано с тем, что в процессе нагружения пластической деформации помимо покрытия, подвергается металлическая основа. Деформация основы имеет место уже при глубине вдавливания индентора более чем на десятую часть толщины покрытия. Полученное таким образом значение твердости является интегральным, что не всегда удобно. Для определения истинной твердости вклады покрытия и основы принято разделять [5-6]. Большинство моделей предлагают линейную зависимость измеренной твердости с твердостью основы и покрытия. Различия используемых моделей состоят в определении коэффициента, входящего в линейное уравнение, который определяют как функцию от длины диагонали отпечатка, отношение упругих свойств покрытия и основы, функцию от весовых коэффициентов и других. Фактически, значения истинной твердости покрытия можно определить лишь при очень малых нагрузках, не превышающих 0,01 Н и при глубине проникновения индентора до 10 % толщины покрытия, во всем остальном диапазоне нагрузок значения твердости будут зависеть от влияния основы и, как правило, будут занижены [7-9].

Довольно простым является способ определения истинной твердости покрытий [10]. Согласно этому способу, для нахождения истинного значения микротвердости тонкого твердого покрытия необходимо измерить микротвердость с поверхности образца или на поперечном шлифе по размеру восстановленного отпечатка, оставленного алмазным индентором, на стандартном приборе типа ПМТ. Затем по соотношению найденных значений при нагрузках 0,1 и 0,2 Н определить значение истинной микротвердости покрытия. Такие результаты хорошо согласуются со значениями микротвердости и нанотвердости покрытий, определяемых соответственно по DIN EN ISO 3497 и DIN EN ISO 14577-1.

Значения модулей упругости и жесткости покрытий принято определять при обработке кривых нагружения-разгрузки, получаемых при наноиндентировании [11]. Одной из наиболее распространенных для этого является методика Оливера-Фарра [12]. На рисунке 1 представлены схематическое изображение отношения нагрузки к глубине проникновения индентора при нагружении и разгрузке по методу Оливера-Фарра и схема нагружения. По мнению многих авторов, эта методика на сегодня отражает наиболее полное представление об определении твердости покрытий и микрокомпозиционных материалов, а также учитывает явление упругого восстановления.

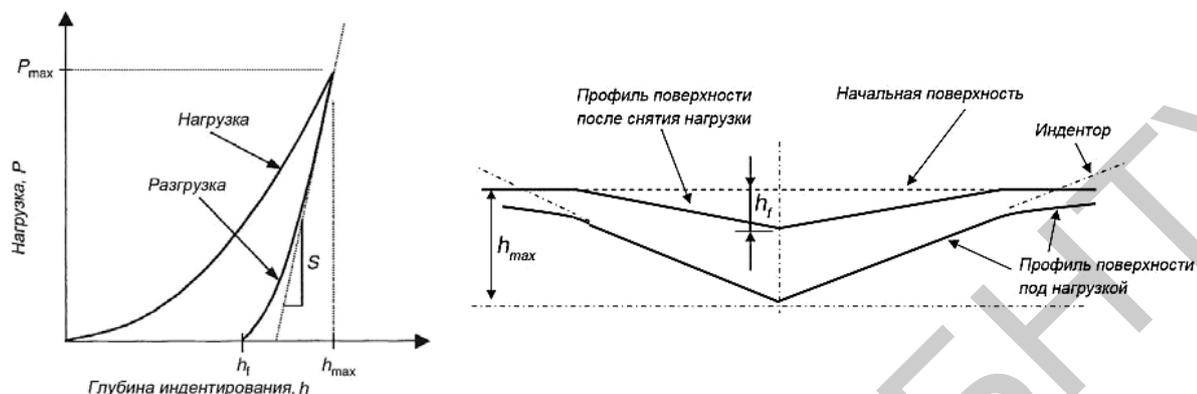


Рисунок 1 – Схематическое изображение отношения нагрузки к глубине проникновения индентора при нагружении и разгрузке по методу Оливера-Фарра [12]

Оценку износостойкости деталей с покрытиями зачастую проводят с использованием методов определения износостойкости объемных материалов, что обусловлено отсутствием унифицированных методов определения износостойкости покрытий. В то же время оценка износостойкости самого покрытия на конкретных материалах деталей представляет определенные трудности, хотя такие данные представляют значительный практический интерес, так как каждое PVD/CVD покрытие обладает уникальным набором свойств для каждого конкретного сочетания с материалом основы. В этой связи является актуальной разработка и использование быстрых и эффективных методов определения трибологических свойств покрытий с возможностью определения параметров изнашивания слоев при последующей простой математической обработке первичных результатов испытаний.

Совместно с коллективом лаборатории элионики НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ под руководством чл.-корр. НАН Беларуси, д-ра физ.-мат. наук, профессора Комарова Ф.Ф. была разработана авторская методика сравнительных трибологических испытаний образцов с покрытиями по схеме «вал – колодка», последующая обработка результатов по которой позволяет получить значения износостойкости непосредственно покрытий [13]. За основу был взят способ Жаннена, реализованный в машинах Шкода-Савина и Шпинделя [14]. В этом способе вращающийся эталонный диск скользит по плоскому образцу, оставляя на нем лунку износа в форме цилиндрического сегмента. Для расчета износостойкости покрытия необходимы значения величины линейного износа материала и линейного износа поверхности с покрытием, полученные при одинаковых условиях испытаний. Обязательным условием является износ поверхности на глубину, превышающую толщину покрытия. Значение скорости изнашивания покрытия определяется из суммарной скорости изнашивания поверхности за вычетом вклада основы.

Наиболее известными методами определения силы адгезии покрытий является метод царапания и метод отрыва покрытия от основы. Второй метод из-за сравнительной сложности не нашел широкого применения [15].

Наибольшее распространение получил метод царапания алмазным индентором [16]. Нагрузка на индентор создается с помощью добавочных грузов, система балансируется так, что индентор слегка касается поверхности образца, размещенного на горизонтальном столе, во время передвижения которого происходит царапание покрытия. Метод царапания является наиболее простым и быстрым способом оценки адгезионных характеристик покрытий и тонких пленок. Однако, несмотря на его распространенность, имеются трудности в количественно оценке прочности сцепления. Прочность сцепления принято характеризовать величиной критической нагрузки (H) на индентор, при которой происходит сцарапывание покрытия.

Метод отрыва применяют, как правило, для толстых покрытий, а метод царапания для тонких. Отрыв покрытия от металлической основы происходит в момент, когда сила,

возникающая в покрытии, превышает силы сцепления. Поэтому в методе отрыва прочность сцепления определяется в МПа.

Наиболее прижившимся на практике является метод царапания (стандарт VDI-3198). Контроль величины адгезии по этому методу позволяет оптимизировать в первую очередь технологические процессы получения покрытий.

Тонкие покрытия на основе тугоплавких химических соединений, не смотря на их химическую инертность, не обладают достаточными защитными свойствами от коррозии. Это обусловлено тем, что в них, как правило, присутствуют в большом количестве поры и дефекты, через которые агрессивная среда может проникать до границы раздела покрытия с основой. Поэтому коррозионная стойкость поверхности с покрытием определяется главным образом коррозионной стойкостью основного материала. Поэтому коррозионные испытания композитов с покрытиями следует проводить как для объемных материалов [17].

Одним из наиболее быстрых и эффективных является способ проведения коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Проведение испытаний по этому способу проводится на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ на установке ASCOTT S 120 IP, позволяющей проводить коррозионные испытания в соответствии со стандартами ASTM B 117, СТБ ISO 2081-2009 и корректировать условия испытаний с учетом реальных условий эксплуатации изделий.

**Заключение.** На основе анализа научно-технической литературы и по результатам собственных исследований определены наиболее важные для контроля характеристики композитов «металл – наноструктурированное PVD/CVD покрытие», рассмотрены наиболее распространенные методы исследований свойств композитов с покрытиями и составных материалов. Подобрана совокупность методов исследований, позволяющая оценить свойства поверхности, упрочненной в результате комплексной обработки, и непосредственно покрытий. Предложена авторская методика определения износостойкости покрытий при сравнительных испытаниях на износостойкость по схеме «вал – колодка» с последующей простой математической обработкой первичных результатов испытаний которая позволяет получать значения скорости изнашивания покрытий.

#### *Литература:*

1. Nanostructured Coating (Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson). – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
2. Metallic and Ceramic Coatings (Eds. M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. Sidky) – Harlow: Longman scientific & technical, 1989. – 670 p.
3. 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.
4. 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.
5. Константинов, В. М. Повышение жесткости металлической основы систем "конструкционная сталь – нитрид титана" / В. М. Константинов, Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук // *Металлургия* : Республ. межведом. сб. науч. тр. : в 2 ч. – Минск: БНТУ, 2013. – Вып. 34, ч.2. – С. 152–161.
6. Комаров, Ф. Ф. Получение и свойства покрытий TiAlN на стали / Ф. Ф. Комаров, А. В. Ковальчук, С. В. Константинов, В. В. Пилько // *Ползуновский альманах*. – 2014. – № 2. – С. 10–15.
7. Ковальчук, А. В. Методический подход к созданию топокомпозита 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.
8. Ковальчук, А. В. Комплексное поверхностное упрочнение стальных изделий / А. В. Ковальчук, С. В. Константинов; науч. рук. Ф. Ф. Комаров, Г. А. Ткаченко // *Литье и металлургия*. – 2014. – № 4 (77). – С. 144–150.
9. Комаров, Ф. Ф. Структурные особенности и микротвердость слоев TiN, TiCrN, TiSiN и TiAlN, нанесенных магнетронным методом на подложки из стали AISI 304. / С. В. Константинов, В. А. Кукареко, В. В. Пилько // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: Белорусская наука, 2012. – Вып. 34. – С. 161–167
10. Чумиков, А. Б., Анифьев В. А. Способ измерения микротвердости тонких металлических покрытий, Патент RU № 2132546; G 01N 003/44; 27.06.1999.
11. Головин, Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 5, № 12. – С. 2113–2142.
12. 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. – Vol. 7. – №. 6. – P. 1564-1583.
13. Константинов, В. М. Контроль трибологических свойств PVD/CVD покрытий / В. М. Константинов, А. В. Ковальчук // *Качество, стандартизация, контроль: теория и практика : материалы 14-й Международной научно-практической конференции, 23-26 сентября 2014 г., г. Одесса*. – Киев: АТМ Украины, 2014. – С. 63–65.
14. Конвисаров, Д. В. Износ металлов / Д. В. Конвисаров – М.: Объединенный научно-технологический институт, 1938. – 304 с.
15. Константинов, В. М. Адгезия покрытий Ti-N на модифицированной стальной подложке / В. М. Константинов, Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук // *Металлургия* : Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 272–282.
16. Shoji Noda, Haruo Doi et al. Impovement for adhesion of thin metal films on ceramics by ion bombardment and application to metal-ceramic joining // *Journal of materials science letters*. – 1986. – Vol. 5. – P. 381–383.
17. Константинов, В. М. Исследования коррозионной стойкости изделий, упрочненных PVD покрытиями [Электронный ресурс] / В. М. Константинов, Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук // *Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы 4-го респ. науч.-техн. семинара*. – Минск: БГТУ, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).