

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20986**

(13) **С1**

(46) **2017.04.30**

(51) МПК

**С 23С 14/35** (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ**

(21) Номер заявки: а 20131487

(22) 2013.12.11

(43) 2015.08.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Константинов Валерий Михайлович; Комаров Фадей Фадеевич; Ткаченко Глеб Александрович; Ковальчук Алексей Владимирович; Пилько Владимир Владимирович; Константинов Станислав Валерьевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2015199 С1, 1994.

ВУ 6453 С1, 2004.

RU 2386726 С1, 2010.

RU 2361013 С1, 2009.

RU 2109075 С1, 1998.

(57)

Способ получения износостойкого покрытия, включающий карбонитрацию и нанесение нитрида титана, **отличающийся** тем, что карбонитрацию ведут в порошковой среде, содержащей железосинеродистый калий, древесный уголь и активатор, в течение 4-8 ч при температуре 550-600 °С, затем в процессе совместного магнетронного распыления наносят нитрид титана и алюминий.

Изобретение относится к области получения функциональных покрытий, стойких к изнашиванию, способам их получения на поверхности изделия и может быть использовано для упрочнения деталей машин и механизмов, режущего инструмента, деталей подшипников и различных втулок, деталей гидросистем, деталей топливной аппаратуры, для прецизионных деталей, в микромеханических устройствах, в компрессорной технике, для штоков амортизаторов, газовых пружин и упоров, деталей ткацких станков, в механизмах парораспределения турбин, для медицинского инструмента и других.

В настоящее время широкое распространение получили методы нанесения защитных покрытий в вакууме путем физического осаждения на защищаемую поверхность с образованием соединений, устойчивых к разрушающему механическому воздействию. Такие покрытия наносятся с использованием электродугового или магнетронного источников распыляемого материала [1]. Известно, что при формировании тонких пленок (1-5 мкм) нитридов переходных металлов на поверхности металлических деталей посредством дугового или магнетронного напыления в среде реактивных газов 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 в процессе трения прогибается и разрушается под

**ВУ 20986 С1 2017.04.30**

действием давления в контакте с контртелом. Присутствие протяженного переходного слоя с постепенно нарастающей твердостью между материалом изделия и твердым покрытием позволяет устранить образование резкой границы, тем самым демпфируя градиент жесткости разнородных материалов.

Известен способ упрочнения объемной или поверхностной закалкой с последующим нанесением износостойкого покрытия [2]. Износостойкие покрытия формируются из многослойных или многослойных пленок, в основном нитрида титана.

Недостатками способа являются возможное коробление деталей, термические и структурные напряжения, появление микротрещин, возможный угар элементов с поверхности детали, окисление.

Известен способ нанесения износостойкого покрытия на поверхность изделий из стали, в частности на детали машин [3], включающий ионно-плазменное азотирование в среде реактивного газа - азота, очистку поверхности детали и нанесение нитрида титана из паровой фазы. Способ позволяет создать переходную область между покрытием и материалом самого изделия.

Недостатками способа являются недостаточная жесткость поверхностного слоя основного материала и, как следствие, относительно невысокая износостойкость и несущая способность рабочей поверхности изделия в целом.

Известен способ обработки изделий преимущественно из быстрорежущей стали [4], включающий азотирование, последующее вакуумно-плазменное осаждение износостойкого покрытия при изотермической выдержке, при этом азотированный слой формируют толщиной 5-25 мкм с твердостью 1250-1500 HV0.1.

Недостатком способа является то, что для получения высокой твердости азотированного слоя требуется применение в качестве основного материала высоколегированных конструкционных и инструментальных сталей, также при твердости азотированного слоя 1250-1500 HV0.1 в слое формируются фазы, которые не позволяют формировать высокую адгезионную связь между покрытием и азотированным слоем, что приводит к снижению эффективности от применения комплексной обработки. Кроме того, азотирование до указанных известных значений твердости приводит к образованию в поверхностном слое основного материала нитридных соединений азота с основными компонентами стали, имеющих значительно отличающиеся кристаллографические параметры, что отрицательно сказывается на прочности сцепления покрытия, упрочненного подслоя и основного материала, а также на равномерности распределения твердости по поверхности изделия.

Наиболее близким к заявляемому является способ комплексного упрочнения инструмента для быстрорежущих сталей, содержащих более 3 % ванадия [5], включающий 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.

К недостаткам прототипа следует отнести относительно невысокую твердость и износостойкость рабочей поверхности, низкую трещиностойкость покрытия, низкое адгезионное взаимодействие между покрытием и подложкой.

Задача, решаемая изобретением, заключается в повышении твердости и износостойкости рабочей поверхности, повышении трещиностойкости покрытия, усилении адгезионного взаимодействия между покрытием и подложкой.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения износостойкого покрытия, включающем карбонитрацию и нанесение нитрида титана, карбонитрацию ведут в порошковой среде, содержащей железосинеродистый калий, древесный уголь и активатор, в течение 4-8 ч при температуре 550-600 °С, затем в процессе совместного магнетронного распыления наносят нитрид титана и алюминий.

Применение карбонитрации для обработки деталей обеспечивает повышение усталостной прочности на 50-80 %, резкое повышение сопротивления изнашиванию по сравне-

нию с цементацией, нитроцементацией и азотированием. 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 демпфируя градиент жесткости разнородных материалов и повышая жесткость, нанотвердость и микротвердость поверхности.

Осуществление карбонитрации стали в течение 4-8 ч при температуре 550-600 °С является оптимальным, так как 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 НV, при 550 °С - 1100 НV.

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.

Использование для нанесения покрытия магнетронного напыления обеспечивает высокую скорость нанесения и точность воспроизведения распыляемого материала. Достоинство магнетронного напыления обусловлено низкими температурами процесса, высокой твердостью покрытий на основе нитрида титана, отсутствием коробления и необходимости в доводочных операциях механической обработкой.

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 повышается 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 12Х18Н10Т составил величину 0,75 без покрытия  $TiAlN$  и величину 0,05 с покрытием  $TiAlN$ .

Способ формирования износостойкого покрытия осуществляется следующим образом.

В качестве материала образцов используют армко-железо, сталь 20, сталь 40Х, сталь 38Х2МЮА, сталь 20Х13, сталь 12Х18Н9Т. Сначала ведут карбонитрацию образцов в порошковой среде, содержащей железосинеродистый калий, древесный уголь и активатор, в качестве которого используют карбонат бария, при температуре 550-600 °С в течение 6 ч. Глубина карбонитридного слоя составляет 100-150 мкм при твердости 450-1150 НV0,1.

Для устранения коробления вследствие температурного воздействия при карбонитрации, а также диффузионного насыщения поверхности углеродом и азотом осуществляют полировку образцов со снятием карбонитридного слоя 1-3 мкм.

# BY 20986 C1 2017.04.30

Последующее нанесение покрытия осуществляют путем совместного магнетронного распыления нитрида титана TiN и алюминия Al. Толщина покрытия 5-15 мкм.

Проводили сравнительные испытания на микротвердость 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.

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, 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. Установили, 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 неупрочненной подложки. В этой связи 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.

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.

Таблица 1

№ п/п	Способ упрочнения	Микротвердость/нанотвердость, МПа					
		Материал подложки					
		Армко-железо	Сталь 20	Сталь 40Х	Сталь 38Х2МЮА	Сталь 20Х13	Сталь 12Х18Н9Т
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN (аналог)	8390	10860	11580	13480	12320	14170
		/	/	/	/	/	/
		17110	18050	18840	20520	19390	21040
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN (прототип)	10030	11900	13180	15880	15650	16140
		/	/	/	/	/	/
		19540	20630	21300	22070	22260	23950
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	14950	15650	15890	18770	18430	19770
		/	/	/	/	/	/
		34090	39220	43810	48610	47930	52880

## BY 20986 C1 2017.04.30

Как следует из табл. 1, 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. 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. Из табл. 1 также следует, что образцы с подложкой из армко-железа после поверхностного упрочнения предложенным способом имеют превышающие значения нанотвердости и значения микротвердости на одном уровне с образцами с подложкой из стали 20 и стали 40X после упрочнения посредством способов, выбранных за прототип и аналог, соответственно стали 20 и стали 40X - по сравнению со сталями 38X2MЮА и 20X13, а сталей 38X2MЮА и 20X13 - по сравнению со сталью 12X18H9T. Это делает научно обоснованным использование более дешевых материалов, после поверхностного упрочнения предложенным способом, как замену материалам после упрочнения посредством способов, выбранных за аналог и прототип.

Дальнейшие сравнительные испытания проводили для образцов с краевыми значениями твердости и промежуточного варианта в виде образца с подложкой из стали 40X.

Таблица 2

№ п/п	Способ упрочнения	Линейный износ/эксплуатационная стойкость, МПа		
		Материал подложки		
		Армко-железо	Сталь 40X	Сталь 12X18H9T
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN (аналог)	807	755	652
		/	/	/
		27	35	54
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN (прототип)	674	628	577
		/	/	/
		47	51	65
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	501	489	412
		/	/	/
		95	105	135

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.

Таблица 3

№ п/п	Способ упрочнения	Суммарная длина трещин, мкм/Поведение покрытия при пробе Эриксона		
		Материал подложки		
		Армко-железо	Сталь 40Х	Сталь 12Х18Н9Т
1	Азотирование и нанесение покрытия TiN (аналог)	258 / полное отслоение	240 / полное отслоение	182 / частичное отслоение
2	Карбонитрация и нанесение покрытия нитрида титана TiN (прототип)	139 / частичное отслоение	144 / частичное отслоение	98 / частичное отслоение
3	Карбонитрация и нанесение покрытия TiAlN	35 / отсутствие отслоения	26 / отсутствие отслоения	10 / отсутствие отслоения

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, диффузионного зацепления покрытия на подложке.

Наличие переходного слоя доказывается результатами Резерфордовского обратного рассеяния, из которых установили 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, где обнаружили наличие в подложке твердого раствора алюминия (из покрытия) в железе (подложке).

Механизм повышения твердости за счет наличия в подложке алюминия Al заключается в образовании мелкодисперсных нитридов AlN и легировании 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.

Подтверждение полученных результатов отражено на фиг. 1 и 2 показаны кривые нагружения-разгрузки, полученные на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) по методике Оливера-Фарра, с применением трехгранного алмазного индентора Берковича с радиусом закругления при вершине 20 нм при вдавливании наноиндентора на глубину до

# ВУ 20986 С1 2017.04.30

200-300 нм для образцов покрытия нитрида титана с алюминием на подложке из стали 12Х18Н9Т и на подложке из стали 12Х18Н9Т после карбонитрации.

Перепад на нагрузочной кривой (фиг. 1) свидетельствует о неоднородности покрытия по глубине. Малый угол наклона разгрузочной кривой свидетельствует 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.

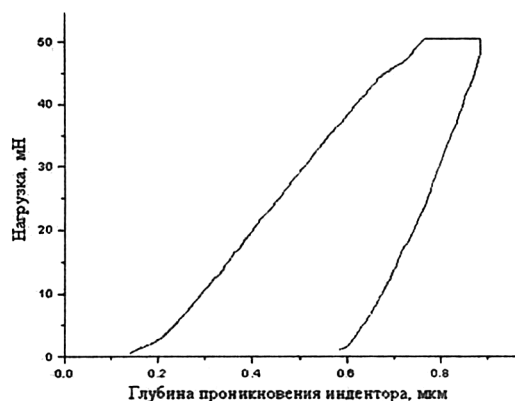
Малый угол наклона разгрузочной кривой (фиг. 2) свидетельствует о высокой упругости покрытия и его преимущественно вязком характере разрушения под действием нагрузки индентора. Нанотвердость - 52880 МПа, модуль упругости - 870 ГПа, жесткость - 1,48 Н/м.

На фиг. 3 и фиг. 4 - виды сверху и сбоку полного отслоения покрытия, фиг. 5 и фиг. 6 - виды сверху и сбоку отсутствия отслоения покрытия при испытании образцов на вытяжку сферической лунки по Эриксену.

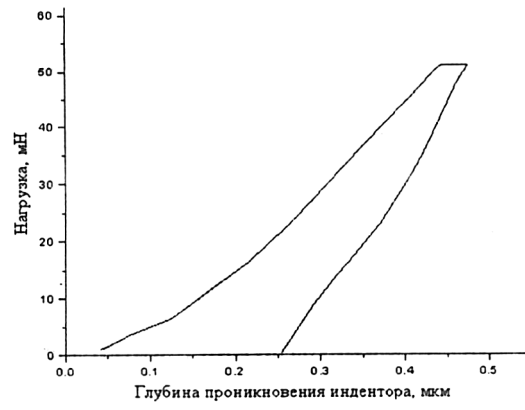
Таким образом, предложенное изобретение позволяет повысить твердость и износостойкость стальных изделий, повысить трещиностойкость покрытия и усилить адгезионное взаимодействие между покрытием и подложкой. Так, комплекс рассмотренных свойств образцов с подложкой из технического чистого железа, стали 20, стали 40Х, стали 38Х2МЮА, стали 20Х13 и стали 12Х18Н9Т после поверхностного упрочнения предложенным способом превышает соответствующие показатели после упрочнения образцов с подложками из рассмотренных материалов посредством способа, выбранного за прототип.

Источники информации:

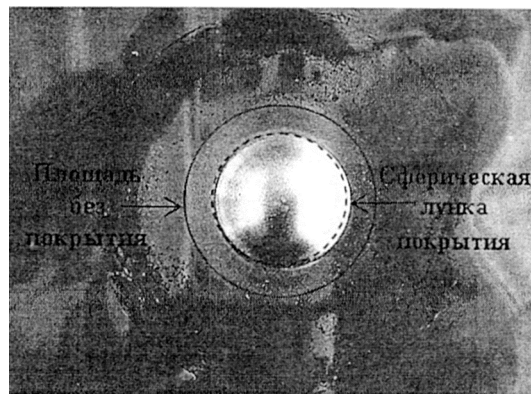
1. Патент US 6033734, МПК С 23С 14/06; 14/24, 2000.
2. Патент RU 2062817, МПК С 23С 14/00, 14/26, 1996.
3. Патент RU 2131480, МПК С 23С 14/06, 14/48, 1999.
4. Патент JP 55-38027, МПК С 23С 11/14, 1980.
5. Патент RU 2015199, МПК С 23С 8/36, 1994.



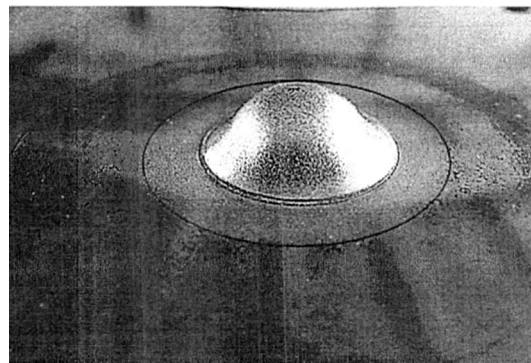
Фиг. 1



Фиг. 2

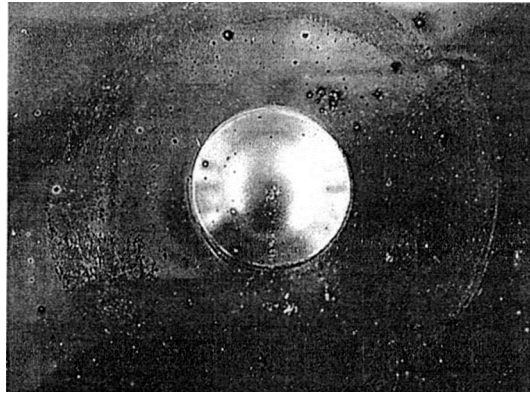


Фиг. 3

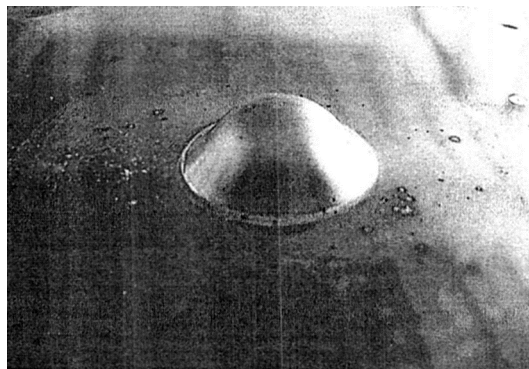


Фиг. 4





Фиг. 5



Фиг. 6