

УПРОЧНЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОКРЫТИЯ

№ 2 (98)
январь
2013

Издается с января 2005 г.

Главный редактор
д-р техн. наук
Ю.В. ПАНФИЛОВ

Председатель редакционного совета

д-р техн. наук, заслуженный
деятель науки и техники РФ
В.Ф. БЕЗЪЯЗЫЧНЫЙ

Заместитель главного редактора

д-р физ.-мат. наук
В.Ю. ФОМИНСКИЙ

Заместители председателя редакционного совета:

д-р техн. наук
В.Ю. БЛЮМЕНШТЕЙН

д-р техн. наук
А.В. КИРИЧЕК

д-р техн. наук
О.В. ЧУДИНА

Редакционный совет:

Ю.П. АНКУДИМОВ

А.П. БАБИЧЕВ

В.П. БАЛКОВ

В.М. БАШКОВ

А.И. БЕЛИКОВ

А.И. БОЛДЫРЕВ

С.Н. ГРИГОРЬЕВ

В.А. ЗЕМСКОВ

С.А. КЛИМЕНКО

Ю.Р. КОПЫЛОВ

В.А. ЛАШКО

В.А. ЛЕБЕДЕВ

В.В. ЛЮБИМОВ

Е.Д. МАКАРЕНКО

Б.Я. МОКРИЦКИЙ

Ф.И. ПАНТЕЛЕЕНКО

Х.М. РАХИМЯНОВ

Б.П. САУШКИН

В.П. СМОЛЕНЦЕВ

А.М. СМЫСЛОВ

Г.А. СУХОЧЕВ

В.П. ТАБАКОВ

В.А. ШУЛОВ

М.Л. ХЕЙФЕЦ

Редакция:

Л.П. ШЕСТОПАЛОВА

Т.В. ПАРАЙСКАЯ

Журнал распространяется по подписке, которую можно оформить в любом почтовом отделении (индексы по каталогам: "Роспечать" 85159, "Пресса России" 39269, "Почта России" 60252) или в издательстве.
Тел.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77.
Факс: (499) 269-48-97.

E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-17733 от 09.03.04 г.

СОДЕРЖАНИЕ



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ УПРОЧНЕНИЯ

Гадалов В.Н., Агеев Е.В., Розина Т.Н., Давыдов А.А., Бобрышев Р.В., Борсяков А.С. Исследование и оптимизация процессов термической и химико-термической обработки литейных жаропрочных никелевых сплавов путем математического моделирования. 3

Коленчин Н.Ф., Кусков В.Н. Применение озono-воздушной смеси для интенсификации процессов анодирования алюминиевого сплава АК7ч. 6



ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Муравьев В.И., Фролов А.В., Ким В.А., Тарасов Е.А. Применение низкого отпуска и многократной предварительной закалки для совершенствования структуры стали и формирования ее оптимальных механических характеристик . . . 9



ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Коренев В.Н., Барабаш В.В., Семенов А.В., Карасев И.С., Волков А.О. Анализ прочности сцепления порошковых покрытий при газопламенном напылении водородно-кислородным пламенем 13



ХИМИЧЕСКАЯ, ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Верещака А.С., Григорьев С.Н., Табаков В.П. Методологические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента 18

Шматов А.А. Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке твердого сплава 33



ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Пошивалова Е.Ю., Фомин А.А., Лясников В.Н. Влияние дисперсности порошка лантансодержащего гидроксипатита на микроструктуру и состав покрытий внутрикостных имплантатов 40



КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ

Ковалева М.Г., Колесников Д.А., Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Маслов А.И., Москвитин А.А. Адгезионные характеристики и термостойкость наноструктурных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом 44

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Упрочняющие технологии и покрытия", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции.

Журнал входит в Перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней

STRENGTHENING TECHNOLOGIES AND COATINGS

№ 2 (98)
January
2013

Since 2005, January

Editor-in-Chief
Dr of Eng. Sci.
Yu.V. PANFILOV

Chair of Editorial Council
Dr of Eng. Sci., The honoured
worker of a science and
technics of the RF
V.F. BEZYAZYCHNYI

Editorial Assistants
Dr of Phys. Math. Sci.
V.Yu. FOMINSKY

Chairman Assistants:
Dr of Eng. Sci.
V.Yu. BLUMENSTEIN
Dr of Eng. Sci.
A.V. KIRICHEK
Dr of Eng. Sci.
O.V. CHUDINA

Editorial council:
Yu.P. ANKUDIMOV
A.P. BABICHEV
V.P. BALKOV
V.M. BASHKOV
A.I. BELIKOV
A.I. BOLDYREV
S.N. GRIGORIEV
V.A. ZEMSKOV
S.A. KLIMENKO
Yu.R. KOPYLOV
V.A. LASHKO
V.A. LEBEDEV
V.V. LYUBIMOV
E.D. MAKARENKO
B.Ya. MOKRITSKIY
F.I. PANTELEENKO
H.M. RAHIMYANOV
B.P. SAUSHKIN
V.P. SMOLENTSEV
A.M. SMYSLOV
V.A. SHULOV
G.A. SUHOCEV
V.P. TABAKOV
M.L. KHEIFETS

Edition:
L.P. SHESTOPALOVA
T.V. PARAYSKAYA

Journal is spreaded on a subscription, which can be issued in any post office (index on the catalogues: "Rospechat" 85159, "Pressa Rossii" 39269, "Pochta Rossii" 60252) or in publishing office.
Ph.: (499) 269-52-98, 269-66-00, 268-40-77. Fax: (499) 269-48-97
E-mail: realiz@mashin.ru, utp@mashin.ru

Journal is registered by RF Ministry Tele- and Broadcasting of Mass Communications Media. The certificate of registration ПИ № 77-17733, March 9, 2004

CONTENTS



GENERAL QUESTIONS OF STRENGTHENING

- Gadalov V.N., Ageev E.V., Rozina T.N., Davidov A.A., Bobrishev R.V., Borsyakov A.S.** Investigation and optimization of processes of thermal and thermochemical treatment foundry heat-resistant nickel alloys by mathematical modeling 3
- Kolenchin N.F., Kuskov V.N.** Applying of a ozone-aerial mixture for intensification of anodization processes of an aluminium alloy 6



THERMAL PROCESSING

- Muravyev V.I., Frolov A.V., Kim V.A., Tarasov E.A.** Application the low-temperature tempering and previous multi-hardening for steel structure improvement and forming the steel optimum mechanical characteristic 9



PROCESSING BY CONCENTRATED STREAMS OF ENERGY

- Korenev V.N., Barabash V.V., Semenov A.V., Karasev I.S., Volkov A.O.** Analysis of the durability of coupling in powder coatings at flame spraying a hydrogen-oxygen flame 13



CHEMICAL, CHEMICO-THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSING

- Vereshaka A.S., Grigoriev S.N., Tabakov V.P.** Methodological principles of creation the functional coatings of new generation for cutting tool manufacture 18
- Shmatov A.A.** Composite structure formation by thermo-hydrochemical treatment for hard alloy 33



POLYMER AND COMPOSITE COATING

- Poshivalova E.Yu., Fomin A.A., Lyasnikov V.N.** Influence of lanthanum containing hydroxyapatite powder dispersion on microstructure and composition of intrabone implants 40



QUALITY CONTROL OF STRENGTHENING PROCESSING

- Kovaleva M.G., Kolesnikov D.A., Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Maslov A.I., Moskvitin A.A.** Adhesion properties and thermal stability of the nanostructured coating obtained by pulsed vacuum arc method 44

Reprint is possible only with the reference to the journal
"Strengthening technologies and coatings".

Journal is included in the List of the Highest Attestation Committee of Russian Federation (VAK RF) for publication of basic results of doctoral theses



УДК 621.791

В.Н. Гадалов, Е.В. Агеев, Т.Н. Розина, А.А. Давыдов, Р.В. Бобрышев
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск),
А.С. Борсяков (Воронежский государственный университет инженерных технологий)
E-mail: gadalov-vn@yandex.ru

Исследование и оптимизация процессов термической и химико-термической обработки литейных жаропрочных никелевых сплавов путем математического моделирования*

Исследовано влияние режимов ступенчатого старения, диффузионного борирования и лантаноборирования на механические свойства комплексно легированных Ni–Cr-сплавов. Проведенное моделирование, расчеты и экспериментальные исследования показывают, что разработанные двухкомпонентные боридные покрытия увеличивают предел прочности никелевых сплавов на 18...24 % при 20 °С и на 22...30 % при высоких температурах 1050...1150 °С.

Ключевые слова: литейные жаропрочные сплавы, ступенчатое старение, режимы, механические свойства.

In this paper we investigate the effect of stepwise modes of aging, as well as the diffusion boriding and lanthanoboronizing and the mechanical properties of complex-alloyed Ni–Cr alloys. The simulation, calculations and experimental studies show that the developed two-boride coating increases the tensile strength of nickel alloys studied by 18...24 % at 20 °C and 22...30 % at high temperatures 1050...1150 °C.

Keywords: casting superalloys, step aging regimes, the mechanical properties.

Для изготовления деталей и узлов современных энергетических установок, работающих в условиях высоких температур и напряжений, воздействия агрессивных сред, применяются литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе.

Цель работы – исследование влияния режимов ступенчатого старения, а также диффузионного борирования и лантаноборирования на механические свойства комплексно легированных Ni–Cr-сплавов. Материалом для исследования служила модельная композиция Ni–Cr (15...18 % мас.) – Co–W–Fe–Ti–Al–Mo с микродобавками углерода и бора.

С применением метода математического планирования эксперимента (дробная реплика 2^{4-1}) изучено влияние ступенчатого старения (низкотемпературное плюс высокотемпературное) на механические свойства вышеуказанных сплавов упрочняемых γ' -фазой ти-

па $Ni_3(Ti, Al)$. Реализована схема двухступенчатого старения в области температур 500...750 °С в течение 10...24 ч. Функциями отклика выбраны предел прочности и ударная вязкость при 20 и 750 °С. Испытание на растяжение проводили на цилиндрических образцах с надрезом (радиус надреза 0,1 мм) и стандартных квадратных образцах для определения ударной вязкости. Независимо от величины зерна исследованные сплавы нечувствительны к надрезу при повышении температуры испытаний до 750 °С.

Установлено, что, по сравнению с разовым, ступенчатое старение по оптимальным режимам обеспечивает в 1,4–1,6 раза более высокие значения ударной вязкости с сохранением прочности (σ_b) при 20 °С на том же уровне либо повышение σ_b при 20 °С на 12...16 % без снижения ударной вязкости. Характеристики высокотемпературной прочности сплавов после ступенчатого старения не ниже, чем в случае разового. Отмечена большая прочность надрезанных образцов по сравнению с гладкими. Это объясняется тем, что максимальная нагрузка на надрезанные образцы прикладывается в момент разрушения, тогда

* Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы".

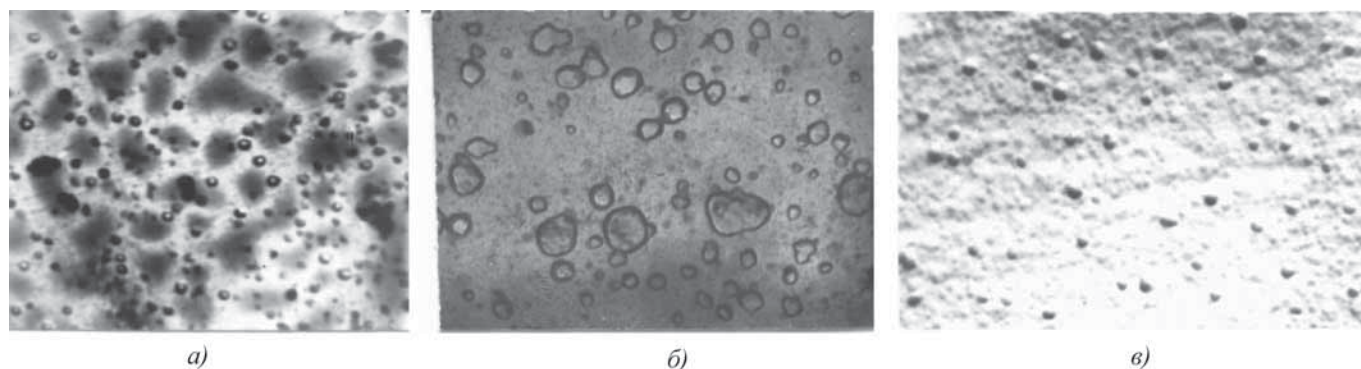


Рис. 1. Микроструктуры сплава типа ХН67МВТЮ после закалки с 1150 °С (5 ч), охлаждение на воздухе: *а* – одноступенчатое старение при 750 °С (10 ч), охлаждение на воздухе (×18 000); *б, в* – двухступенчатое старение при 540 °С (24 ч), нагрев до 750 °С (10 ч), охлаждение на воздухе: угольная реплика (×32 000); тонкая фольга (×40 000) соответственно

как у гладких образцов разрушению предшествует образование шейки.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что после ступенчатого старения частицы упрочняющей γ' -фазы имеют более равномерное распределение по объему зерен (рис. 1, *а, б* – угольные реплики; *в* – тонкая фольга), разброс их по размеру меньше, а дисперсность (в случае роста ударной вязкости) выше (рис. 2). Трансмиссионная электронная микроскопия тонких фольг, приготовленных из массивных образцов (рис. 2, *в*), подтвердила, что размер выделившихся частиц γ' -фазы после двухступенчатого старения 150...300 Å. Приготовление качественных фольг осуществлялось по методике, описанной в работе [1]. Среднее расстояние r между частицами

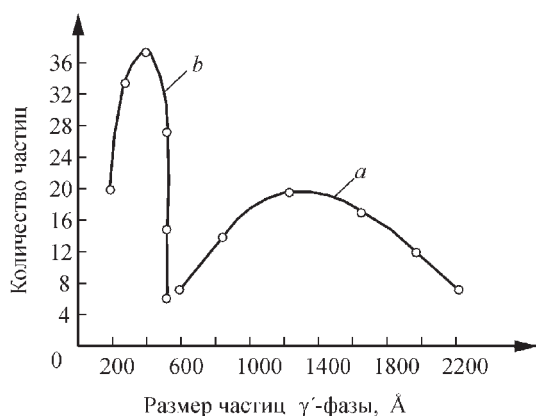


Рис. 2. Гистограммы распределения γ' -фазы в сплаве ХН67МВТЮ после закалки с 1150 °С (5 ч), охлаждение на воздухе: *а* – одноступенчатое старение; *б* – двухступенчатое старение

γ' -фазы, определенное по формуле $r = \sqrt{\frac{h}{N}}$ (h – толщина фольги в направлении, перпендикулярном первичному пучку электронов, Å; N – плотность Å⁻², рассчитывалась по 4–5 снимкам), оказалось равным 950...1000 Å. Параметры решеток матриц после одноступенчатого и двухступенчатого старения составили 3,570 и 3,566 Å соответственно. Объемная доля γ' -фазы в сплаве составила 18...25 %. Установлено, что прочностные свойства определяются размерами зерен и объемной долей γ' -фазы, а пластические – количеством, распределением и морфологией избыточных фаз. На основании моделирования полученных результатов выбраны наиболее эффективные режимы термической обработки.

Вторая часть работы посвящена изучению влияния параметров диффузионного насыщения бором на прочностные характеристики литейного сложнoleгированного сплава типа ХН67КМВТЮ при различных температурах испытаний. Для исследования влияния параметров электролиза и содержания легирующих элементов в сплаве на глубину диффузионного слоя были применены математические методы планирования эксперимента. При обработке результатов эксперимента использовался метод множественной корреляции, который позволяет определить коэффициенты уравнений регрессии по тесноте связи между исследуемыми параметрами.

В результате электролизного борирования [2] на поверхности образуется борированный слой, состоящий из боридного и переходного слоев. Боридный слой имеет игольчатое строение, при котором иглы боридов, срастаясь в основании, образуют сплошной

Рис. 3. Микроструктура боридного слоя в сплаве типа ХН57МВТЮ, $\times 500$



слой (рис. 3). Согласно результатам фазового анализа, на расстоянии от поверхности 0,3 мкм боридный слой на 66...68 % состоит из обогащенных бором боридных фаз, в то время как на расстоянии 17...18 мкм доминирующей кристаллической фазой является борид $Fe_2B \approx 60$ %. Количество богатых бором фаз значительно увеличивается с уменьшением расстояния от поверхности. Проведенный рентгеноструктурный анализ указывает на сложное строение покрытий с возможным образованием боридов типа $(Ni, Cr, Co, W, Fe)_x B$.

Микротвердость боридных слоев на исследуемых никелевых сплавах уменьшается от поверхности к основе с 22 000 до 17 500 МПа.

Наряду с высокими свойствами боридные слои имеют и недостатки, главным из которых является их повышенная хрупкость. Повышенная хрупкость и склонность к образованию трещин и сколов обусловлены анизотропией теплового расширения боридных фаз (FeB и Fe_2B).

Установлено, что боридные слои оказывают упрочняющее воздействие на 20...30 % до температур 950...1000 °С, при этом снижаются пластические свойства сплавов на 10...15 %. При высоких температурах электролиза ($T = 950$ °С) увеличение прочностных характеристик наблюдается до образования диффузионного слоя в 100...110 мкм. При низких температурах электролизного борирования формирование диффузионного слоя происходит значительно медленнее и в исследуемом временном интервале наблюдается увеличение σ_b с 1175 до 1325 МПа.

В работе показана возможность повышения прочностных свойств никелевых сплавов лантаноборированием. Лантаноборирование проводили методом

электролиза расплавленных солей. В качестве насыщающей среды была выбрана бура с добавками хлористого лантана. Процесс комплексного насыщения бором и лантаном значительно отличается от процесса насыщением бором. Так, при лантаноборировании между адсорбционным слоем и высокобористой фазой $(Ni, Cr, Fe)_x B$ формируется небольшой по глубине слой, состоящий из гексаборида лантана LaB_6 и боридов никеля (Ni_3B, Ni_2B, Ni_4B_3 и NiB) с возможным присутствием боридов хрома, железа, а также тройных боридов, например La_2Fe_3B , а также более сложных четверных боридов.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что лантан, участвуя в формировании покрытия, располагается в поверхностной зоне. При общей глубине сплошного слоя боридов 100...150 мкм лантан проникает в никелевую матрицу на 15...25 мкм, максимальное его количество доходит до 50 %. Плотность тока на катоде оказывает решающее влияние на выделение и диффузионную подвижность лантана. Так, при насыщении электролита из буры с добавкой 20 % $LaCr_3$ изменение плотности тока на катоде с 1000 до 2000 A/m^2 приводит к увеличению количества лантана с 20 до 50 % соответственно. Наличие в поверхностном слое значительного количества гексаборида лантана обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики покрытий при высоких температурах. Жаростойкость, определенная по увеличению массы кубических образцов с ребром 10 мм, повышалась с увеличением количества LaB_6 и составила для 50; 35; 20%-ного гексаборида лантана (2,26; 1,23; $6,113 \cdot 10^{-7}$ г/(м²·ч) соответственно.

Проведенное моделирование, расчеты и экспериментальные исследования показывают, что разработанные двухкомпонентные боридные покрытия увеличивают предел прочности исследуемых никелевых сплавов на 18...24 % при 20 °С и на 22...30 % при высоких температурах испытаний (1050...1150 °С). Максимальные прочностные характеристики показали сплавы с лантаноборидными покрытиями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гадалов В.Н., Афанасьев А.А. К вопросу качественного приготовления фольг для электронно-микроскопических исследований из литых сложнолегированных сплавов на никелевой основе // Сварка и родственные технологии в машиностроении и электронике. Региональный сб. научн. трудов. Курск. гос. техн. ун-т. 2003. Вып. 5. С. 150–153.
2. Борсяков А.С., Гадалов В.Н., Колмыков В.И. Электролизное борирование металлов и сплавов // Сварка и родственные технологии в машиностроении и электронике. Региональный сб. научн. трудов. Курск. гос. техн. ун-т. 2002. Вып. 4. С. 12–13.

Н.Ф. Коленчин, В.Н. Кусков (Тюменский государственный нефтегазовый университет)
E-mail: vnkuskov@yandex.ru

Применение озono-воздушной смеси для интенсификации процессов анодирования алюминиевого сплава АК7ч

Исследованы временные зависимости роста оксидного покрытия при анодировании сплава АК7ч в водном растворе серной кислоты с продуванием озono-воздушной смеси через раствор. Установлены интенсификация процесса и увеличение толщины, микротвердости и износостойкости покрытия. Разработана технология анодирования корпуса шестеренчатого насоса, которая позволила уменьшить величину износа детали в процессе эксплуатации более чем в 8 раз.

Ключевые слова: анодирование, алюминиевый сплав, озono-воздушная смесь, оксидное покрытие, микротвердость, износостойкость.

The time dependences of oxide coating growth during anodization alloy AL 9 in aqueous solution of sulfuric acid with aeration of the solution by a ozone-aerial mixture are studied. Thickness, microhardness and wearproofness of the coating are increased thanks to intensification of the anodization processes. The anodization technology of a gear pump body was elaborated, which one was allowed to diminish of the detail wear value during it exploitation more than in 8 times.

Keywords: anodization, aluminium alloy, ozone-aerial mixture, oxide coating, microhardness, wearproofness

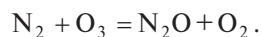
Введение

В условиях грамотной эксплуатации большинство единиц оборудования выходит из строя вследствие износа трущихся деталей. В результате техника простаивает, необходимы большие затраты на ремонт и изготовление запасных частей и на покупку новых дорогостоящих комплектующих. Повысить износостойкость можно в результате увеличения твердости контактирующих поверхностей.

Одним из активно применяемых промышленных способов формирования износостойких покрытий является толстослойное анодирование алюминия и его сплавов [1]. Его сущность заключается в электрохимическом наращивании оксида алюминия за счет поверхностного слоя металла, погруженного в электролит, основу которого составляют серная, шавелевая или сульфосалициловая кислоты. Основными технологическими параметрами являются электрический режим процесса, состав и температура электролита.

С целью интенсификации формирования оксидного покрытия в зону реакции вводят кислород, перекись водорода и другие окислители [2]. Перспективным в этом плане может оказаться применение озона.

Озон известен как сильный универсальный окислитель [3], редокс-потенциал которого (2,07 В) по величине уступает только фтору (2,87 В). Озон окисляет серебро, золото, платину, причем известно получение иона Ag^{3+} [4]. Озониды щелочных металлов KO_3 , NaO_3 являются сильнейшими окислителями, так как содержат большое количество кислорода в виде аниона O_3^- . Инертный молекулярный азот, присутствующий в воздухе, при 295 °С реагирует с выделением кислорода менее чем за 1 мин [2, 3]:



Отмеченная активность озона обусловлена появлением в ходе взаимодействия синглетного кислорода 1O_2 в электронно-возбужденном состоянии и других активных радикалов.

При этом использование озона при анодировании алюминия и его сплавов затруднено следующими обстоятельствами:

1. В воде при 20 °С растворяется 0,57...0,69 г/л озона, а в серной и соляной кислотах соответственно 0,27, 0,17 г/л; в щелочных растворах озон быстро разлагается (в большинстве органических растворителей растворимость озона в 6–8 раз лучше, чем в воде) [3].

2. При столкновении с поверхностью озон разлагается, что оценивается вероятностным коэффициентом разложения (деактивации, гибели). Величина коэффициента при 20 °С и концентрации озона $\sim 10^{15}$ молекул/см³ воздуха при общем давлении ~ 4000 Па (30 Торр) составляет для стекла и коррозионно-стойкой стали 10^{-9} , дюралюминия и стали 45 – 10^{-7} , для оксида алюминия с различной пористостью – 10^{-5} ... 10^{-6} [4].

3. При концентрации в газовой смеси выше 20 % озон может превращаться в кислород со взрывом (в жидком и твердом состояниях озон также взрывоопасен). Активировать реакцию разложения могут нагрев, ультрафиолетовое или инфракрасное излучение, органические примеси, катализаторы [3, 4].

Материалы и методы исследований

В работе исследовали влияние озона на процесс анодирования в водном растворе серной кислоты, используя установку, схема которой приведена на рис. 1. Эксперименты провели с образцами литейного алюминиевого сплава АК7ч размерами

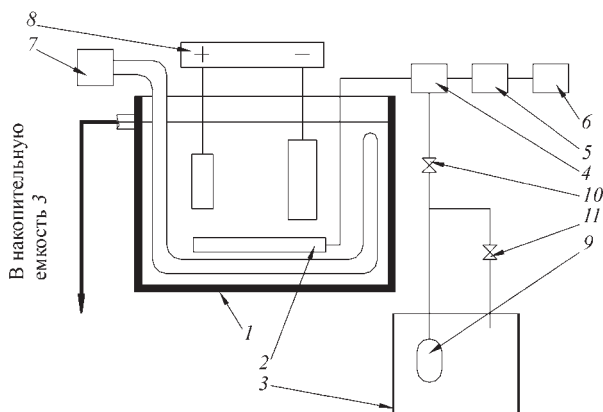


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для анодирования: 1 – ванна анодирования из стали 12Х18Н10Т; 2 – барботер; 3 – наполнительная емкость; 4 – ресивер; 5 – генератор озона; 6 – компрессор СО-45А; 7 – холодильный агрегат ВС 0,7-3; 8 – источник питания ВСМР-200-5Б; 9 – насос; 10, 11 – регулировочные краны

30×30×5 мм. Температуру поддерживали на уровне $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$, содержание озона в воздушной смеси – 1, 3 и 5 мг/л, концентрация серной кислоты – 2,5...20 % мас.

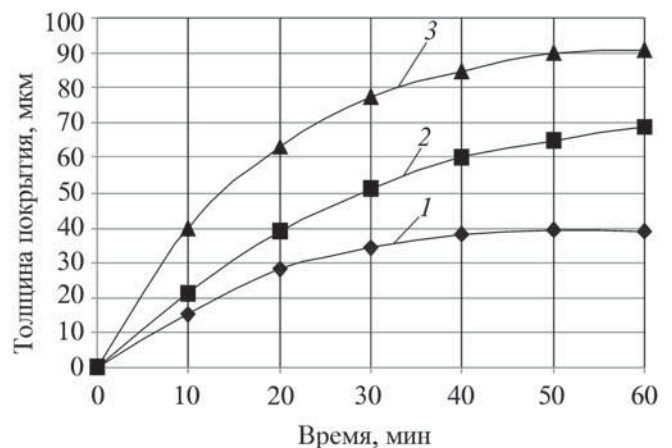
От известных технологий исследуемая отличается тем, что в окислительную зону подается раствор метастабильной озono-воздушной смеси, которая реакционно способна. При этом она находится под действием электрического поля.

Микротвердость HV оксидных покрытий измеряли на поперечных шлифах с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н, толщину определяли вихрековым контактным толщиномером ВТ10НЦ и металлографически на микроскопе МИМ-6, износостойкость – по уменьшению толщины покрытия при скольжении со смазкой контртела из стали ШХ9 со скоростью 1,5...2,0 м/с и нагрузке 49 Н. Рентгеноструктурные исследования выполнили на "ДРОН-3" в диапазоне углов $2\theta = 20...60^\circ$ в $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучении. Расшифровку рентгенограмм провели на основе данных американской картотеки ICPDS.

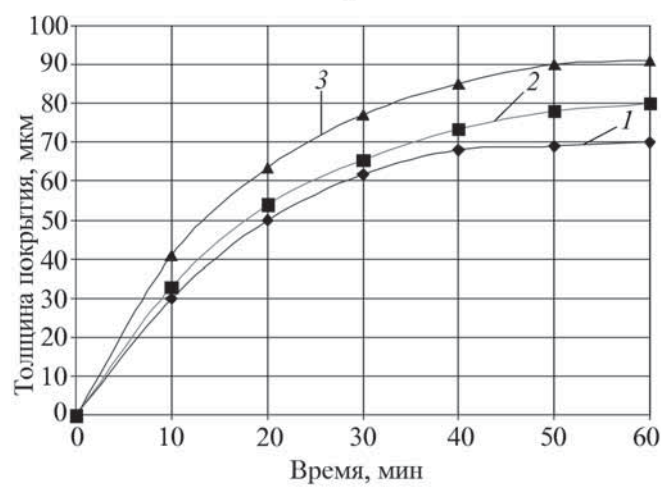
Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости увеличения толщины оксидного покрытия в процессе анодирования в режиме падающей мощности, позволяющем формировать пленки большой толщины.

Видно, что при жестком режиме анодирования (начальное напряжение 75 В) повышение концентрации озона в смеси с воздухом от 1 до 5 % увеличивает конечную толщину оксида алюминия на 30 %. Малое содержание озона стабилизирует рост покрытия к 40-й мин процесса, а при 5%-ном он продолжается до 50-й мин, т.е. окислительный потенциал обогащенной озонм смеси выше.



а)



б)

Рис. 2. Изменение толщины оксидного покрытия:

а – при содержании озона 5 мг/л в смеси с воздухом и начальном напряжении анодирования 25, 50, 75 В соответственно 1, 2, 3;

б – при начальном напряжении 75 В и содержании озона в смеси с воздухом 1, 3, 5 мг/л соответственно 1, 2, 3

Результаты определения величин микротвердости и износа оксидных покрытий, полученных при анодировании с начальным напряжением 75 В и различным содержанием озона в смеси с воздухом, приведены на рис. 3.

С увеличением концентрации озона микротвердость возрастает на 30 % от 5,2 до 6,8 ГПа, а величина износа снижается в 1,4–2,3 раза. Однако после 40...50 мин анодирования микротвердость начинает уменьшаться. По-видимому, начинает увеличиваться пористость покрытия из-за продолжительного взаимодействия с серной кислотой.

Повышение микротвердости покрытия с обогащением озонм озono-воздушной смеси обусловлено увеличением кристаллической составляющей в покрытии. Например, по данным рентгеноструктурного

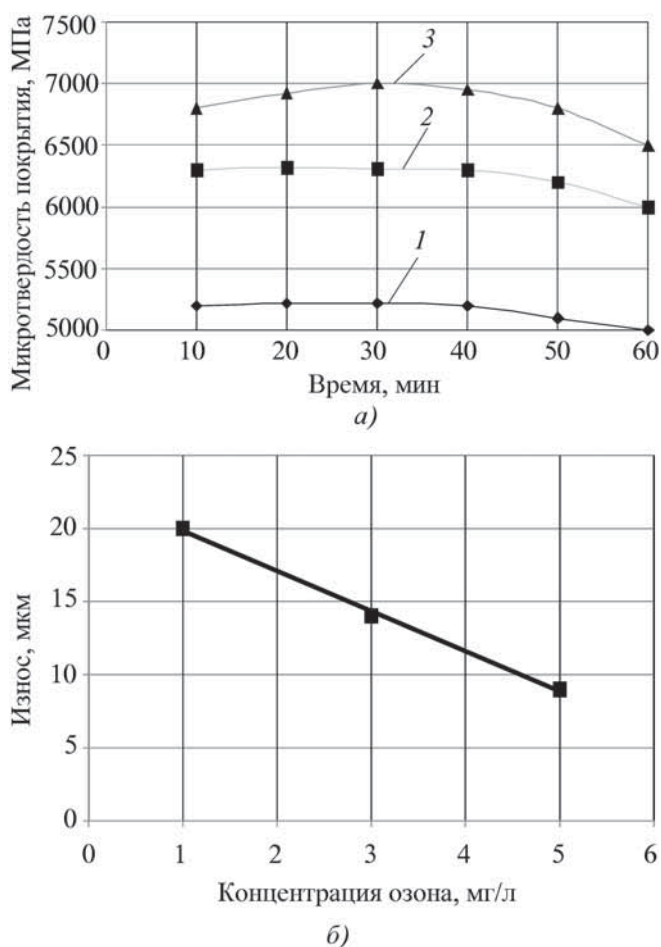
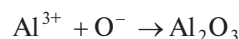
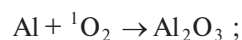
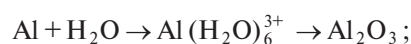
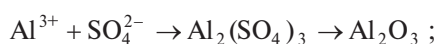


Рис. 3. Микротвердость (а) и износ (б) анодированных покрытий при начальном напряжении 75 В и содержании озона в смеси с воздухом 1, 3, 5 мг/л соответственно 1, 2, 3

анализа анодных осадков, полученных при начальном напряжении 75 В, интенсивность линии (400) γ - Al_2O_3 возросла более чем в два раза при изменении концентрации O_3 от 1 до 5 мг/л. При этом доля аморфной составляющей в покрытии уменьшилась, о чем свидетельствует сокращение на рентгенограмме в интервале углов $2\theta = 20...40^\circ$.

Известно [1], что окисление алюминия в водных электролитах происходит с участием различных ионов: O^- , O^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} . Однако исследований по оценке доли влияния указанных анионов на процесс формирования анодного покрытия не проводилось. Можно предположить, что применение озono-воздушной смеси для барботажа электролита повышает роль кислорода в какой-либо его форме (учитывая химическую активность озона) и снижает степень влияния других окислителей.

Таким образом, из возможных схем образования оксида алюминия в рассматриваемом процессе



более предпочтительными становятся три последние.

Практическое использование результатов исследования

На основе полученных данных разработана технология анодирования корпуса шестеренчатого насоса НШ-32 из сплава АК7ч. Толщина оксидного покрытия составила 30...40 мкм. После эксплуатационных испытаний в течение 2200 ч (3 мес. круглосуточно) величина износа составила 20...26 мкм, в то время как у серийных корпусов – 148...163 мкм после 1248...1560 ч работы. Таким образом, применение озono-воздушной смеси при анодировании алюминиевых сплавов позволяет получать оксидные покрытия с повышенной износостойкостью.

Выводы

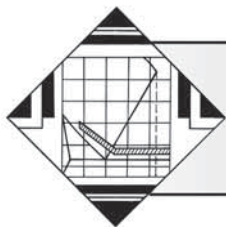
1. Установлено, что применение озono-воздушной смеси для барботажа электролита при анодировании сплава алюминия интенсифицирует процесс и увеличивает конечную толщину оксидного покрытия на 30 % (при повышении концентрации озона в смеси с воздухом от 1 до 5 мг/л).

2. С увеличением концентрации озона в смеси с воздухом от 1 до 5 мг/л микротвердость покрытия возрастает от 5,2 до 6,8 ГПа, а величина износа анодированных образцов снижается в 1,4–2,3 раза. Полученный результат обусловлен увеличением кристаллической составляющей в покрытии.

3. На основе полученных данных разработана технология анодирования корпуса шестеренчатого насоса НШ-32 из сплава АК7ч. Толщина оксидного покрытия составила 30...40 мкм, а величина износа корпуса составила 20...26 мкм после эксплуатационных испытаний в течение 2200 ч, в то время как у серийных деталей – 148...163 мкм после 1248...1560 ч эксплуатации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991. 380 с.
2. Пат. 1805694 РФ, МКИ С25D 11/00. Способ микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / С.В. Скифский, П.Е. Наук, Э.Л. Щербаков и др. // Бюл. № 12 от 30.03.93; заявл. 19.03.90 № 4816129.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во ИГУ, 1998. 480 с.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 208 с.



Применение низкого отпуска и многократной предварительной закалки для совершенствования структуры стали и формирования оптимальных механических характеристик

Представлены результаты исследования влияния температуры отпуска стали 30ХГСА на ее структуру и механические свойства. Исследованы следующие режимы термической обработки: традиционная закалка с низким и высоким отпусками; традиционная закалка с последующими трехкратными закалками с минимальными выдержками при температуре аустенизации и последующими традиционным и низким отпусками. Показано, что низкий отпуск обеспечивает более высокие механические характеристики стали по сравнению с традиционным. Выявлено, что предварительная закалка повышает эксплуатационные характеристики стали после ее термической обработки.

Ключевые слова: термическая обработка, низкотемпературный отпуск, 30ХГСА, многократная закалка, быстрая аустенизация, механические свойства, структура.

There are the results of research the chromansil drawing temperature to steel structure and mechanical characteristics. It was researched the following heat treatment conditions: traditional hardening, low-temperature and high-temperature tempering; traditional hardening, next triple hardening with lowest time delay at austenitizing temperature, traditional and low-temperature tempering. It is shown, the low-temperature tempering improve the mechanical characteristics versus traditional tempering. It is discovered, previous hardening improve the steel mechanical characteristic after heat treatment.

Keywords: heat treatment, low-temperature tempering, chromansil, multiple hardening, high-speed austenitizing, mechanical properties, structure.

Введение

Закалка является одним из традиционных широко распространенных эффективных методов повышения прочностных характеристик сталей. Кроме того, получаемая при закалке структура материала отличается большей стабильностью по сравнению со структурами, получаемыми в процессе интенсивной пластической деформации.

С позиции дислокационной теории, получаемые высокие показатели прочности при закалке обусловлены созданием высокой концентрации дефектов вследствие фазового наклепа. Но получаемая дефектная структура отличается значительной неравномерностью распределения дефектов, особенно на низких масштабных уровнях: мезо- и наноуровнях. В соответствии с положениями статистического металловедения распределение плотности дефектов на наноуровне после закалки носит вероятностный характер, описываемый нормальным законом, т.е. в локальных объемах материала формируется дефектная структура с плотностью дислокаций, превышающей критическую величину. Эти области фактически содержат несплошности, являющиеся зародышами будущих микротрещин, и обуславливают повышенную хрупкость материала [1].

Многократная закалка, особенно закалка с минимальной выдержкой при температуре аустенизации, позволяет дополнительно повысить плотность дефектной структуры, при определенных режимах измельчить зерно и в результате дополнительно повысить прочностные показатели стали [2]. Но получаемая после многократной закалки дислокационная структура, как и в случае традиционной закалки, характеризуется значительной неравномерностью и приводит к повышенной хрупкости.

Традиционно для повышения вязкости стали на завершающем этапе *термической обработки* (ТО) проводят операцию отпуска. Но во время классического отпуска (при температуре 520 °С) происходит полный распад остаточного аустенита и мартенсита в ферритно-цементитную смесь со значительным снижением внутренних напряжений, которая после охлаждения преобразуется в структуру сорбита или троостита [3]. С позиций дислокационной теории, традиционный отпуск приводит к формированию более однородной дислокационной структуры и снижению плотности дефектов, т.е. к многоуровневой релаксации внутренних напряжений, что обеспечивает повышение пластических

характеристик с одновременным снижением показателей прочности. Таким образом, традиционный отпуск не обеспечивает оптимального сочетания эксплуатационных характеристик стали.

Известны альтернативные технологии, позволяющие упорядочивать распределение дислокаций на нано- и мезоуровнях при сохранении высокой плотности дефектов и обеспечивающие высокие показатели прочности одновременно с повышенными показателями пластичности. Эти технологии используют эффекты фазовых превращений: аустенитного [2, 4] и бейнитного [1, 5]. Суть этих методов заключается в создании условий повышенной диффузионной подвижности элементов внутренней структуры материала и строго дозированном воздействии этих условий на сталь таким образом, чтобы упорядочить распределение дислокаций (за счет градиента концентрации дефектов эти процессы начинают протекать на первой стадии превращения), но не допустить снижения плотности дислокаций и фазовых изменений в структуре стали. Сложность применения этих технологий заключается в необходимости точного соблюдения температурно-временных условий фазового превращения, которое отличается высокой скоростью.

Альтернативным способом упорядочения дефектной структуры можно считать *низкий отпуск* (НО). Известно, что отпуск при температурах ниже 200 °С не вызывает значительного уменьшения твердости стали. Кроме того, процессы активного распада мартенсита начинают протекать при температурах выше 200 °С [3], т.е. отпуск при температурах ниже 200 °С не приводит к значительному изменению структуры стали, за исключением некоторого дораспада аустенита и перехода мартенсита закалки в мартенсит отпуска. В то же время в локальных нанообъемах с закритической степенью концентрации дислокаций, характеризующихся высокой внутренней энергией, сообщаемая дислокационным структурам дополнительная энергия, связанная с повышением температуры до 200 °С, будет способствовать преодолению ими потенциальных барьеров, т.е. повышать подвижность дефектов. Вследствие градиента концентрации повышенная диффузионная подвижность дефектов приведет к упорядочению дислокационной структуры, но лишь в локальных объемах с закритической степенью плотности дефектов.

Таким образом, НО является одним из методов упорядочения дефектной структуры на границе фазового превращения (на границе распада остаточного аустенита и мартенсита) и может рассматриваться в качестве инструмента оптимизации дефектной структуры, обеспечивающей оптимальные механические характеристики стали.

Цель работы — определение перспективности метода ТО с использованием операции в качестве инструмента формирования оптимальных свойств сплавов при исследовании влияния НО и многократной предварительной закалки на механические свойства и структуру стали 30ХГСА.

Методы проведения исследований

Исследования проводились на трубных образцах из стали 30ХГСА. Размеры образцов: внутренний диаметр — 8 мм, толщина стенки — 1 мм, длина — 15 мм.

Исследования были реализованы на образцах в состоянии поставки и на предварительно многократно закаленных образцах. Предварительная закалка использовалась для создания максимальной плотности дефектной структуры и измельчения зерна. Исследованные режимы ТО образцов в состоянии поставки были следующими: закалка — нагрев в расплаве солей NaCl+KCl до температуры 930 °С со средней скоростью 700 °С/с, выдержка 2 мин, закалка в соленой воде с температурой 6 °С; режимы отпуска — нагрев в камерной печи до температур 200 °С и 520 °С, выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе. Режимы ТО предварительно закаленных образцов: первая традиционная закалка — нагрев в расплаве солей NaCl+KCl до температуры 930 °С, выдержка 2 мин, закалка в соленой воде с температурой 6 °С; три последующие быстрые закалки — нагрев в расплаве солей NaCl+KCl до температуры 930 °С, выдержка 10 с (для исключения роста зерна [4]), закалка в соленой воде с температурой 6 °С; режимы отпуска — нагрев в камерной печи до температур 200 °С и 520 °С, выдержка 1 ч, охлаждение на воздухе.

После термической обработки образцы испытывали на сплющивание по ГОСТ 8695–75 до полного разрушения. Испытания проводили на машине "INSTRON 3382K7046". По диаграммам нагружения определяли следующие механические характеристики образца: нагрузку в момент образования трещины ($P_{тр}$), кН; нагрузку, соответствующую пределу текучести ($P_{0,2}$), кН; деформацию трубы (изменение внешнего диаметра) в момент появления трещины ($h_{тр}$), мм. Момент появления первой трещины определяли с использованием метода акустической эмиссии [6–7].

Кроме испытания на сплющивание в ходе исследований проводился микроструктурный анализ с использованием металлографического микроскопа "Planar MICRO200"; измерялась твердость образцов по методу Роквелла (HRC); микротвердость по ГОСТ 9450–76 с применением четырехгранной алмазной пирамиды на микротвердомере "Shimadzu HMV-2T". Степень плотности дефектной структуры косвенно оценивалась по упругой составляющей внутренней энергии (энергии Гиббса). Расчет энергии Гиббса производился по результатам измерения микротвердости HV 0,01/5, HV 0,025/5, HV 0,05/5, HV 0,1/5, HV 0,2/5 [8].

Результаты исследований и их обсуждение

Закалка, как традиционная, так и многократная, обеспечивает максимальные показатели твердости (рис. 1). При этом дополнительные предварительные быстрые закалки способствуют дополнительному повышению твердости благодаря измельчению мартенситного зерна (рис. 2). НО практически не изменяет твердость и микроструктуру стали, так как при температурах до 200 °С происходят лишь процессы выделения ϵ -карбида. Традиционный *высокий отпуск* (ВО) значительно снижает твердость и приводит к распаду остаточного аустенита и мартенсита с формированием сорбитной структуры (рис. 2). При этом значения твердости традиционно закаленных образцов и образцов после предварительной многократной закалки становятся одинаковыми (см. рис. 1), но размеры зерен стали сохраняются, т.е. полученная в результате многократной предварительной закалки мелкозернистая структура обеспечивает

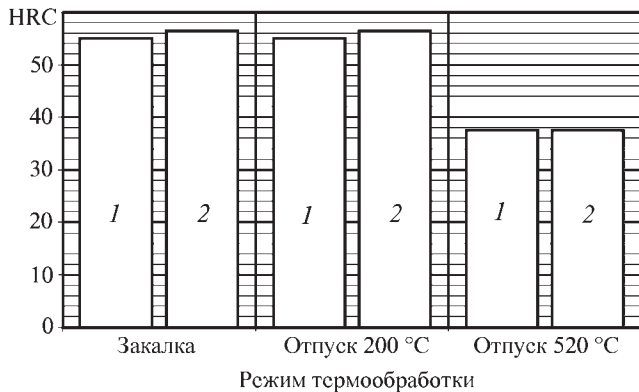


Рис. 1. Зависимость твердости стали 30ХГСА от режима термической обработки:

1 – традиционная термическая обработка; 2 – термическая обработка после предварительной трехкратной скоростной закалки

формирование более оптимальной сорбитной структуры высокотемпературного отпуска.

Внутренняя энергия стали после закалки максимальная (рис. 3, а) и падает с повышением температуры отпуска. При этом внутренняя энергия у предварительно закаленных образцов выше, чем у образцов, обработанных по тра-

диционной технологии, что свидетельствует о большей степени плотности дислокационной структуры предварительно закаленной стали. Указанная закономерность сохраняется и после низкого отпуска. После ВО внутренняя энергия предварительно закаленных образцов снижается относительно показателя традиционно закаленной стали. Это, очевидно, вызвано формированием более мелкозернистой структуры предварительно закаленной стали.

Пластичность стали (рис. 3, б) растет с повышением температуры отпуска. Пластичность предварительно закаленных образцов выше пластичности традиционно закаленных образцов, несмотря на более высокую степень концентрации дефектов. Указанная особенность сохраняется и после НО. Скорее всего, это явление связано с более мелкозернистой структурой. Традиционный ВО значительно повышает пластические характеристики стали.

Показатели прочности (рис. 3, в) и предела текучести (рис. 3, г) после закалки характеризуются низкими значениями. Это связано с повышенной хрупкостью стали и ее разрушением в области упругой деформации. Отпуск, как низкий, так и высокий, снижает хрупкость, в результате чего прочность после НО повышается. Важно, что рассматриваемые показатели предварительно закаленной стали выше характеристик традиционно закаленной стали. ВО снижает анализируемые показатели и практически уравнивает показатели, полученные при традиционных режимах термообработки с показателями, получаемыми на образцах с предварительной закалкой.

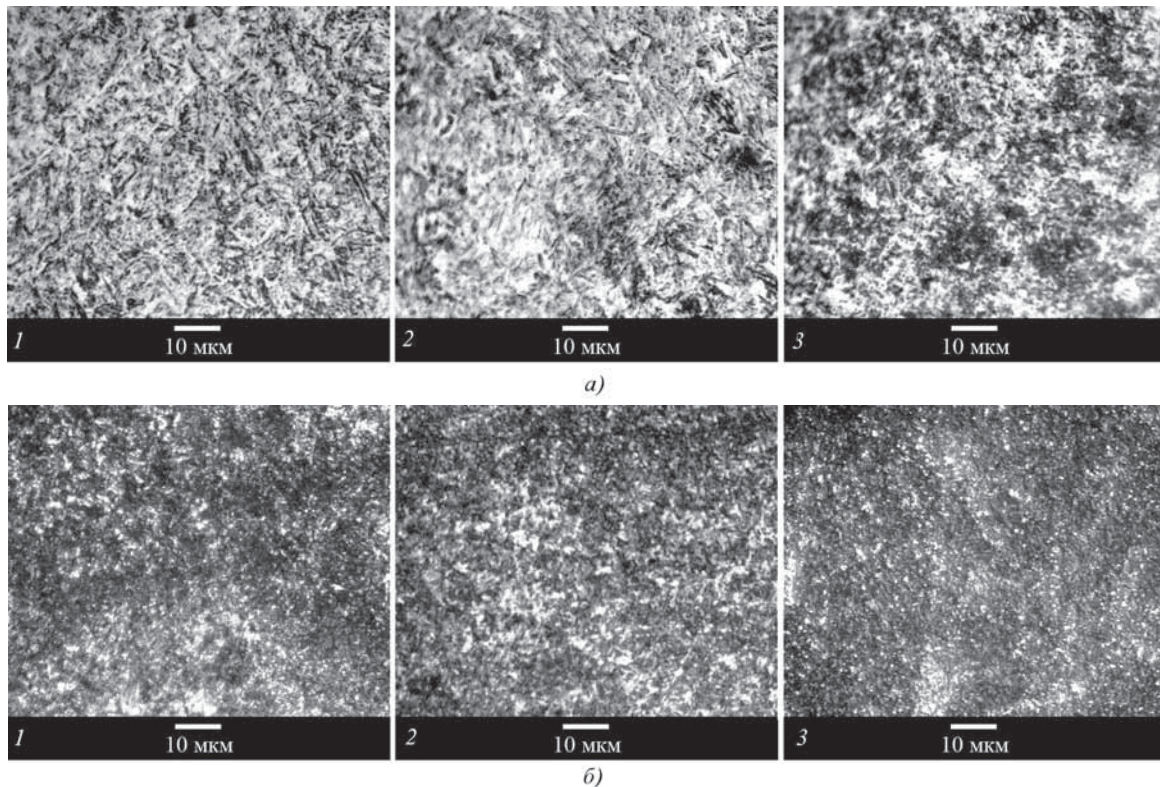


Рис. 2. Микроструктуры стали 30ХГСА без предварительной обработки (а) и предварительно многократно закаленные (б) после следующих операций термической обработки:

1 – непрерывная закалка; 2 – закалка с последующим низким отпуском (200 °С, 1 ч); 3 – закалка с последующим высоким отпуском (520 °С, 1 ч)

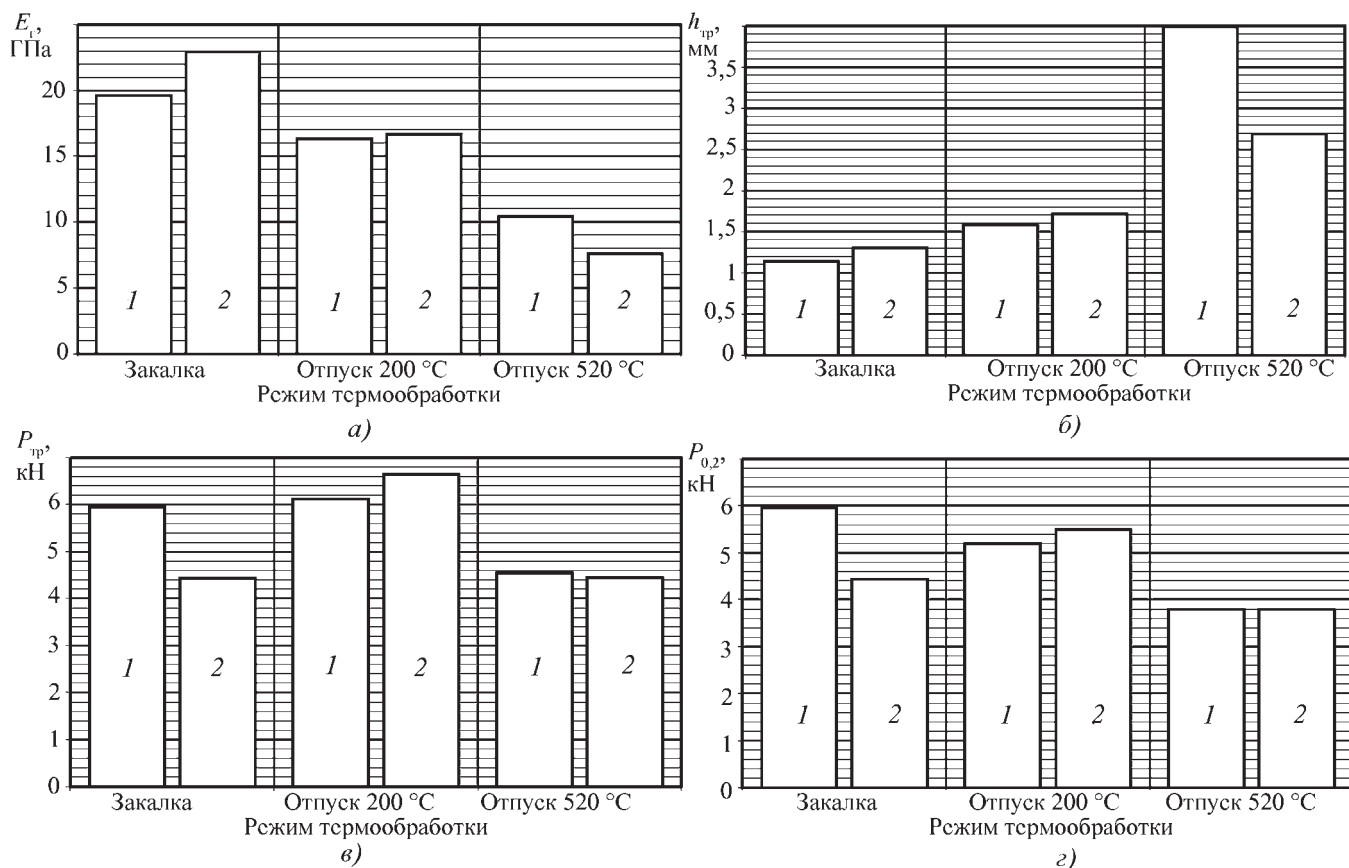


Рис. 3. Механические характеристики стали 30ХГСА после традиционной термической обработки (1) и термической обработки после предварительной трехкратной скоростной закалки (2): а – упругая составляющая энергии Гиббса; б – показатель пластичности; в – показатель прочности; г – показатель условного предела текучести

Выводы

1. Предварительная быстрая закалка дополнительно повышает плотность дислокационной структуры стали и измельчает зерно. Мелкое зерно и повышенные прочностные характеристики предварительно закаленной стали сохраняются как после НО, так и после традиционного.
2. Технология термической обработки с применением НО (200 °С, 1 ч) способствует упорядочению дислокационной структуры стали, исключая заkritические степени концентрации дефектов в локальных зонах, но сохраняя высокую степень плотности дислокаций, что приводит к снижению хрупкости разрушения и выражается в одновременном повышении как прочностных, так и пластических характеристик стали. Но при этом твердость и структура остаются практически без изменений.
3. Практический интерес вызывает режим термической обработки, включающий традиционную непрерывную закалку, последующие кратковременные быстрые закалки и НО, обеспечивающий оптимальное сочетание высокой твердости, прочности, предела текучести, мелкозернистой мартенситной структуры с достаточной вязкостью разрушения и пониженной внутренней энергией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Муравьев В.И., Фролов А.В., Злыгостев А.М. и др. Изотермическая закалка как инструмент наноформирования дефектной

структуры стали P18 для улучшения эксплуатационных характеристик режущего инструмента // *Металлообработка*. 2009. № 2. С. 50–57.

2. Муравьев В.И., Фролов А.В., Башков О.В. и др. Влияние аустенитного предпревращения на формирование дефектной наноструктуры и свойства стали 30ХГСА // *Металлургия машиностроения*. 2012. № 1. С. 32–36.

3. Гуляев А.П. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1986. 544 с.

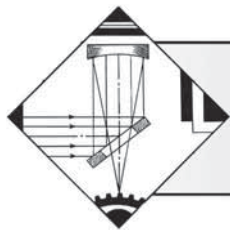
4. Муравьев В.И., Фролов А.В., Дмитриев Э.А. и др. Повышение эффективности технологий термической обработки сталей с использованием эффектов аустенитного предпревращения и метода акустической эмиссии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2011. № 4. С. 83–89.

5. Муравьев В.И., Фролов А.В., Дмитриев Э.А. и др. Определение эффективности использования фазовых предпревращений в технологических операциях изготовления конструкций из сталей и сплавов методом акустической эмиссии // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2011. № 3. С. 91–100.

6. Семашко Н.А., Муравьев В.И., Фролов А.В. и др. Акустическая эмиссия при решении некоторых вопросов авиационного производства // *Авиационная промышленность*. 2004. № 2. С. 85–89.

7. Фролов А.В. Исследование кинетики деформации и разрушения конструкционных материалов методом акустической эмиссии: дис. ... канд. техн. наук: Комсомольск-на-Амуре ГОУВПО "КНАГТУ". 2002. 119 с.

8. Ким В.А., Петров В.В., Бутин А.В. и др. Количественный структурно-энергетический анализ термической обработки конструкционной стали // *МиТОМ*. 2010. № 4. С. 24–26.



ОБРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

УДК 621.785

В.Н. Корнев, В.В. Барабаш, А.В. Семенов, И.С. Карасев, А.О. Волков
(Орловский государственный аграрный университет)
E-mail: korenev-vlad@list.ru

Анализ прочности сцепления порошковых покрытий при газопламенном напылении водородно-кислородным пламенем

Приведены оборудование, методики и результаты исследований прочности сцепления газопламенных покрытий с основой. Установлена и описана зависимость прочности сцепления от режимов напыления порошковыми материалами с применением водородно-кислородного пламени.

Ключевые слова: газопламенное напыление, водородно-кислородное пламя, покрытия, прочность сцепления, режимы напыления.

Listed equipment, methods and results of studies of flame coating bonding-strength to the substrate. Established and described by the dependence of bonding-strength of the modes of deposition of powder materials, the hydrogen-oxygen flame.

Keywords: flame spraying, hydrogen-oxygen flame, coatings, durability of coupling, modes spraying.

Введение

Выполненные рядом исследователей работы по изучению работоспособности деталей с покрытиями убедительно показали, что основной причиной их разрушения является плохая прочность сцепления покрытия и основы, что ограничивает применение изделий, упрочненных покрытиями.

Необходимо отметить, что исследования влияния структуры и свойств исходных материалов основы и покрытия на образование прочных адгезионных связей между ними проводят специальными методами.

Анализ, обоснование и выработка рекомендаций по использованию методов проведения испытаний механических свойств материалов, в том числе и композиционных, полученных методами газопламенного напыления покрытий, один из важных этапов исследования, который позволит не только объективно судить о механическом поведении деталей при эксплуатации, но и активно управлять ресурсом их работы, воздействуя на состав, структуру, свойства и технологический процесс получения покрытий.

Цель работы — исследование влияния режимов газопламенного напыления с применением водородно-кислородного пламени на прочность сцепления газопламенных покрытий с основой. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Обоснованно выбран метод оценки прочности сцепления газопламенных покрытий.

2. Разработана методика, выбраны материалы и оборудование для проведения исследований.

3. Оценена прочность сцепления методом сдвига при различных режимах варьируемых факторов.

Условно методы оценки прочности сцепления покрытия с основой можно разделить на качественные и количественные. Причем последние имеют определенное преимущество, так как дают абсолютные значения искомых параметров [1].

Следует обратить внимание на то, что отрыв покрытий, нормальных к поверхности изделия, в большинстве случаев не соответствует условиям работы деталей. Используя внешнюю силу, которая направлена тангенциально к поверхности контакта покрытия, можно нарушить адгезионную связь путем среза, сдвига или кручения.

Представляют интерес методы и устройства испытаний на сдвиг. Для осуществления сдвига необходимо сдвинуть покрытие с поверхности основы и преодолеть сцепление между ними. Величина прочности сцепления зависит от площади контакта покрытия и основы, а также их геометрии.

Методы проведения исследований

Для проведения исследований использовали высококачественную легированную конструкционную

сталь 15XГН2ТА ТУ 14-1-3324–82 (КамАЗ). Данная сталь применяется для изготовления промежуточного вала (14.1701105) коробки передач автомобиля КамАЗ.

Выбор твердосплавного порошка ПР-НХ17С3Р4 ТУ 14-1-3758–84 (НПО "Тулачермет") самофлюсующегося никель-хромового сплава на основе железа с содержанием кремния и бора (Ni – 73; Cr – 17; Si – 3,2...3,5; В – 3,8...4,2 % мас. соответственно) в качестве материала, напыляемого на поверхность стали 15XГН2ТА, обоснован необходимостью последующего оплавления по разрабатываемой технологии и воспроизведения наиболее близкой к исходной твердости поверхности. Фракция порошка 40...100 мкм.

Сушку порошка проводили в сушильном шкафу СНОЛ-3,5 при температуре 120...150 °С в течение 1...1,5 ч, просев – на вибросите 028М.

С целью увеличения прочности сцепления перед напылением поверхность цилиндрического образца подвергалась нарезанию "рваной" резьбы. Для подготовки поверхности использовали токарно-винторезный станок 1М63, резец Т15К6 ГОСТ 18879–86.

Технологический процесс подготовки поверхности изделия под напыление осуществляется следующим образом. Поверхность напыляемой детали предварительно обрабатывается на токарном станке, на которую затем наносится "рваная" резьба. Поскольку поверхности детали цементируются на глубину не менее $h = 0,8$ мм с твердостью 58...62 HRC, то режимы нарезания "рваной" резьбы следующие: глубина резьбы 0,3 мм; ширина резьбы 0,15 мм; угол 90°; смещение режущей кромки резца от центра вращения не менее 0,5 мм; частота вращения детали $n = 45$ мин⁻¹.

Чем меньше разрыв во времени между подготовкой детали к напылению и самим процессом нанесения покрытия, тем выше прочность сцепления нанесенного слоя с деталью. Для усиления эффекта и избегания окисления перерыв между операциями подготовки и напылением не должен превышать 3 ч. Непосредственно перед напылением деталь нагревается в печи СНОЛ-3,5 до температуры 200 °С.

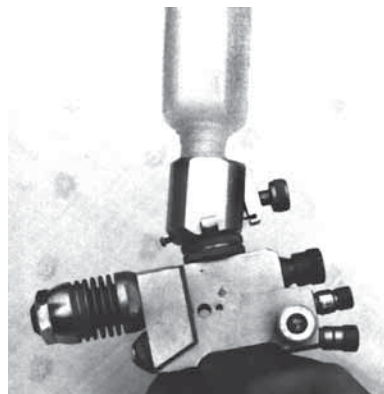


Рис. 1. Газопламенная горелка для порошкового напыления "Искра-1"

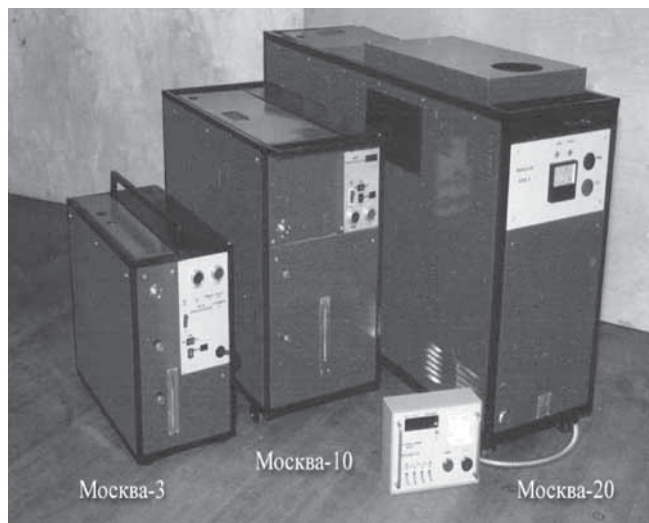


Рис. 2. Электролизно-водные аппараты "Москва"

Для нанесения покрытий использовали порошковую газопламенную горелку фирмы ТЕРМИКА "Искра-1" (рис. 1) с модифицированным сопловым наконечником горелки [2].

В качестве горючего газа использовалась водородно-кислородная смесь с органической добавкой пропан-бутана до 5 %. Транспортирующим газом являлась водородно-кислородная смесь. Для получения водорода использовался электролизно-водный аппарат "Москва-20" (рис. 2).

Водородно-кислородную смесь из аппарата подводят к кислородному штуцеру горелки, а к ацетиленовому штуцеру горелки подводят пропан-бутан. При работе горелкой вентилем "КИСЛОРОД" регулируют мощность пламени (изменяют расход водородно-кислородной смеси), а вентилем "АЦЕТИЛЕН" регулируют окислительные свойства пламени. Чисто водородно-кислородное пламя является окислительным, при добавлении в смесь углеродсодержащего газа (пропан-бутановая смесь) можно получать нейтральное или восстановительное пламя [2]. Исходя из анализа литературных источников, предварительных исследований и возможностей применяемого оборудования были приняты следующие режимы напыления:

кислород – давление 0,4...0,45 МПа, расход 20...23 л/мин;

ацетилен – давление 0,07...0,1 МПа, расход 10...15 л/мин;

водородно-кислородная смесь – давление 0,07...0,1 МПа, расход 16...24 л/мин;

пропан-бутан – давление 0,03 МПа, расход 0,8...1,2 л/мин;

дистанция напыления 170...200 мм;

угол атаки 90°, $n = 100$ мин⁻¹;

фракция порошка 60...70 мкм.

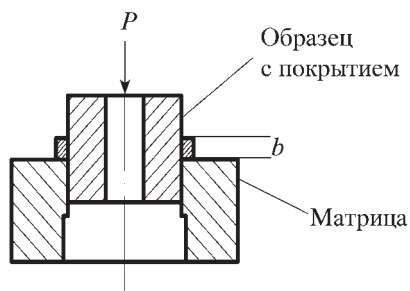


Рис. 3. Схема испытания покрытия на сдвиг

Наиболее прочное сцепление порошкового материала с основным металлом (деталью) достигается оплавлением порошка после нанесения его на поверхность детали. Оплавление нанесенных покрытий проводили горелкой "Искра-2", работающей на баллонном кислороде ГОСТ 5583–88 и смеси пропан-бутана. Участок, покрытый порошком, нагревают до полного расплавления всех зерен металла в напыленном слое, пока не получают блестящую поверхность.

Прочность сцепления при сдвиге оценивается напряжением сдвига:

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{F}{\pi b d}, \quad (1)$$

где F – сила сдвига, Н;

S – площадь контакта покрытия с основой, м^2 ;

d, b – диаметр образца и ширина покрытия, м, соответственно.

К одному из наиболее распространенных способов испытания на сдвиг относится продавливание образца с покрытием через матрицу согласно методике, предложенной в работах [3] (рис. 3).

На центральную часть поверхности цилиндрического образца (основного металла) напылялось исследуемое покрытие. Образец без покрытия входит по скользящей посадке в матрицу. Затем образец с покрытием устанавливают в матрицу таким образом, чтобы покрытие опиралось на торцевую поверхность матрицы [4].

После напыления образцы (рис. 4) охлаждали до комнатной

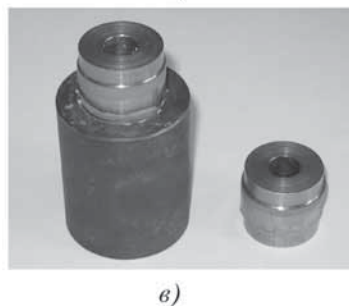
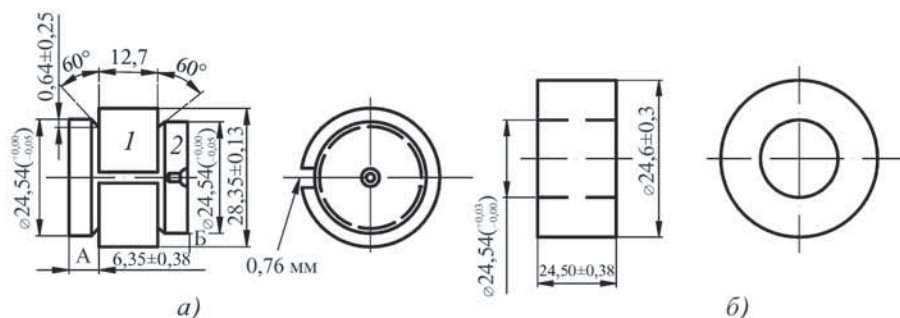


Рис. 4. Образец и матрица для испытания на прочность сцепления при сдвиге:

$a, б$ – эскизы: 1 – покрытие ($\varnothing 29,36$ мм после напыления, $\varnothing 28,35 \pm 0,13$ мм после чистовой обработки; вырез $0,76$ мм); 2 – основа; А, Б поверхности параллельные друг другу и перпендикулярные оси образца; $в$ – внешний вид

температуры и испытывали продавливанием на прессе типа ZD-10 производства Германии сквозь закаленное стальное кольцо (рис. 5).

В качестве математической модели, описывающей зависимость изменения прочности сцепления газопламенного покрытия с основой, выбрана статистическая регрессионная модель. Для получения адекватной модели был поставлен и проведен уровневый факторный эксперимент типа 2^3 , который ставился в локальной области времени. За выходной параметр Y принимали значение прочности сцепления σ , МПа. На основании проведенных опытов и литературных данных в качестве основных факторов, влияющих на прочность сцепления, были выбраны следующие:

X_1 – дистанция напыления L , мм;

X_2 – угол напыления α , °;

X_3 – фракция порошка d , мкм.

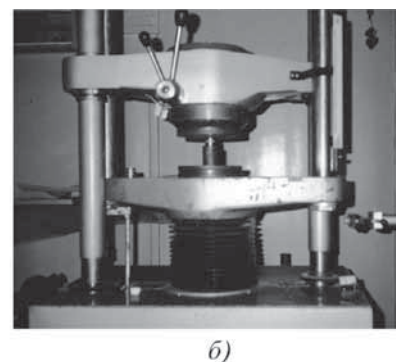
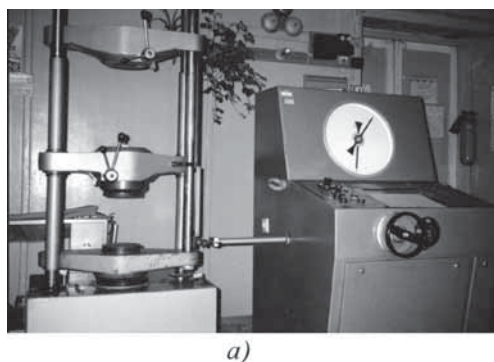


Рис. 5. Оборудование для определения прочности сцепления: a – общий вид; $б$ – пресс

Результаты исследований и их обсуждение

Проведенный анализ показал, что во всех ранее предлагаемых способах подготовки поверхности под газопламенное напыление добиться хороших результатов не удастся. Кроме механического соединения напыленного покрытия с основой возможны и другие виды соединения, например сплавление напыляемого материала с материалом основы, образующей химическое соединение.

Результаты испытания по определению прочности сцепления основного металла детали (сталь 15ХГН2ТА ГОСТ 4543–81) и напыляемого порошкового материала (ПР-НХ17СЗР4 ТУ 14-1-3758–84) приведены на рис. 6. В исследованиях определяли зависимость прочности сцепления при напылении водородно-кислородным пламенем от следующих факторов:

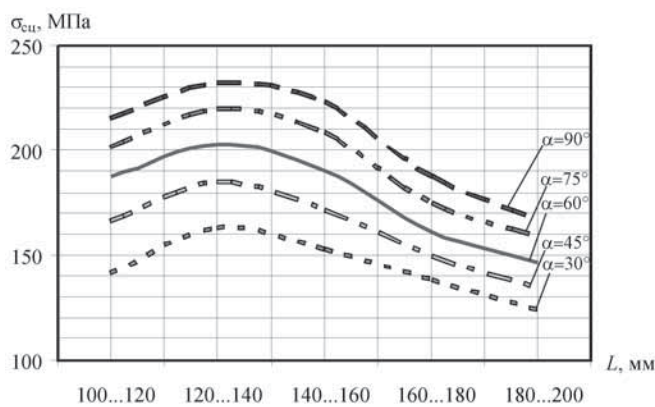
- дистанции напыления (L , мм);
- угла напыления (α , °);
- фракции порошка (d , мкм).

Внешний вид образцов, продавленных сквозь матрицу после испытания на сдвиг, приведен на рис. 7.

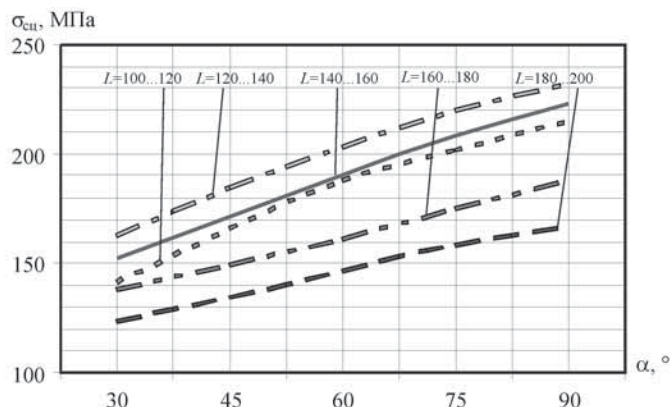
Одним из важных технологических параметров напыления является расстояние между изделием и распылителем. Анализ влияния дистанции напыле-

ния на прочность сцепления покрытий показал, с какими физическими явлениями это связано. На основании экспериментальных данных построена качественная диаграмма зависимости прочности сцепления покрытия $\sigma_{сц}$ от дистанции напыления L (см. рис. 6, а). Начало координат $L = 0$ отнесено к месту ввода порошка в распылитель, зона нагрева до начального плавления характеризуется эффективным нагревом порошка и доведением его до плавления. Протяженность этой зоны близка к длине ядра струи газопламенного распылителя. Высокая прочность сцепления в зоне нагрева до полного плавления объясняется существенным подогревом поверхности подложки струей нагретого газа. В случае приближения подложки к ядру струи процесс переходит в известный процесс наплавки порошка, протекающий с оплавлением обрабатываемой поверхности.

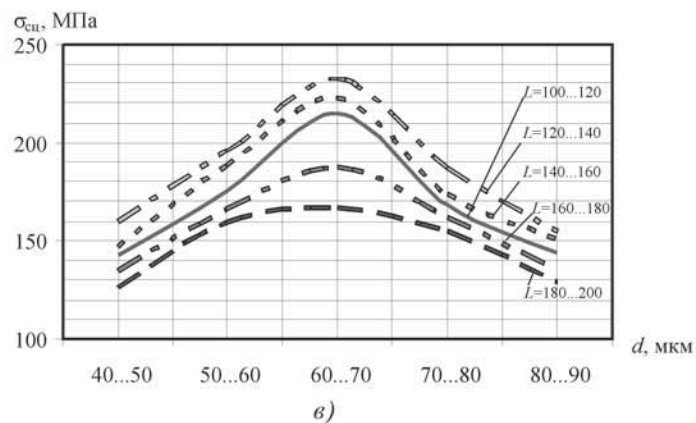
При увеличении дистанции в зоне движения частиц в расплавленном состоянии происходит постепенное падение прочности сцепления, связанное с остыванием напыляемых частиц. Однако было замечено, что прочность сцепления падает медленнее, чем температура частиц. По-видимому, по мере увеличения L покрытие в большей мере формируется из ранее перегретых частиц, которые сохраняют в центре



а)



б)



в)

Рис. 6. Влияние на прочность сцепления $\sigma_{сц}$:
 а – дистанции напыления L (фракция порошка $d = 60...70$ мкм); б – угла атаки α (фракция порошка $d = 60...70$ мкм); в – фракции порошка d (угол атаки $\alpha = 90^\circ$)



Рис. 7. Внешний вид образцов, продавленных сквозь матрицу после испытания на сдвиг

сферы жидкую фазу, затвердевшие частицы обычно отражаются от подложки и в образовании покрытия практически не участвуют. Поэтому с увеличением дистанции коэффициент использования материала падает.

Граница между зоной полного плавления и зоной движения частиц в расплавленном состоянии может меняться в широких пределах и зависит от свойств пламени, применяемого горючего газа струи расширяющегося (транспортирующего) газа.

При газопламенном напылении порошковых материалов с использованием водородно-кислородного пламени с органической добавкой пропан-бутана образуются оксиды кремния, хрома, бора, карбиды кремния и бора, что увеличивает микротвердость напыленных покрытий; структура покрытия из напыленного порошка ПР-НХ17С3Р4 после проплавления представляет собой твердый раствор никеля с хромом, в котором образовались сложные эвтектические структуры. Образование карбидов и боридов хрома в структуре является основной причиной высокой износостойкости покрытия.

Окончательное уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = -501,36 + 1,68 X_1 + 0,87 X_2 + 16,39 X_3 - 0,01 X_1^2 - 0,13 X_3^2. \quad (2)$$

Из уравнения регрессии следует, что на изменение прочности сцепления оказывает влияние независимое изменение количественных значений исследуемых факторов, а их совместные взаимодействия отсутствуют или малозначимы.

Исследуя функцию на точки перегиба методом поиска оптимального значения факторов с целевой функцией $Y = f(X_1, X_2, X_3) \rightarrow \max$, с использованием средств ЭТ Microsoft Excel, в рамках нашего диапазона получаем значение $Y = 207,620$ при $X_1 = 118,623$, $X_2 = 90$ и $X_3 = 64,762$.

Несвязанность X_1 и X_2 и связанность X_3 , говорят о том, что наибольшую прочность сцепления можно достичь при значениях дистанции напыления L

(X_1) = 118,6 мм, фракции порошка d (X_3) = 64,8 мкм и углом напыления $\alpha = 90^\circ$.

Выводы

1. В работе решена актуальная задача оптимизации режимов газопламенного напыления порошковых материалов с использованием водородно-кислородного пламени.

2. При газопламенном напылении порошковых материалов с использованием водородно-кислородного пламени с органической добавкой пропан-бутана образуются оксиды кремния, хрома, бора, карбиды кремния и бора, что увеличивает микротвердость напыленных покрытий; структура покрытия из напыленного порошка ПР-НХ17С3Р4 после проплавления представляет собой твердый раствор никеля с хромом, в котором образовались сложные эвтектические структуры. Образование карбидов и боридов хрома в структуре является основной причиной высокой износостойкости покрытия.

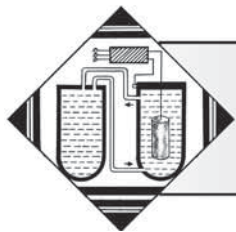
3. На изменение прочности сцепления оказывает влияние независимое изменение количественных значений исследуемых факторов, а их совместные взаимодействия отсутствуют и малозначимы, а наибольшую прочность сцепления $\sigma_{сц} = 230$ МПа можно достичь при значениях дистанции напыления $L = 115...120$ мм, фракции порошка $d = 60...70$ мкм и углом напыления $\alpha = (90 \pm 5)^\circ$.

4. Предлагаемая технология газопламенного напыления порошковых покрытий позволяет уменьшить загрязнения окружающей среды и вредных выбросов в атмосферу, получить в качестве продукта сгорания водяной пар за счет использования в качестве горючего и транспортирующего газов водородно-кислородную смесь.

5. Проведенные исследования позволяют разработать и предложить производству технологические рекомендации по применению режимов газопламенным напылением порошковых материалов с применением водородно-кислородного пламени.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шмелева М.Н. Контролер работ по металлопокрытиям. М.: Машиностроение, 1980. 176 с.
2. Пат. 2211096 РФ. МПК7 В05В 7/20. Способ газопламенного напыления порошковых покрытий и горелка для его осуществления / В.Н. Хромов, Э.П. Плетнев, Н.Г. Абашев, В.Г. Верцов, А.Я. Коровин, В.В. Верцов, В.В. Барабаш. № 2001125813/12; заявл. 20.09.2001; опубл. 27.08.2003. Бюл. № 24. 8 с.
3. Дорожкин Н.Н. Методические рекомендации по определению адгезионной прочности покрытий. Минск: Ураджай, 1985. 54 с.
4. Хасуи А., Моричаки О. Наплавка и напыление: пер. с яп. В.Н. Попов. Под ред. В.С. Степина, Н.Г. Шестеркина. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.



Методологические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента

Представлены результаты разработки методологических принципов создания функциональных покрытий на субстратах из инструментальных материалов при использовании процессов вакуумно-дугового осаждения. Приведены данные о механизмах управления свойствами покрытий, принципах формирования и технологиях их осаждения, эффективности режущих инструментов с покрытием. Результаты научных исследований, приведенных в статье, получены на основе многолетних изысканий Московского государственного технологического университета "СТАНКИН" и Ульяновского государственного технического университета (УлГТУ).

Ключевые слова: покрытия, режущий инструмент, нанопокрывтие, вакуумно-дуговое осаждение покрытий.

Results of development for methodological principles of functional coatings creation on substrates from the different cutting tool materials at use of vacuum-arc deposition processes are presented. Dates on control mechanisms by properties of coatings, principles of their formation and coatings technologies as well as an efficiency of coated edge cutting tools are presented. Results of the scientific researches brought in paper, are gained on the basis of long-term development of Moscow State University of Technology "STANKIN" and Ulyanovsk State Technical University (Ul STU).

Keywords: coating, cutting tool, nanocoating, metal vapor vacuum arc coating deposition.

Введение

В 70–80-х гг. XX в. были разработаны методология, оборудование, процессы и технологии синтеза покрытий различного состава и функционального назначения, что позволило освоить производство композиционных инструментальных материалов на основе системы "субстрат из инструментального материала – поверхностное покрытие". Инструменты из композитов, оптимально сочетающих поверхностные и объемные свойства, нашли самое широкое применение в металлообрабатывающих производствах и позволили решить гамму технологических задач по повышению производительности обработки, износостойкости и надежности инструмента, получению высоких качественно-точных характеристик обработанных деталей, расширению областей применения инструментов с ограниченной прочностью субстрата.

Несмотря на достигнутые успехи, режущие инструменты остаются наиболее слабым звеном технологических систем резания. В этой связи дальнейшее совершенствование композиционных инструментальных материалов, разработка научной методологии создания инновационных покрытий по составу, структуре, архи-

тектуре и свойствам, совершенствование процессов, оборудования и технологий их получения являются важными составляющими создаваемых высокоэффективных систем резания [1].

В работе представлена методология создания функциональных наноструктурированных покрытий на основе многослойной архитектуры при использовании модифицированных процессов вакуумно-дугового синтеза, рассмотрены принципы создания покрытий для режущего инструмента последнего поколения и их применение.

Методологические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента

Функции покрытия. Для создания высокоэффективных режущих инструментов с покрытием необходимо представление о функциональной роли покрытия на контактных площадках режущего инструмента. В связи с этим представление о роли покрытия на контактных площадках режущего инструмента и формулирование основных требований произведены исходя из концептуального подхода к покрытию как некоторой *промежуточной* тех-

нологической среде (ПТС) между инструментальным и обрабатываемым материалами, имеющей двойственную природу. С одной стороны, покрытие способно направленно улучшить такие важные свойства инструментального материала, как твердость, теплостойкость, износостойкость, физико-химическую пассивность по отношению к обрабатываемому материалу и т.д., с другой – покрытие способно направленно трансформировать контактные процессы и параметры резания, снижая термомеханические напряжения, определяющие интенсивность изнашивания инструмента [1, 2].

Анализ систематизированных требований к покрытию для режущего инструмента [3–5] позволяет отметить, что монослойные покрытия не удовлетворяют функциональным требованиям к покрытиям для режущего инструмента. При разработке композиционных инструментальных материалов предпочтение следует отдавать концепции многослойной архитектуры покрытия, что позволяет разрешить гамму противоречивых функций композиционного материала "субстрат–покрытие", связанных с необходимостью достижения достаточно прочной адгезии на границах "покрытие–инструментальный материал" при одновременном обеспечении максимальной физико-химической пассивности на границах "покрытие–обрабатываемый материал". При этом многослойное покрытие, как компонент композиционного инструментального материала, позволяет одновременно обеспечивать такие важные функции, как:

высокая сопротивляемость композита зарождению и развитию усталостных (хрупких) трещин и, соответственно, усталостному разрушению;

формирование надлежащих по уровню и знаку остаточных напряжений;

торможение или блокировка тепловых потоков от фрикционных источников тепла в инструмент и обрабатываемую поверхность, а также интердиффузия между инструментальным и обрабатываемым материалами и т.д. [1–5].

Теоретические предпосылки. На основе концепции двойственной природы покрытия как ПТС были систематизированы функциональные требования к покрытиям для режущего инструмента и обоснована концепция применения *многослойно-композиционных покрытий* (МКП) [1–3].

В соответствии с принятой концепцией архитектура МКП должна строиться на основе двух- или трехэлементной системы (рис. 1), включающей адгезионный подслоя 3, промежуточный слой 2 (для некоторых вариантов покрытий может быть исключен) и износостойкий слой 1.



Рис. 1. Схема трехэлементного МКП:

1 – износостойкий слой; 2 – промежуточный (барьерный) слой; 3 – адгезионный подслоя; 4 – субстрат (инструментальный материал); МКП – многослойно-композиционное покрытие

Адгезионный подслоя 3 должен иметь максимальную кристаллохимическую совместимость и обеспечивать прочную адгезию с материалом субстрата (адгезионные функции). Переходный слой 2 должен сглаживать различие кристаллохимических свойств слоев 1 и 3, и, кроме того, выполнять специальные функции. Например, слой 2 можно использовать для блокировки тепловых потоков от фрикционных источников тепла в субстрат и интердиффузию между инструментальным и обрабатываемым материалами (барьерные функции). Этот же слой может выполнять функцию сенсорного датчика, осуществляющего мониторинг теплового или механического воздействия на режущий инструмент непосредственно в процессе резания с целью диагностирования его состояния. Наиболее важную роль выполняет износостойкий слой 1, который должен иметь минимальную совместимость кристаллохимических свойств и повышенную твердость относительно обрабатываемого материала, а также обладать максимальной сопротивляемостью макро- и микроразрушению (изнашиванию) при термомеханических напряжениях, возникающих при резании. Каждый из слоев МКП может иметь многослойную структуру, что повышает его сопротивляемость хрупкому разрушению.

Разработку МКП для режущего инструмента обычно производят при использовании следующих концептуальных подходов:

на основе упрочняющих твердых растворов;
 при применении слоев, градуированных по типам связи;
 путем применения метастабильных систем с гомогенной металлоидной структурой;
 на основе наноструктурированных многофазных слоев;
 на основе супермногослойных структур со слоями наноразмерной толщины [1–12].

Одним из наиболее эффективных методов направленного формирования свойств покрытия для повышения работоспособности инструмента является упрочнение материала покрытия путем использования твердого раствора дополнительных (легирующих) элементов, применения наноструктурированной супермногослойной архитектуры. Для эффективного упрочнения покрытия путем твердоразтворного упрочнения необходимо использование элементов с неограниченной или высокой растворимостью.

Степень упрочнения твердого раствора для варианта полного растворения упрочняющего элемента можно оценить выражением [13]

$$\Delta \sigma = \sigma_a^{3/4} C, \quad (1)$$

где $\sigma_a = (1/a)(da/dC)$ – параметр линейной несовместимости, Па; a – период решетки, м; C – концентрация растворимых атомов, % мас. (или % ат.).

Обычно прочность материала оценивается уровнем предела текучести. Однако при анализе механизма упрочнения необходимо оценивать не только зависимость "предел текучести–микроструктура", но и зависимость "вязкость разрушения–микроструктура" [11,13]. В этой связи оценка результатов влияния структуры на работоспособность инструмента с покрытием следует оценивать исходя из сбалансированности величин предела текучести σ_T и коэффициента K_{1c} , характеризующего вязкость разрушения (трещиностойкость).

В соответствии с дислокационной теорией пластическая деформация и разрушение являются функцией следующих параметров [14, 15]:

$$\sigma_T, K_{1c} = f(\sigma_n, \sigma_d, \sigma_p, \sigma_\phi, \sigma_3), \quad (2)$$

где σ_n – напряжение Пайерсла–Набарро (напряжение трения кристаллической решетки); σ_d – упрочнение увеличением числа дефектов решетки (вакансий, дислокаций); σ_p – упрочнение растворенными атомами; σ_ϕ – упрочнение дисперсионными фазами, имеющимися или специально созданными в структуре покрытия; σ_3 – упрочнение микроструктурными барьерами на пути движения дислокаций в виде границ зерен, границ двух фаз, узких прослоек второй фазы.

Краткий анализ выражений (1) и (2) позволяет отметить следующее. Повышение напряжения трения решетки матрицы σ_n может привести к росту σ_T , однако одновременно резко снижается критическое напряже-

ние разрушения. Напряжение σ_n сильно зависит от типа связи и увеличивается с усилением доли ковалентности в межатомной связи. Торможение дислокаций рельефом Пайерсла более эффективно при снижении температуры, что необходимо учитывать при оценке влияния параметра σ_n на прочность покрытий. Покрытия, получаемые физическим осаждением при использовании вакуумно-дуговых процессов, имеют число дислокаций, близкое к критическому ($\sim 10^{16} \text{ м}^{-2}$), поэтому упрочнение σ_d , связанное с увеличением их числа, практически неосуществимо.

Упрочнение дисперсными фазами σ_ϕ также является перспективным механизмом повышения прочности износостойких покрытий [9, 10]. Однако он возможен только в системах, содержащих две и более фазы. Предел текучести дисперсно-упрочненных конденсатов с ГЦК структурой можно представить следующей зависимостью [9]:

$$\sigma_T = \sigma_m + \frac{\alpha G_m b_m}{d} f, \quad (3)$$

где σ_m , G_m , b_m – соответственно предел текучести, модуль сдвига и вектор Бюргера матрицы (инструментального материала); d , f – соответственно средний размер и объемная доля частиц второй фазы; $\alpha = 38..60$ – некоторый коэффициент, слабо зависящий от природы и формы дисперсных частиц.

Упрочнение растворенными атомами σ_p при формировании износостойких покрытий является основным механизмом изменения физико-механических свойств, так как покрытия конструируются на базе концентрированных твердых растворов или химических соединений. Изменяя состав твердого раствора, можно оптимизировать его физико-механические характеристики за счет изменения типа химической связи. Кроме того, примесные атомы сильно снижают подвижность дислокаций и повышают стабильность дислокационной структуры (т.е. замедляют протекание процессов возврата и рекристаллизации) и, следовательно, могут обеспечить стабильность структуры конденсата, т.е. предотвращать или замедлять процессы старения [16].

Модифицирование твердых растворов за счет легирования материала покрытия технологически осуществимо по двум механизмам:

– образование раствора замещения в подрешетке металлоида. Процесс осуществляется за счет направленного изменения состава газовой среды в камере и наличия остаточных газов в камере. В этом случае образовывается соединение по типу MeX_1X_2 ;

– образование раствора замещения в подрешетке металла. Процесс осуществляется за счет направленного "подпыления" (легирования) различных элементов. В этом случае образовывается соединение по типу $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{X}$. Возможно также протекание обоих механизмов одновременно с образованием сложных соединений.

Технологически возможно также одновременное протекание обоих механизмов с образованием сложных соединений.

В соединениях по первому типу введение второго металлоида меняет и число электронов на атом, усиливая ковалентную связь, и отклонение от стехиометрии. Внедрение в подрешетку металлоида X_1 другого металлоида X_2 приводит к искажениям кристаллической решетки из-за большей силы связи X_1-X_2 . Изменяя объем и жесткость связей, металлоид X_2 участвует в более сильном закреплении дислокаций на примесных атомах [17].

Твердорастворное упрочнение материала покрытия по второму механизму имеет значительно более широкие возможности. Все легирующие элементы в этом случае подразделяются на две большие группы: элементы, образующие соединения с неограниченной растворимостью, и элементы, образующие соединения с ограниченной растворимостью или не взаимодействующие между собой.

При легировании твердого раствора TiN к элементам первой группы относят Zr, Mo, Cr, V, Ta, Nb, Hf, которые, как и TiN, образуют нитриды с ГЦК-решеткой и обладают высокой твердостью и износостойкостью. В силу их взаимной неограниченной растворимости в TiN состав сложно-композиционного покрытия на его основе можно изменять в широких пределах, формируя необходимые свойства.

Среди нитридообразующих элементов второй группы выделяют Al, Fe, Si, В. Ограниченная взаимная растворимость нитридов, а также возможность формирования тройных соединений на основе этих элементов позволяют прогнозировать возможность действия механизма дисперсионного упрочнения в покрытии TiN, кроме механизма твердорастворного упрочнения. Элементы второй группы являются относительно дешевыми и распространенными материалами. Легирующий элемент Me_2 взаимодействует как с металлом, так и с металлоидом. При этом действие различных механизмов упрочнения в разной степени влияет на формирование свойств покрытия. Из многих воздействий легирующего элемента на металлоид наиболее явное – изменение термодинамической активности примеси X. Ближний порядок "замещение–внедрение" дает такой тип препятствий, как пары Me_2-X . В зависимости от поля смещений пара Me_2-X как препятствие может оказаться сильнее одиночного атома внедрения. Поэтому упрочнение материала покрытия легированием по второму механизму влияет на величину силы Пайерлса. Это проявляется в увеличении внутреннего трения и, следовательно, предела текучести растворов типа Me_1Me_2X , причем с повышением температуры это изменение проявляется более отчетливо.

Известно, что первопричиной разрушения материалов, имеющих стандартную структуру с размерами зерен свыше $d > 1$ мкм, является формирование трещин, возникающих вследствие концентрации дислокаций у различных дефектов [13]. В наноструктурированных ма-

териалах с размерами зерен $d < 80...100$ нм преобладающей причиной разрушения являются процессы на межзеренных границах, что связано с меньшим или сравнимым количеством атомов в зернах по сравнению с их количеством на их границах [3, 10, 18, 19].

Упрочненные межзеренные границы трансформируют взаимодействие между зернами, так как тормозятся движение и генерация дислокаций, а также движение трещин. Дислокации в наноразмерных зернах практически не возникают из-за полного торможения на границах зерен, а сами границы начинают выполнять решающую роль в деформировании и разрушении материала. Появляется возможность формирования уникальных свойств у нанокристаллических материалов, а при размерах зерен с $d < 5...10$ нм можно прогнозировать создание субатомных нанокристаллических структур и соответствующих направленных изменений свойств материалов [18, 19].

Особые свойства наноструктурированных покрытий можно уяснить, используя зависимость Холла–Петча, которая устанавливает связь между пределом текучести σ_T и размером зерна d :

$$\sigma_T = \sigma_m + k / (d)^{1/2}, \quad (4)$$

где k – коэффициент.

Зависимость (4), сформулированная экспериментально, следует также из дислокационной теории ползучести. Границы зерен являются стопором для дислокаций. Из зависимости (4) следует, что прочность материалов растет с уменьшением размера зерен, а при уменьшении их размера от 1 мм до 100 нм твердость возрастает в 100 раз. С другой стороны, при уменьшении размера зерен d растет скорость зернограницной ползучести [20]:

$$d\varepsilon / dt = (\sigma / d^3) Q_{Coble} \exp(-Q_{Coble} / t), \quad (5)$$

где $d\varepsilon / dt$ – скорость деформации; σ – приложенное напряжение; Q_{Coble} – энергия активации зернограницной ползучести; t – температура.

В соответствии с (4), (5) при очень малых размерах зерен материал становится пластичным. Это накладывает определенные ограничения на уменьшение размера зерен с целью достижения максимальной твердости. Согласно положениям работы [20], граничная ползучесть начинает преобладать над дислокационной ползучестью при размерах зерен меньше 10...15 нм, а это означает, что увеличение твердости материала возможно при предельном уменьшении размеров зерна до этих величин. Таким образом, использование материалов с нанозерновой структурой в качестве покрытий для режущего инструмента можно уверенно прогнозировать сбалансированное сочетание высокой твердости, гарантирующее повышенную износостойкость покрытия в сочетании с достаточной высокой вязкостью разрушения и сопротивляемостью усталостному разрушению. При этом следует учитывать,

что для покрытий из соединений тугоплавких металлов с высокой твердостью и достаточно большой хрупкостью одни и те же механизмы могут привести как к повышению вязкости и прочности (материалы с плотноупакованными кубическими решетками), так и ее снижению (материалы с гексагональными решетками).

Упрочнение микроструктурными барьерами может реализовываться при создании нанослоистых материалов. Этому способствуют протекающие при нанесении покрытия процессы испарения (распыления) и конденсации, которые открывают практически неограниченные возможности в конструировании наноструктурированных покрытий, особенно при ассистировании (бомбардировке) осаждаемого на субстрат конденсата высокоэнергетическими металлическими или газовыми ионами [21]. Варьируя толщиной чередующихся нанослоев, можно в широких пределах регулировать механические свойства таких материалов. Нанослоистость структуры покрытий можно обеспечить также при варьировании скорости планетарного перемещения режущего инструмента и периодического прохождения субстрата относительно испарителей в вакуумной камере установки для нанесения покрытий с дуговыми или магнетронными источниками плазмы.

В этой связи наиболее перспективным направлением повышения свойств композиции "покрытие—субстрат" является создание в структуре материала дисперсионных упрочняющих фаз (параметр σ_f) и условий формирования зерен нанодисперсного размера в многофазной структуре материала покрытия (параметр σ_s) (см. (2)).

Таким образом, при использовании наноструктурированных покрытий для режущего инструмента можно уверенно прогнозировать сбалансированное сочетание высокой твердости, гарантирующее повышенную износостойкость покрытия в сочетании с достаточной высокой трещиностойкостью и сопротивляемостью усталостному разрушению.

К методике формирования наноструктурированных МКП

Выбор состава наружного слоя МКП. Оценку состава наружного слоя МКП производили исходя из принятого допущения, что основным механизмом изнашивания режущего инструмента является адгезионно-усталостный износ, а его минимизация достигается при минимуме приемлемой массы инструментального материала $Ma \rightarrow \min$:

$$Ma = K_a \rho F_a (J \sigma_a / \sigma_p), \quad (6)$$

где K_a — коэффициент адгезии (объемный); ρ — плотность инструментального материала; F_a — номинальная площадь контакта; J — интенсивность схватывания; σ_a — прочность связей в узлах схватывания; σ_p — сопротивляемость инструментального материала разрушению.

Интенсивность схватывания можно определить зависимостью

$$J = (N_T + N_M) F_a, \quad (7)$$

где N_T, N_M — число активных центров на единицу площади контакта, соответственно при термическом и механическом активировании.

Величины N_T, N_M устанавливаются зависимостями

$$N_T = \nu T e^{-Q_i/K\theta}; \quad (8)$$

$$N_M = \rho_1 S b, \quad (9)$$

где ν — частота собственных валентных колебаний атомов; T — время; Q_i — энергия термической активации; K — постоянная Больцмана; θ — абсолютная температура; ρ_1 — плотность дислокаций; S — средняя длина пробега дислокации; b — вектор Бюргерса.

Скорость движения дислокаций определяется выражением

$$v_d = S \tau^n, \quad (10)$$

где τ — напряжение; n — показатель степени, зависящий от твердости материала.

Зависимости (5)–(9) позволяют оценить факторы, оказывающие наибольшее влияние на изнашивание инструмента и прогнозировать направления совершенствования МКП для режущего инструмента. В частности, интенсивность изнашивания инструмента с МКП будет возрастать при увеличении температуры (до момента начала интенсивного окисления и разупрочнения "мостиков адгезии") и частоты собственных колебаний валентных атомов, которая коррелирует со *статистическим весом атомов наиболее стабильных электронных конфигураций* (СВАСК); росте подвижности дислокаций v_d , которая обратно пропорциональна твердости инструментального материала (покрытия).

Термическую составляющую схватывания можно оценить по температуре плавления вещества (соединения):

$$N_T = C_t t^{\theta/\theta_{пл}}, \quad (11)$$

где C_t — постоянная; θ — абсолютная температура; $\theta_{пл}$ — температура плавления вещества.

При оптимальном составе наружного слоя I (см. рис. 1) МКП достигается соблюдение условия $Ma \rightarrow \min$.

Анализ зависимостей (6)–(11) позволяет установить, что при выборе материала износостойкого слоя МКП предпочтение следует отдавать твердым тугоплавким соединениям, содержащим максимальное количество СВАСК типа sp^3 (материалы с преимущественно металлическими связями), s^2p^6 (материалы со смешанными типами связей) и d^5 (материалы с ковалентными и ионными связями).

Для качественной оценки составов всех слоев МКП можно использовать систематизацию тугоплавких со-

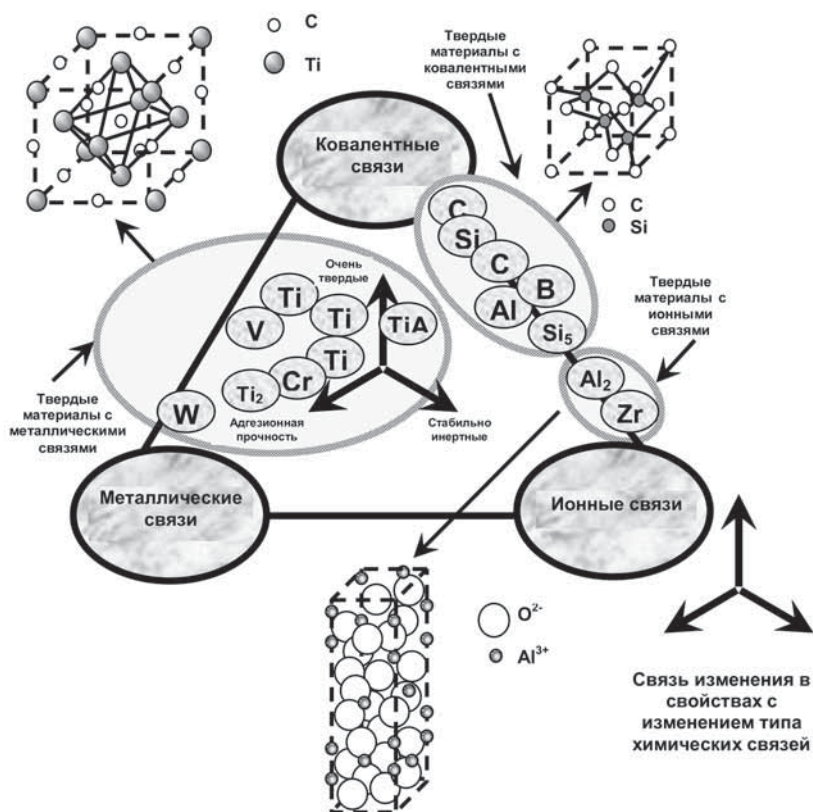


Рис. 2. Систематизация тугоплавких соединений, наиболее пригодных для использования в качестве слоев МКП для режущего инструмента по типам связей, кристаллохимическому строению и свойствам

единений по видам кристаллохимических связей, принципиально пригодных для использования в МКП (рис. 2) [2, 3, 19].

Рекомендации по выбору составов элементов МКП, полученных при использовании разработанных положе-

ний и систематизации соединений, наиболее пригодных для формирования слоев МКП, представлены в табл. 1.

Реализацию методологических положений по формированию МКП производили применительно к нескольким типам режущего инструмента – резцам и торцовым фрезам с механическим креплением сменных многогранных пластин (СМП), цельнотвердосплавным и быстрорежущим сверлам и концевым фрезам.

Для нанесения покрытий использовали вакуумно-дуговые установки как без фильтрации паро-ионного потока, так и оснащенные устройствами для фильтрации (процесс фильтруемого вакуумно-дугового осаждения (ФВДО)).

Микрорентгеноструктурные исследования, состав и морфологию поверхности слоев МКП выполняли при использовании электронно-сканирующих микроскопов "JSM 4510" фирмы JEOL и "DSM 950" фирмы ZEISS. Макроскопические свойства МКП, такие как толщина, твердость, коэффициент трения, прочность адгезии между покрытием и субстратом, определяли стандартными методами. В частности, измерение толщины МКП проводили с помощью калотеста и методом обратного β -излучения на приборе "Fisherscope MMS" компании Helmut Fisher GmbH (ФРГ). При оценке микротвердости покрытий (толщина покрытий 2...5 мкм) использовали нанотестер "А-600" фирмы Micro Materials Ltd (Великобритания), который позволяет измерять микротвердость с локальностью до 100 нм.

Эффективность МКП сравнивали с соответствующими характеристиками инструмента, имеющего стан-

Таблица 1

Рекомендации по выбору предпочтительных составов элементов МКП и некоторые требования к ним

Износостойкий слой 1	Адгезионный подслои 3	Промежуточный слой 2
Рекомендуемые составы		
Карбиды, нитриды, карбонитриды, бориды $CrN > CrC > CrB > VN > ZrN > ZrC > ZrB > TiN > TiC > TiB_2 > ZrB > HfB_2$ Металлические композиции $(Ti, Zr) > (Ti, Cr) > (Ti, Al) > (Zr, Nb) > (Zr, C) > (Zr, Al) > (Ti, B) > (TiSi) > (Ti, Nb, Cr) > (Ti, Cr, Al) > (Ti, Nb, Cr)N > (Ti, Cr, Al, Si) > (Ti, Zr, Al, Si)$	Металлические подслои $Zr > Cr > V > Ti$; Металлические композиции $(Ti, Zr) > (Zr, Cr) > (Ti, Cr) > (Ti, V)$ Соединения $ZrN > (Ti, Cr)N > TiN > (Ti, V)N$	$\beta-C > MoS_2 > (Mo, Ti)S_x > Me_x(JO_3)_y > AlN > Al_2O_3 > Si_3N_4$ $(Ti, Al)N > AlN-CrN$

Окончание табл. 1

Износостойкий слой 1	Адгезионный подслоя 3	Промежуточный слой 2
Необходимые требования		
1. $\Delta G_T^0 > 0$ для пары слой 1–ОМ; 2. $Ma \rightarrow \min$; 3. Максимально допустимые значения: HV, σ_B, K_{Ic}	1. $\Delta G_T^0 < 0$ для пары слой 3–ИМ (субстрат) 2. $\Delta G_T^0 < 0$ для пары слой 3– слой 2 3. Необходимость соблюдения правила Юм–Розери для пар: слой 3 – ИМ, слой 2 – слой 3	1. $\Delta G_T^0 < 0$ для пары слой 2 – слой 1 2. $\Delta G_T^0 < 0$ для пары слой 2 – слой 3 3. Необходимость правила Юм–Розери для пар: слой 2 – слой 1, слой 2 – слой 3
<p>Обозначение: ΔG_T^0 – изобарный потенциал реакции при температуре эксплуатации режущего инструмента.</p> <p>Примечание. Юм–Розери – правило растворимости двух элементов друг в друге (разница в их атомных диаметрах не должна превышать 15 %); $TiB_2 > HfB_2 > TiC > \dots$ – предпочтительный ряд соединений для различных элементов МКП (по мере возрастания).</p>		

дартные покрытия. Исследования проводили при сухом резании, точении, сверлении, фрезеровании сталей и труднообрабатываемых материалов с использованием стандартного станочного оборудования.

Исследование влияния условий осаждения на свойства покрытий и режущие свойства инструмента

Влияние параметров процесса вакуумно-дугового осаждения. Анализ результатов исследований влияния основных параметров процесса ФВДО (тока дуги I , например при испарении Ti, давления азота p и напряжения смещения U при осаждении покрытия) при формировании МКП, осаждаемых на субстраты в виде СМП из различных твердых сплавов (Т14К8, Т5К10, ВК6, ВК10-ХОМ, ВРК15, ВРК13), на такие важнейшие свойства МКП (на примере осаждения системы Ti–TiN–(Ti, Al)N), как состав, структура и характеристики (толщина, микротвердость, адгезия по отношению к субстрату, трещиностойкость) позволили установить следующее.

Параметры ФВДО (I, p, U) оказывают влияние на соотношение Ti/Al в износостойком слое (Ti, Al)N МКП, его структуру и основные характеристики. Например, при увеличении напряжения смещения U от 140 до 250 В изменение микротвердости слоя (Ti, Al)N имеет экстремальный характер, в то время как его толщина уменьшается, а прочность адгезии со слоем TiN возрастает. При изменении тока дуги I_{Ti} от 40 до 80 А происходит рост толщины МКП (от 2 до 3,5 мкм) и трещиностойкости K_{Ic} (от 6,5 до 9,0 МПа·м^{1/2}) при снижении микротвердости (от 24,0 до 19,0 ГПа). Происходит также увеличение массовой доли Ti в покрытии от 21,3 до 38,3 % при соответствующем уменьшении массовой доли Al от 44,7 до 33,0 % [2, 3, 21].

Результаты исследований структуры, параметров, морфологии и состава слоев на примере МКП

системы Ti–TiN–TiAlN, полученной при использовании ФВДО, представленные в табл. 2 и на рис. 3, позволяют отметить следующее.

Износостойкий слой (Ti, Al)N МКП имеет нанослоистую структуру с толщиной субслоев 15...25 нм. Среднее значение соотношения Ti и Al в слое (Ti, Al)N составило 2,6. Слой имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно к плоскости промежуточного слоя TiN, который также имеет нанослоистую структуру с толщиной субслоев порядка 25 нм. Результаты металлографических исследований позволяют классифицировать МКП Ti–TiN–TiAlN как наноструктурированное.

Таблица 2

Архитектура и параметры МКП на основе системы Ti–TiN–TiAlN

Архитектура элементов МКП Ti–TiN–(Ti, Al)N	Толщина, мкм	Микротвердость*, ГПа	Прочность адгезии, $P_{крит}$, Н
Адгезионный подслоя Ti (монослойный)	$h_a = 0,1$	–	–
Износостойкий слой TiAlN (многослойный); 50 % Ti–50 % Al	$h_n = 2,0$ $h_c = 25 \cdot 10^{-3}$	32,0	120
Промежуточный слой TiN (многослойный)	$h_n = 1,8$ $h_c = 15 \cdot 10^{-3}$	–	–
* Значение микротвердости получено на наноиндентометре с поверхности образца.			
Обозначения: h_a – толщина адгезионного подслоя; h_n, h_n – толщина износостойкого и промежуточного слоев; h_c – толщина субслоев износостойкого и промежуточных слоев; $P_{крит}$ – критическое значение усилия, прилагаемое скрайбирующему (царапающему) индентору, при котором происходит разрушение покрытия вдоль царапины.			

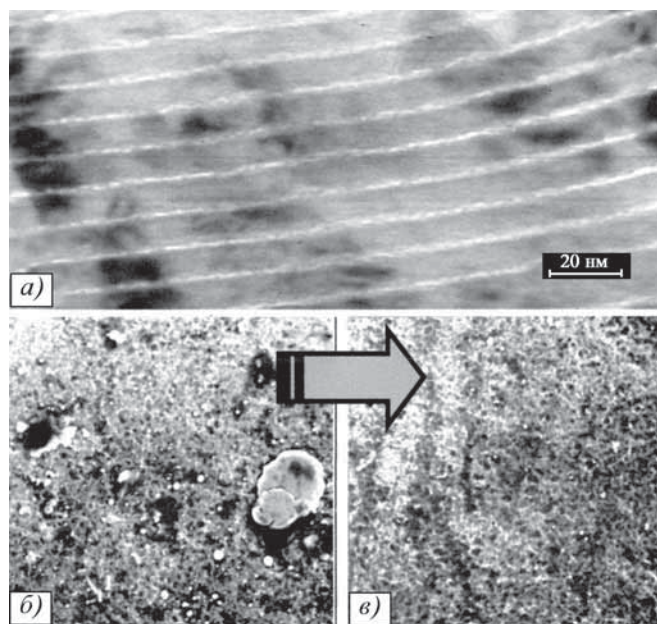


Рис. 3. Структура МКП (а, $\times 100\ 000$) и морфология его поверхности, полученная при использовании стандартного процесса КИБ–MeVVA: (б – $Ti_{0,25}Al_{0,22}N_{0,53}$, $\times 3000$) и ФВДО (в – $Ti_{0,22}Al_{0,22}N_{0,56}$, $\times 3000$)

Исследования морфологии поверхности износостойкого слоя (Ti, Al)N, полученного при использовании стандартной (рис. 3, б) и разработанной ФВДО (рис. 3, в) технологий, наглядно демонстрируют существенное улучшение качества поверхностного слоя при практически полном отсутствии микрокапель на поверхности МКП.

Влияние температуры осаждения покрытия. Важную роль в формировании свойств износостойкого покрытия играет температура осаждения. Влияние температуры осаждения конденсата на дефектность покрытия может осуществляться по следующим механизмам [5]:

- путем воздействия атомов остаточных газов;
- за счет упрочнения вакансиями;
- при измельчении субструктуры конденсата и повышении плотности дислокаций.

При снижении температуры конденсации можно с высокой вероятностью прогнозировать увеличение де-

фектности покрытия и, следовательно, изменение его физико-механических свойств (повышение твердости и износостойкости материала покрытия и т.д.).

Анализ механизмов создания высокопрочного состояния материала износостойкого покрытия позволил разработать и реализовать методологию направленного управления параметрами структуры, физико-механическими свойствами покрытий и работоспособностью режущего инструмента за счет изменения температурного режима легирования материала покрытия и изменения состава газовой среды при конденсации покрытия [5]. На основе предложенной методологии разработаны инновационные технологические процессы формирования износостойких покрытий.

Для повышения достоверности результатов исследований рассмотрим процессы формирования покрытия при различных температурных режимах применительно к формированию однослойных покрытий на основе TiN и TiCN.

Результаты исследований температуры осаждения конденсата на структуру и свойства покрытий на твердосплавные субстраты показаны в табл. 3.

Анализ полученных данных позволяет отметить следующее.

Уменьшение температуры конденсации t_k ведет к увеличению периода кристаллической решетки a , повышению ширины рентгеновской линии β_{111} и микроискажению кристаллической решетки $\Delta a/a$, что свидетельствует о повышении степени дефектности материала покрытия. Указанное вызывает рост остаточных напряжений сжатия σ_o , повышает микротвердость H_{μ} и снижает прочность адгезии между покрытием и субстратом (коэффициент отслоения K_o). В этой связи для повышения эффективности использования высокотвердых покрытий, полученных при низких температурах осаждения, необходимо повышение прочности адгезионной связи в системе "покрытие–субстрат".

Для реализации установленного положения формирование покрытия целесообразно проводить в два этапа:

- на первом этапе необходимо формирование адгезионного слоя МКП (слой 3, см. рис. 1) при повышенной температуре;
- на втором этапе необходимо формирование последующих слоев МКП (слои 2, 3, см. рис. 1) при более низ-

Таблица 3

Влияние температуры осаждения конденсата на структурные параметры и свойства покрытия TiN

$t_k, \text{ }^\circ\text{C}$	$a, \text{ нм}$	β_{111}	$(\Delta a / a) 10^3$	$\sigma_o, \text{ МПа}$	$H_{\mu}, \text{ ГПа}$	K_o
350	0,4250	14,0	$5,6 \pm 0,2$	-420 ± 50	27,0	2,4
450	0,4250	11,0	$4,0 \pm 0,2$	-150 ± 20	25,2	1,5
550	0,4249	9,0	$3,1 \pm 0,1$	-100 ± 20	23,2	1,1

Таблица 4

Влияние содержания ацетилена в составе реакционного газа на параметры структуры и микротвердость покрытия (Ti, Zr)CN

Содержание ацетилена, %	a , нм	β_{111}	H_{μ} , ГПа	K_0
0	0,4256	0,65	32,8	3,4
15	0,4257	0,63	34,4	1,8
25	0,4262	0,67	54,0	2,9
35	0,4269	0,75	50,6	3,2
50	0,4272	0,58	40,0	0,45
75	0,4320	0,42	33,7	1,50
70	0,4381	0,91	36,3	2,65

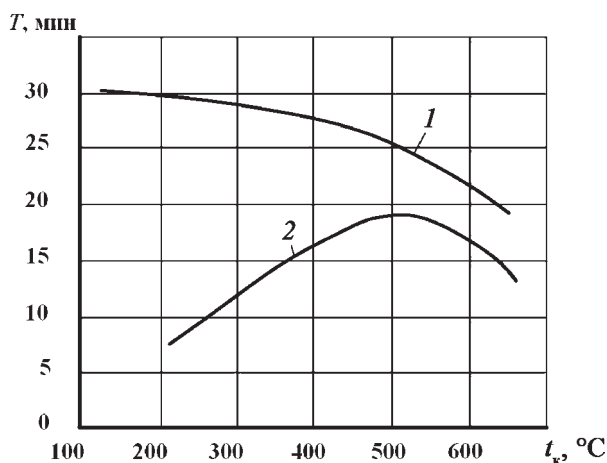


Рис. 4. Влияние температуры осаждения конденсата t_k на стойкость T пластин из ВК6 с покрытием TiN:

1, 2 – покрытия, полученные соответственно при использовании комбинированной и стандартной вакуумно-дуговых технологий осаждения конденсата

кой температуре для обеспечения высоких режущих свойств инструмента.

Пример оценки режущих свойств инструмента, оснащенного СМП из сплава ВК6 с двухслойным покрытием на основе системы Ti–N, полученным при использовании комбинированной технологии вакуумно-дугового осаждения, показан на рис. 4.

Зависимость $T = f(t_k)$, полученная при комбинированном температурном режиме осаждения (кривая 2), свидетельствует о росте стойкости инструмента при снижении температуры осаждения конденсата, в то время как зависимость $T = f(t_k)$ для стандартного вакуумно-дугового процесса (СВДО) имеет экстремальный характер (кривая 1). При этом экстремум функции приходится на оптимальное значение температуры осаждения конденсата. МКП, нанесенные при использовании комбинированного температурного режима, имеющие более высокую прочность адгезии с твердосплавным субстратом и повышенную трещиностойкость, обеспечивали повышение стойкости режущего инструмента в 1,5–2 раза по сравнению со стойкостью инструмента со стандартным покрытием, аналогичным покрытием, полученному по традиционной температуре [5].

Влияние состава газовой среды на свойства формируемого покрытия. Физико-механические свойства функциональных покрытий для режущего инструмента достаточно сильно зависят от состава газовой среды [5]. В частности, при формировании карбонитридных покрытий в качестве реакционного газа используют смесь азота и ацетилена. Изменяя соотношение газов в реакционной смеси (например, увеличивая содержание ацетилена), можно направленно создавать необходимые свойства покрытия и влиять на работоспособность режущего инструмента. Результаты исследования влияния

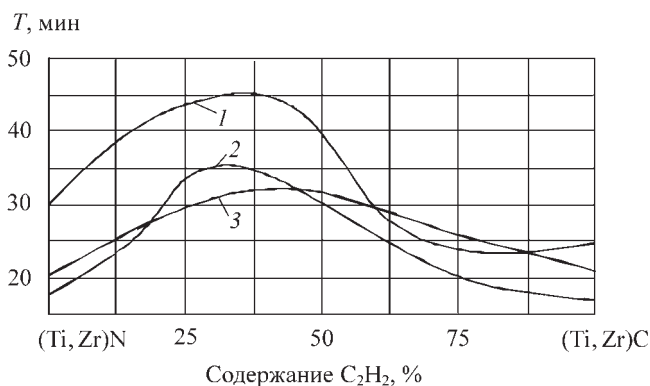


Рис. 5. Влияние содержания ацетилена в составе реакционного газа на период стойкости пластин из ВК6 с покрытием (Ti, Zr)CN при обработке заготовок из титанового сплава BT22 (1) и сталей 12Х18Н10Т (2), 30ХГСА (3):

1 – $v = 60$ м/мин; 2 – $v = 140$ м/мин; 3 – $v = 180$ м/мин; $S = 0,15$ мм/об; глубина резания $t = 0,15$ мм

содержания ацетилена в газовой смеси азот/ацетилен на параметры структуры и свойства МКП (на примере покрытия (Ti, Zr)CN) представлены в табл. 4 и рис. 5.

Результаты стойкостных исследований позволяют отметить, что по сравнению с аналогичными по составу нитридными покрытиями применение карбонитридных покрытий повышает стойкость режущего инструмента в 1,4–2,4 раза в зависимости от состава покрытия и условий обработки (табл. 5).

Формирование многоэлементных, многослойно-композиционных покрытий. Химический состав МКП определяется компоновочной схемой вакуумно-дуговой установки, которая зависит от количества катодов-испарителей, их расположения относительно друг друга, расстояния от катодов-испарителей до режущего инструмента. В свою очередь, химический состав покрытия

Таблица 5

Влияние состава МКП на основе карбонитридов на период стойкости пластин из Р6М5

Обрабатываемый материал	Состав покрытия	Период стойкости инструмента T , мин, при содержании ацетилена, %						
		0	20	30	40	60	80	100
30ХГСА	TiCN	16,5	25,0	27,5	22,5	17,5	15,0	14,0
	ZrCN	12,5	21,5	22,5	20,0	13,5	11,0	10,0
	(Ti, Zr)CN	23,5	32,5	35,0	32,5	22,5	19,0	17,5
	(Ti, Mo)CN	27,5	35,0	37,5	34,5	25,0	20,0	17,5
12Х18Н10Т	TiCN	14,0	21,0	20,0	17,5	13,5	12,0	10,5
	ZrCN	12,5	17,5	16,5	14,5	13,5	9,5	7,0
	(Ti, Zr)CN	20,0	28,0	30,0	27,5	21,0	17,0	15,0
	(Ti, Mo)CN	22,5	30,0	31,5	29,5	23,5	18,5	15,0
ВТ22	TiCN	7,5	12,5	15,5	16,5	10,0	7,5	6,5
	ZrCN	10,0	13,0	14,5	13,0	8,5	5,0	3,5
	(Ti, Zr)CN	13,5	20,0	22,0	22,0	13,0	9,0	6,5
	(Ti, Mo)CN	13,5	22,5	25,0	23,5	15,0	10,0	7,5

определяет кристаллохимические параметры и физико-механические свойства МКП. Например, при использовании схемы испарения Zr и Ti из отдельных катодов формируется двухэлементное покрытие (Ti, Zr)N (табл. 6) двухфазного состава.

Вращение режущего инструмента в камере установки приводит к образованию за один оборот стола установки слоистой структуры с чередованием микрослоев отдельных фаз покрытия TiN и ZrN, разделенных друг от друга переходными микрослоями переменного состава (Ti_x,

Zr_{1-x})N. Направленное изменение физико-механических свойств и параметров подобного покрытия можно осуществить при изменении компоновочной схемы установки за счет различного сочетания микрослоев TiN, ZrN и (Ti_x, Zr_{1-x})N и их параметров (толщина, микротвердость, адгезионная способность и т.д.). Многоэлементные покрытия одной и той же системы (например, Ti-Zr-N), полученные при различных компоновочных схемах установки, имеют различные состав, параметры и физико-механические свойства и, соответственно,

Таблица 6

Структурные параметры и свойства покрытия, полученного с использованием отдельных катодов

Содержание, %		a , нм		β_{III}		H_{μ} , ГПа	K_0
Ti	Zr	TiN	ZrN	TiN	ZrN		
100	—	0,4250	—	0,6	—	26,0	0,75
80	20	0,4257	0,4480	0,7	0,60	40,0	0,55
60	40	0,4267	0,4525	1,2	0,62	42,5	0,34
50	50	0,4286	0,4587	1,6	0,62	43,0	0,20
40	60	0,4298	0,4596	1,8	0,52	41,5	0,43
20	80	0,4310	0,4600	1,5	0,40	35,0	0,95
—	100	—	0,4610	—	0,60	27,0	0,46

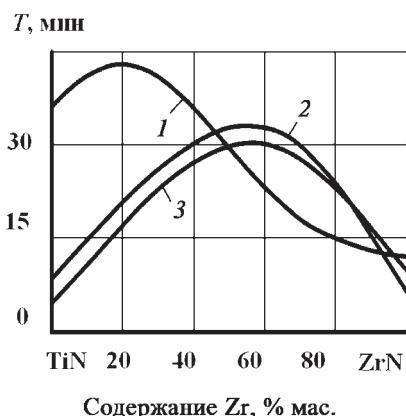


Рис. 6. Влияние состава покрытия (Ti, Zr)N на стойкости T СМП из сплава ВК6 при обработке заготовок из титанового сплава ВТ22 (1) и сталей 30ХГСА (2) 12Х18Н10Т (3): 1 – $v = 40$ м/мин, $S = 0,15$ мм/об; $t = 0,5$ мм; 2 – $v = 200$ м/мин, $S = 0,3$ мм/об; $t = 1,0$ мм; 3 – $v = 160$ м/мин; $S = 0,15$ мм/об; $t = 0,5$ мм

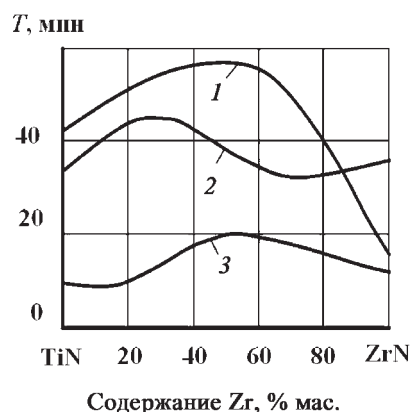


Рис. 7. Влияние состава покрытия (Ti, Zr)N на стойкость T пластин из стали Р6М5 при обработке заготовок из сталей 40Х (1), 12Х18Н10Т (2) и титанового сплава ВТ22 (3) с $S = 0,3$ мм/об; $t = 1,0$ мм: 1 – $v = 75$ м/мин; 2 – $v = 10$ м/мин; 3 – $v = 28$ м/мин

обеспечивают различную работоспособность режущего инструмента (рис. 6, 7).

Направленное изменение физико-механических свойств МКП может быть достигнуто также при легировании двухэлементных покрытий [2, 4, 5, 10]. Дополнительное легирование позволяет варьировать структурой и физико-механическими свойствами МКП, при этом степень влияния легирующих элементов различна.

На рис. 8 показано влияние алюминия на физико-механические свойства (модуль упругости E , микротвердость H_μ , вязкость разрушения K_{Ic} , коэффициент отслоения K_0) и остаточные напряжения покрытия $\sigma_{ост}$ на основе системы (Ti, Zr, Al)N.

Представленные данные позволяют отметить, что с ростом содержания алюминия уменьшается коэффициент K_0 (повышается прочность адгезии), увеличиваются остаточные напряжения, модуль упругости, микротвердость и вязкость разрушения. Таким образом, используя дополнительные легирующие элементы и варьируя их содержанием в покрытии, можно обеспечивать его необходимые физико-механические свойства.

Результаты проведенных исследований режущих свойств инструмента, оснащенного СМП из твердых сплавов с разработанными покрытиями, представлены на рис. 9. Полученные данные позволяют отметить, что применение многоэлементных сложнокомпозиционных нитридных покрытий повышает режущие свойства инструмента (период стойкости) при обработке заготовок из конструкционных сталей в 3,2–5,5 раза по сравнению со стандартным покрытием TiN, при этом работоспособность твердосплавного инструмента с МКП, износостойкий слой которого получен на основе трехэлементной системы (Ti,

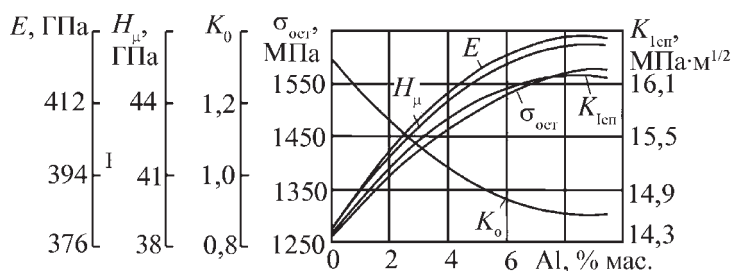


Рис. 8. Влияние содержания Al на физико-механические свойства покрытия (Ti, Zr, Al)N

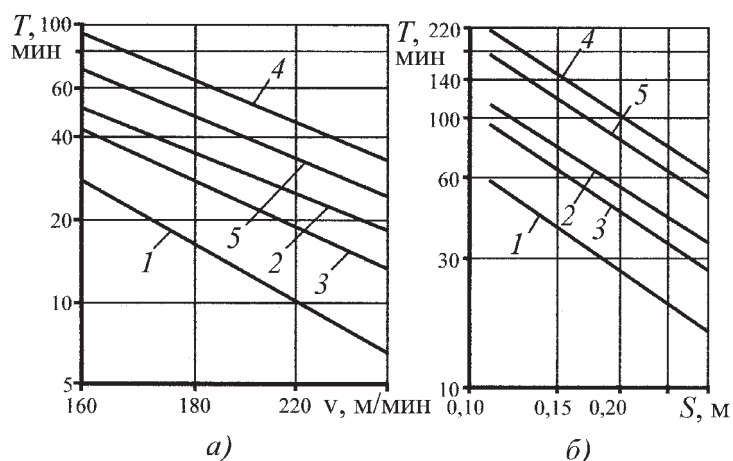


Рис. 9. Влияние скорости резания v (а) и подачи S (б) на стойкость T инструмента, оснащенного СМП из твердого сплава МК8 с многоэлементным покрытием при обработке заготовок из стали 30ХГСА: 1 – TiN; 2 – (Ti, Si)N; 3 – (Ti, Al)N; 4 – (Ti, Si, Al)N; 5 – (Ti, Al, Zr)N; а – $S = 0,3$ мм/об, $t = 0,5$ мм; б – $v = 180$ м/мин, $t = 0,5$ мм

Zr, Al)N, в 1,25–2,2 раза выше соответствующего параметра для МКП на основе двухэлементного износостойкого слоя (Ti, Zr)N.

Необходимо отметить, что направленный выбор состава, конструкции и свойств МКП возможен лишь на основе детального анализа механизма изнашивания режущего инструмента, который определяется условиями процесса резания, величиной и характером термомеханических напряжений, воздействующих на режущий клин инструмента, т.е. условиями, определяющими характер макро- и микроразрушения покрытия и в целом изнашивание инструмента.

Формирование наноструктурированных МКП. В настоящее время процессы и технологии формирования МКП, позволяющие создавать наноразмерные структуры, классифицируют следующим образом [21–23]:

- формирование МКП при использовании процессов физического осаждения (например, ФВДО) асси­стируемого бомбардировкой высокоэнергетическими ионами, получивших в международной практике наименование "*Ion beam assisted deposition*" (IBAD);

- формирование МКП с чередующимися слоями металлов или соединений, обладающих различными внутренними напряжениями (модулями упругости) и близкими по величине коэффициентами термического расширения;

- формирование МКП, содержащих комбинацию двух или более нанокристаллических фаз, обеспечивающих сложную конфигурацию и развитость межзеренных границ, а также получение структуры, состоящей из основной твердой фазы, на границах зерен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической (или аморфной) фазы, препятствующей росту зерен основной фазы и, таким образом, сдерживающей коагуляцию зерен МКП при температурах синтеза или при эксплуатации инструмента с МКП [22, 23].

Наиболее перспективными для применения в технологиях производства инструмента с покрытием являются процессы асси­стируемого физического осаждения с применением магнетронных или дуговых источников ионов [21].

При использовании комбинированных процессов IBAD для модификации поверхности и инструментального материала интегрируются эффекты целенаправленной бомбардировки высокоэнергетическими ионами и ФВДО, что создает особые свойства поверхностного слоя, которые невозможно получить с помощью стандартных процессов. При этом проявляются следующие эффекты [21, 24]:

- внедрение (имплантация) высокоэнергетических ионов в осаждаемый конденсат и модифицируемую поверхность субстрата существенно увеличивает плотность конденсата и создает тонкий переходный слой в системе "покрытие–субстрат", сглаживающий отличия кристаллохимического строения между элементами этой системы;

- повышенная подвижность имплантируемых высокоэнергетических ионов позволяет модифицировать формируемое покрытие уже в начальной стадии его зарождения при одновременном активном воздействии на границы раздела системы "покрытие–субстрат";

- направленное формирование определенной морфологии поверхности покрытия посредством воздействия на процесс его формирования или посредством воздействия на дефекты кристаллической решетки позволяет "конструировать" различные высокоэффективные структуры, например аморфные;

- смешивание материалов покрытия и субстрата в граничной зоне при бомбардировке высокоэнергетическими ионами инициирует граничную диффузию и позволяет резко повысить прочность адгезионных связей в системе "покрытие–субстрат".

Бомбардировка осаждаемого конденсата и поверхности субстрата ионами при энергиях 20...200 кэВ (ионная имплантация) приводит к модификации конденсата и переходной зоны системы "покрытие–субстрат" [21, 24, 26]. При этом сильно изменяются электрические, физико-механические и химические свойства покрытия, образуются граничные слои с параметрами, отличными как от параметров субстрата, так и параметров покрытия. В качестве субстратов в этом случае возможно использование не только металлов, но и керамики, стекла или полимеров.

Процессы IBAD позволяют в широких пределах изменять состав и структуру поверхностных областей субстрата на глубину до 0,3...2,5 мкм без снижения прочности адгезии между покрытием и субстратом, без увеличения радиуса скругления режущей кромки и допусков на размеры инструмента. При этом ионная имплантация с указанными энергиями ионов не приводит к возникновению температур выше 150 °С, что невозможно для других процессов нанесения покрытий, которые работают вблизи области термодинамического равновесия.

Таким образом, применение процессов и технологий IBAD при интеграция эффектов ФВДО и асси­стирующей ионной имплантации приводит к получению высокоэффективных износостойких комплексов с новыми свойствами и областями использования.

Формирование наноразмерной структуры покрытий производили при использовании процесса *ассистируемого вакуумно-дугового осаждения* (АФВДО), включающего ФВДО и асси­стирующую бомбардировку (импульсную) осаждаемого конденсата ионами с энергией порядка 20...50 кэВ на установке ВИТ-3, разработанной в содружестве с МГТУ "СТАНКИН", НПО "ЭКОТЕК" и РНЦ "Курчатовский институт" [21, 24, 26]. Процесс АФВДО имеет ряд преимуществ:

- позволяет наносить покрытия с однородной высокоплотной структурой и высокой прочностью адгезионной связи в системе "покрытие–субстрат", включая композитные и многослойные покрытия при умерен-

ных температурах (< 150 °С), что наиболее эффективно сдерживает коагуляцию зерен и стимулирует формирование наноразмерных зерен, исключая отпуск и коробление режущих кромок инструмента;

- уменьшает внутренние напряжения в покрытии и на границе с субстратом;

- осуществляет непрерывное легирование формируемого покрытия на всю толщину, что, в частности, увеличивает пластичность покрытия при сохранении его высокой твердости [21].

- позволяет легировать покрытие любыми элементами (внедрения) с образованием структур (сплавов), не предсказываемых равновесными диаграммами состояния.

Для исследований эффективности процесса АФВДО при осаждении покрытий на СМП из твердого сплава ТТ10К8-Б квадратной формы SNUN использовали установку ВИТ-3, оснащенную устройствами для фильтрации паро-ионного потока и имплантации высокоэнергетических ионов (при импульсном режиме) с величиной ускоряющего напряжения 1,0...40 кэВ; длительностью и частотой импульса соответственно 100...600 мс и 1...100 Гц; максимальной энергией ионов 200 кэВ.

Анализ физико-механических свойств одноэлементного покрытия TiN, нанесенного на СМП из сплава ТТ10К8-Б при использовании процесса АФВДО и стандартной вакуумно-дуговой технологии КИБ-МеVVA, проводили с использованием наноиндентометра (Micro Materials Ltd. Wrexham, UK), для которого были подготовлены четыре группы образцов СМП (1–4). Остаточные напряжения исследовали с использованием рентгенографического анализа.

Серия образцов 2–4 была подвергнута предварительной импульсной обработке ионами хрома (Cr) с частотой 40 Гц в течение 5 мин при ускоряющем напряжении $U_{IMP} = 20$ кВ. Затем на обработанную поверхность СМП было нанесено одноэлементное покрытие TiN при

ассистирующей импульсной бомбардировке ионами Cr с ускоряющими напряжениями $U_{AO} = 20...40$ кВ. Результаты экспериментов представлены в табл. 7 и рис. 10. Анализ полученных результатов позволяет отметить следующее.

Результаты исследований и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования (XRD-исследования) показали, что все изучаемые образцы (2–4) обладают структурой кристаллической решетки <111>. Подобная структура является типичной не только для покрытий TiN, полученных при использовании стандартных процессов КИБ-МеVVA, но и для покрытий TiN, полученных при ассистирующей ионной бомбардировке Cr (процессы АФВДО). Результаты рентгеновского (XSA) анализа остаточных напряжений как для текстуры <111>, так и для текстуры <220> позволяют отметить, что с ростом энергии ионов Cr, бомбардируемых осаждаемый конденсат, увеличивается уровень остаточных напряжений сжатия. При этом можно прогнозировать повышение стойкости инструмента, так как увеличение остаточных микронапряжений сжатия тормозит формирование микротрещин в покрытии.

Сильная зависимость между микроскопическими структурными параметрами внутренних напряжений и макроскопическими механическими свойствами (твердость и модуль упругости) является давно известным фактом. Вследствие этого результаты XSA-анализа хорошо коррелируются с результатами измерений нанотвердости и модуля упругости на нанотесторе.

Установлено существенное увеличение нанотвердости и модуля упругости покрытия TiN на серии образцов 2–4 по сравнению с твердостью образцов 1 со стандартным покрытием TiN при одновременном увеличении прочности адгезионной связи между покрытием и субстратом.

Результаты исследований режущих свойств инструмента, оснащенного СМП из сплава ТТ10К8-Б с покрытием (серия образцов 2–4) при точении стали 40Х, приведены на рис. 11.

Таблица 7

Параметры нанесения покрытия TiN и его свойства для образцов СМП из сплава ТТ10К8Б

Образец	U_{IMP} , кВ	U_{AO} , кВ	h_n , мкм	$H_{0,05}$	$H_{0,2}$	H_{ind} , ГПа	E_{r140nm} , ГПа	Адгезия покрытий*
1	0	0	3,3	2157	1805	28,7	456,6	Слабая
2	20	20	3,1	2438	1938	29,5	427,5	Средняя
3	20	30	3,8	2373	1938	32,8	462,4	Высокая
4	20	40	3,4	2194	2035	35,4	426,1	Низкая

* Адгезию оценивали по отпечатку индентора на индентометре Виккерса.

Обозначения: U_{IMP} , U_{AO} – ускоряющие напряжения соответственно до и во время осаждения покрытия; h_n – толщина покрытия; $H_{0,05}$, $H_{0,2}$ – микротвердость; H_{ind} – микротвердость, полученная на индентометре; E_{r140nm} – модуль упругости, полученный при глубине пластического внедрения индентора 140 нм.

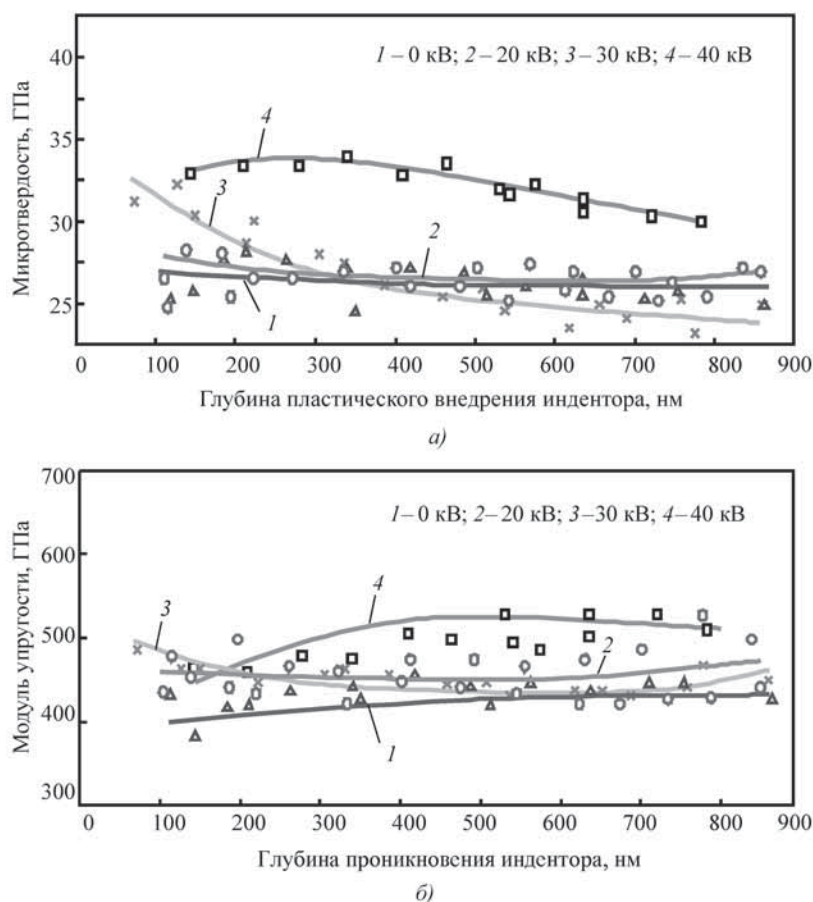


Рис. 10. Влияние глубины отпечатка наноиндентора на микротвердость (а) и модуль упругости (б) покрытия TiN на СМП из сплава ТТ10К8-Б (процесс АФВДО), полученного при импульсном ассистировании ионами Сг с различными энергиями: 1 – Т14К8–TiN (КИБ–MeVVA); 2 – Т14К8–TiN (АФВДО при $U_{AO} = 20$ кВ); 3 – Т14К8–TiN (АФВДО при $U_{AO} = 30$ кВ); 4 – TiN (АФВДО при $U_{AO} = 40$ кВ)

Установлено, что инструмент с СМП с покрытием TiN, формируемым при использовании процесса АФВДО (серия образцов 2–4), имел более высокие ре-

жущие свойства в сравнении с СМП со стандартным TiN-покрытием. Лучшие результаты по стойкости показали СМП с покрытием, подвергнутые импульсной бомбардировке ионами Сг при $U_{AO} = 30$ кВ.

Данные, представленные в табл. 7 и на рис. 10, 11, позволяют отметить, что при одинаковой толщине покрытия для всех образцов с ростом ускоряющего напряжения U_{AO} увеличивается твердость покрытия, особенно при $U_{AO} = 40$ кВ. Если при увеличении ускоряющего напряжения U_{AO} до 30 кВ упрочняется только приповерхностная область покрытия TiN, то при $U_{AO} = 40$ кВ существенное увеличение твердости фиксируется уже на глубине до 1 мкм.

Ускоряющее напряжение U_{AO} при формировании покрытия TiN (процесс АФВДО) оказывает сильное влияние и на прочность адгезии в системе "покрытие–субстрат". При $U_{AO} = 20$ кВ достигается достаточно высокая прочность адгезии покрытия TiN по отношению к субстрату ТТ10К8-Б, но оно не имеет достаточной твердости, поэтому стойкость инструмента с подобным покрытием еще не достигает максимального значения. При увеличении ускоряющего напряжения U_{AO} до 40 кВ достигается максимальная твердость покрытия (см. табл. 7), но из-за больших внутренних напряжений, формируемых в покрытии при этих напряжениях, прочность адгезии покрытия недостаточна. Это является основной причиной незначительного увеличения стойкости инструмента. Наилучшие результаты обеспечивают СМП с покрытием TiN, сформированным при импульсной бомбардировке осаждаемого конденсата ионами Сг с $U_{AO} = 30$ кВ, так как при указанных условиях формируется покрытие с сбалансированным сочетанием "твердость–прочность адгезии", что наиболее благоприятно сказывается на повышении стойкости инструмента (см. рис. 11) [21].

Даже ограниченный объем исследований по изучению особенностей процессов АФВДО демонстрирует их заметное преимущество по

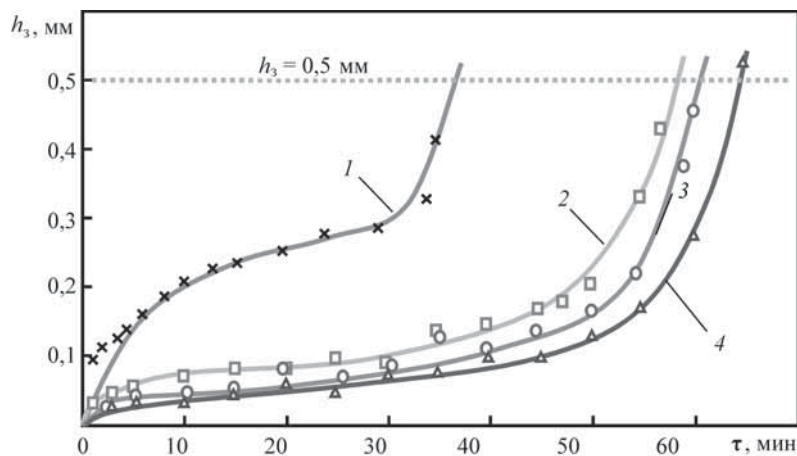


Рис. 11. Зависимость фаски износа h_3 инструмента, оснащенного СМП из сплава ТТ10К8-Б с различными покрытиями от времени резания τ при точении стали 40Х НВ200 с $t = 1,0$ мм; $S = 0,3$ мм/об; $v = 250$ мм/об: 1 – Т14К8–TiN (КИБ–MeVVA); 2 – Т14К8 – TiN (АФВДО при $U_{AO} = 20$ кВ); 3 – Т14К8 – TiN (АФВДО при $U_{AO} = 30$ кВ); 4 – TiN (АФВДО при $U_{AO} = 40$ кВ)

сравнению со стандартным процессом КИБ-МеVVA и позволяет рассматривать процессы АФВДО как чрезвычайно перспективные для реализации целого ряда эффектов при формировании инновационных типов покрытий для режущего инструмента на основе: упрочняющих твердых растворов; со слоями, градуированными по типам связей; с метастабильными системами и гомогенной металлоидной структурой, многофазными слоями и нанодисперсной структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Верещака А.С., Верещака А.А.** Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9–19.
2. **Верещака А.С., Верещака А.А.** Тенденция совершенствования и методология создания функциональных покрытий для режущего инструмента // Современные технологии в машиностроении. Сб. научн. тр.: под ред. А.И. Грабченко. Харьков: НТУ "ХПИ", 2007. С. 192–235.
3. **Верещака А.С.** Некоторые металургические принципы создания функциональных покрытий для режущего инструмента. Современные технологии в машиностроении. Сборник научных статей, посвященных юбилею Ф.Я. Якубова. Харьков: НТУ "ХПИ", 2007. С. 210–231.
4. **Верещака А.С.** Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.
5. **Табаков В.П.** Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008. 311 с.
6. **Ильинский А.И.** Структура и прочность слоистых и дисперсионно-упрочненных пленок. М.: Металлургия, 1986. 143 с.
7. **Мороз Л.С.** Механика и физика деформаций и разрушения материалов. Л.: Машиностроение, 1984. 224 с.
8. **Табаков В.П., Смирнов М.Ю., Ширманов Н.А.** Повышение работоспособности торцовых фрез путем совершенствования структуры износостойких покрытий // СТИН. 2002. № 2.
9. **Григорьев С.Н., Волосова М.А.** Технология комбинированного поверхностного упрочнения режущего инструмента из оксидно-карбидной керамики // Вестник машиностроения. 2005. № 9. С. 32–36.
10. **Волосова М.А., Григорьев С.Н.** Технологические принципы осаждения износостойких нанопокровов для применения в инструментальном производстве // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 6. С. 37–42.
11. **Holleck H.** Basic principles of specific application of ceramic materials as protective layers // Surface and Coatings Technology. 1990. 43/44. P. 245–258 (In English).
12. **The architecture and performance of compositionally gradient and multi-layer PVD coating / J. Vetter, W. Burgmer, H. Dederichs, A. Perry // Material Science Forum Vols. 1994. 163–165. P. 527–532. (In English).**
13. **Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М.** Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
14. **Sedlacek V.** Metallic surfaces, films, and coatings // Material science monographs. Bratislava. Ister Science Press. Elsevier Press. 1992. 362 p. (In English).
15. **Тушинский Л.И., Плохов А.В.** Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. Новосибирск: Наука, 1986. 197 с.
16. **Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.** Механизмы образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
17. **Штремель М. А.** Прочность сплавов. Ч. II. Деформация: учебник для вузов. М.: МИСИС, 1999. 527 с.
18. **On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials / Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter // Scripta Metall. 1998. V. 23. P. 1679–1684. (In English).**
19. **Cselle T.** Nanostrukturierte Schichten in der Werkstoff // Platit AG. Warkzeugtagung 2002. (In German).
20. **Okumiyi M., Gripenrog M.** Mechanical properties and tribological behavior of TiN–CrAlN and CrN–CrAlN multilayer coatings // Surface and Coating Technologies 1999. (112). P. 123–128.
21. **Верещака А.А.** Повышение режущих свойств твердосплавного инструмента путем рационального выбора состава, структуры и свойств наноразмерных износостойких комплексов: автореф. ... канд. техн. наук. М., 2010. 24 с.
22. **Волосова М.А., Григорьев С.Н.** Технологические принципы осаждения износостойких нанопокровов для применения в инструментальном производстве // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 6 (66). С. 37–42.
23. **Mayrhofer P.H., Willmann H., Mitterer C.** Recrystallisation and grain growth of nanocomposite Ti–B–N coating // Thin Solid Films. 2003. V. 440. P. 174–179 (In English).
24. **Верещака А.С., Карпушевки Б., Дюбнер Л.Г.** Анализ основных аспектов применения многослойно-композиционных наноструктурированных функциональных покрытий для режущего инструмента // Высокие технологии в машиностроении. Сб. науч. тр. Вып. 2. Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. С. 72–87.
25. **Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials / G.S. Fox-Rabinovich, A.I. Kovalev, M.H. Aguirre, B.D. Beake, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, J.L. Endrino, D.L. Wainstein, A.Y. Rashkovskiy // Surface & Coatings Technology. 2009. 204. P. 489–496.**
26. **Low-temperature metal ion implantation assisted deposition of hard coatings / A. Pankow, D. Sladkov, K. Pawan, Singh, C. Gensel // Surface & Coating Technology. 2004. 188–189. P. 214–219.**

УДК 621.78.001, 621.793.18

А.А. Шматов (Белорусский национальный технический университет, Минск)
E-mail: shmatov@cosmostv.by

Формирование композиционной структуры при термогидрохимической обработке твердого сплава

Исследованы композиционная структура и антифрикционные свойства твердого сплава, подвергнутого термогидрохимической обработке (ТГХО). ТГХО включает химическую обработку в оксидной вододисперсной среде и термообработку. В результате оптимизации процесса ТГХО коэффициент трения твердосплавной поверхности снизился в 3,8 раза. Разработанная технология повышает стойкость твердосплавных режущих инструментов в 1,3–4,0 раза по сравнению с традиционными.

Ключевые слова: твердый сплав, инструмент, упрочнение, композиционная структура, твердосмазочное покрытие.

The composite structure and properties of hard alloy, subjected to thermo-hydrochemical treatment, are examined in the paper. The process involves the chemical treatment in an oxide aqueous nano-sized suspension and heat treatment. Optimization of the thermo-hydrochemical process was performed. Treatment with optimal regime permits decreasing the friction coefficient of the hard alloy surface in 3,8 as compared with untreated. Developed technology permit increasing the wear resistance of hard alloy cutting tools by the factor of 1,3–4,0 in comparison with traditional its.

Keywords: hard alloy, tool, strengthening, composite structure, solid-lubricant coating.

Введение

Уровень развития современной техники характеризуется высокой интенсивностью эксплуатации инструментов повышенной теплостойкости, особенно твердосплавных. Это требует существенного улучшения их эксплуатационных свойств, что можно достичь формированием в твердом сплаве композиционной структуры в результате упрочняющей обработки. Наибольший научный и практический интерес в этом плане представляет процесс ТГХО, поскольку применим для готовых к эксплуатации инструментов, не изменяет их первоначальные размеры, форму и структуру [1–4].

Большинство авторов [5–9] рассматривают упрочнение как способ "создания условий" для повышения конструкционной прочности (КП), которая представляет собой совокупность эксплуатационных свойств сталей и сплавов. Основными критериями КП являются надежность, долговечность, прочность и жесткость [9]. Для инструмента очень важно иметь максимальную КП. Однако существующий антогонизм критериев прочности и надежности значительно снижает КП. Усиление или "синергизм" этих взаимно противоположных характеристик можно достичь формированием в инструментальных сплавах композиционной структуры (КС). Помимо традиционного подхода, когда КС создают в композиционных материалах (КМ), из которых потом изготавливают изделия, существуют и нетрадиционные подходы, когда КС формируют в результате упрочняющей обработки самих изделий, и в этом случае инструменты в паре с защитными покрытиями, а также имеющие мозаично-дискректную или градиентную структуры, рассматриваются как своеобразный КМ [10–16].

На основании анализа [10–16] установлено, что с помощью упрочняющей обработки сплавов можно создать различные структурные композиции, в которых достигается синергизм ее основных критериев прочности и надежности (рис. 1). Структура КМ, полученная путем обработки, может быть многоуровневая и построена из макроэлементов (слой, матрица), микро- и наноэлементов (зерно, субзерно, частица); при рациональном составлении этих элементов в композицию комплексно сочетаются их противоположные свойства. На рис. 1 приве-



Рис. 1. Классификация композиционных структур, сформированных путем упрочняющей обработки сплавов

дены некоторые практически реализуемые варианты структурных композиций. Отмечены большие перспективы для развития упрочняющих технологий, которые могут сформировать в инструментах композиционные нанокристаллические, градиентные и мозаично-дискретные структуры [9–11, 15, 16].

Долговечность инструмента в первую очередь зависит от износостойкости поверхности. Согласно представлениям в области трения и изнашивания [17–19] лучшими антифрикционными свойствами в атмосферных условиях обладают материалы и покрытия на основе сульфидов и оксидов. Однако предпочтение при разработке покрытий отдается оксидам, поскольку они являются постоянной составляющей граничного слоя, образующегося при трении любого материала. При формировании оксидной пленки определенного состава и структуры можно создать поверхностное упрочнение (эффект Роско) и снизить сопротивление сдвигу при трении (эффект Ребиндера, Берналла, Киркинда и др.), причем эффект Ребиндера реализуется в присутствии *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) [19, 20]. Согласно молекулярно-механической теории трения повышение износостойкости инструмента можно достичь при выполнении двух основных условий: при высокой твердости поверхности инструмента и низкой прочности ее адгезионной связи с обрабатываемым материалом [18, 19].

В результате поверхностного легирования и модифицирования сталей и сплавов можно сформировать наноструктуру на основе тугоплавких и сверхтвердых материалов [1–4, 21]. Наноструктурированные материалы и покрытия облегчают разрыв адгезионных соединений в зоне трения; в тоже время твердость наноматериалов из тугоплавких соединений возрастает в 2–3 раза [9, 15]. Именно покрытия, сформированные методом термохимической обработки, имеют наноструктуру и обладают твердосмазочными свойствами (сверхпластичностью) [1–4]. В условиях интенсивной эксплуатации инструмента, когда в зоне трения отсутствует смазка или ее подача ограничена, наилучшим способом снижения коэффициента трения является нанесение твердосмазочных покрытий на рабочую кромку инструмента. ТГХО является наиболее простым и универсальным методом. С его помощью можно создавать наноструктурированные твердосмазочные покрытия на основе оксидов, сульфидов, карбидов, других антифрикционных материалов и их композиций [1–4].

Из приведенного анализа следует, что процесс ТГХО имеет большие перспективы для своего развития, прежде всего для высокопроизводительного инструмента, испытывающего значительные механические и температурные нагрузки. Однако вопросы, связанные с ТГХО, практически всех инструментальных материалов мало изучены.

Цель работы: 1 – сравнить триботехнические свойства твердосплавной поверхности, подвергнутой ТГХО в вододисперсных средах; 2 – оптимизировать процесс ТГХО твердого сплава; 3 – изучить структуру, химиче-

ский состав и напряженное состояние поверхностных слоев твердого сплава, подвергнутого ТГХО; 4 – апробировать разработанный процесс ТГХО в промышленности.

Методы проведения исследований

Все исследования проведены на твердых сплавах ВК6 и Т15К6, которые подвергали ТГХО. Этот процесс осуществляли в 2 этапа: 1 – безэлектролизная *гидрохимическая обработка* (ГХО) поверхности при температуре 95...100 °С в течение 40...120 мин в вододисперсной среде на базе наноразмерных порошков оксидов; 2 – последующая *термическая обработка* (ТО), включающая нагрев до температуры 130...1050 °С, выдержку в течение 30...60 мин и охлаждение. Вододисперсную среду предварительно готовили по специальной технологии диспергирования грубодисперсных частиц оксидов (размером не более 5 мкм) до наноуровня при добавлении 5%-го водорастворимого поверхностно-активного вещества (сульфанола, др.). Готовым считался рабочий состав с кислотностью РН 6...8, которую устанавливали и поддерживали путем дозированного введения NH_4OH . При проведении химической обработки образцы выдерживали в ванне с готовым составом водной насыщающей среды, нагретой до температуры процесса. После каждой операции подготовки и химической обработки образцы промывали в воде. Изотермическую выдержку твердых сплавов проводили в воздушной среде до 250 °С, выше этой температуры – под слоем флюса SnCl_2 или плавкого затвора V_2O_5 .

Для изучения структуры твердых сплавов, подвергнутых ТГХО, применяли микроструктурный, рентгеноструктурный, спектральный, рентгеноспектральный и другие анализы. Тонкую структуру покрытий исследовали на атомно-силовом микроскопе "Nanoscope 3D" (Veeco, USA). Определение триботехнических свойств поверхности осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа (ИММС, г. Гомель) по схеме "подвижный шарик – неподвижная плоскость" при условиях испытаний: нагрузка 1 Н; длина хода (трека) 3 мм, скорость 4 мм/с; пара трения: упрочненный сплав (плоскость) – сталь ШХ15 (сфера диаметром 4 мм) [3]. Показатель относительной стойкости упрочненного инструмента определяли по формуле $K_w = t_2 / t_1$, где t_1 – время работы (длина рабочего хода) исходного инструмента; t_2 – время работы упрочненного инструмента.

Результаты исследований и их обсуждение

Процесс ТГХО имеет двойственный характер упрочнения: на поверхности твердого сплава осаждается наноструктурированное твердосмазочное покрытие, в подслое формируется модифицированная зона с полем высоких напряжений сжатия.

Полученные покрытия на твердых сплавах имеют малую толщину (до 1 мкм). Это ограничивает число методов, с помощью которых можно изучить свойства *термогидрохимических* (ТГХ) покрытий. Для твердосмазочных покрытий широко применяют методы исследования триботехнических характеристик, определяющей из которых является коэффициент трения [18, 19, 21].

Полученные твердосмазочные покрытия, благодаря формированию нанокристаллической структуры, обладают сверхпластичными свойствами. Результаты (рис. 2, см. с. 3 обложки) сравнительных трибологических испытаний поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого 2 ч химической обработки (без термообработки), позволили сделать заключение, что в условиях сухого трения скольжения и воздушной атмосферы твердосмазочные *гидрохимические* (ГХ) покрытия на основе наноксидов имеют лучшие антифрикционные свойства, чем ГХ-покрытия на базе нанокарбидов и нитридов. Поэтому при проведении процесса ТГХО изначально важно сформировать на поверхности твердого сплава оксидосодержащие покрытия.

На основании оптимизации и компьютерного проектирования процесса ТГХО твердого сплава ВК6 с помощью синтеза технологий определены технически оптимальные режимы и составы вододисперсных наноксидных сред [3]. Обработка твердого сплава ВК6 по оптимальному режиму (ХО при 100 °С, 19 мин в составе $TiO_2 + MoO_3$, затем ТО при 1035 °С, 10 мин) позволила существенно (в 3,8 раза) снизить коэффициент трения поверхности при сухом скольжении, по сравнению с исходным состоянием (рис. 3, с. 4 обложки).

В результате оптимизации процесса ТГХО выявлена важная эксплуатационная особенность разработанных покрытий. ТГХ оксидные покрытия отличаются от ныне известных наноструктурированных покрытий [9, 15, 21] более высокой термической стабильностью: даже после

нагрева до 1035 °С и выдержки в течение 10 мин полученные покрытия (см. рис. 3) сохраняют очень низкий коэффициент трения ($f = 0,106$).

Для инструмента, у которого место контакта с обрабатываемой деталью меняется со временем [22], важно на протяжении всего периода эксплуатации иметь не только минимальные, но и неизменные значения коэффициента трения. Таким требованиям отвечают ТГХ-покрытия; и в этом они имеют преимущества перед известными твердосмазочными покрытиями, у которых сначала коэффициент трения высокий, а затем он медленно снижается по мере приработки покрытий, причем с большой амплитудой колебаний [4, 21].

Структурный анализ поверхности ТГХ упрочненного твердого сплава ВК6 свидетельствует о том, что полученные наноструктурированные покрытия при трении хорошо пластифицируются (рис. 4, с. 4 обложки).

Антифрикционные свойства покрытий определяются их химическим составом, морфологией строения, микрорельефом, структурой, напряженным состоянием и др. факторами.

Структурные исследования. Такие исследования в работе были проведены на твердосплавных образцах, упрочненных ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе оксидов $TiO_2 + MoO_3$.

С помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope 3D" изучали морфологию и кинетику формирования покрытий сначала в результате ГХ-обработки твердого сплава ВК6 в оптимальном вододисперсном составе, а затем после нагрева до температур от 100 до 1050 °С. ТГХ-покрытия на твердом сплаве ВК6 имеют сложную структуру поверхности, состоящую из неоднородных по цвету и форме зерен (рис. 5) на основе комплексно легированных оксидов. Эти покрытия имеют столбчатую (волокнустую) структуру, которая лучше выявляется на толстых слоях, поскольку средняя длина волокон составляет

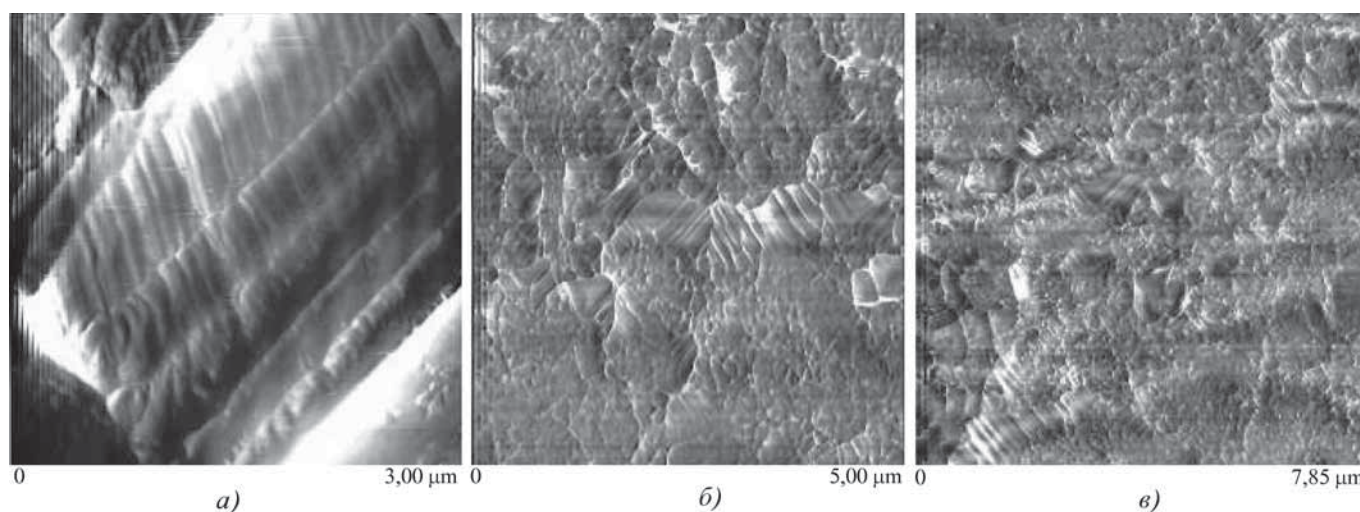


Рис. 5. Структура излома (а) и микрорельеф (б, в) поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе $TiO_2 + MoO_3$ (при разном увеличении)

Влияние нагрева после ГХО твердого сплава ВК6 на размер зерен в покрытии

Температура нагрева ГХ покрытия, °С	100	150	250	300	400	500	600	700	800	870	1000
Размер зерен в покрытии, нм	25...30	30...34	90...95	90...95	90...97	90...100	95...110	110...120	90...100	90...110	90...205

700 нм (рис. 5, а). ТГХ-покрытия на твердом сплаве, так же как на стали [4], формируются с нано- или нанокompозитной структурой. Первоначально на поверхности сплава осаждаются зародыши размером 16 нм; с увеличением времени химической обработки эти частицы заполняют поверхность, а затем и пространство, незначительно меняя свои размеры. В результате по принципу "свободного падения апельсинов (кластеров)" [23] на подложке формируются высокоорганизованные пленки с сильно развитой зернограничной поверхностью. Скорость роста гидрохимических слоев на твердом сплаве составляет 2,5...3 мкм/ч. При последующем нагреве твердого сплава ВК6 размер зерен в полученных ГХ-покрытиях увеличивается с повышением температуры (табл. 1); при этом сначала преобладает наноразмерная структура слоев, а выше 500 °С формируется нанокompозитная структура, в которой появляются отдельные зерна (размером более 100 нм). Отмеченные ранее высокие антифрикционные свойства покрытий на твердом сплаве после высокотемпературного нагрева до 1030 °С обусловлены формированием такой композиционной (нанополикристаллической) структуры, в которой оптимально сочетаются размеры и количество нано- и поликристаллических зерен.

Вододисперсная насыщающая среда модифицирует керамический твердый сплав в 10 раз быстрее, чем сталь [4]: толщина твердосмазочного покрытия на сплаве ВК6 после 2 ч ГХО составила 6 мкм, при этом кластерные ор-

ганические соединения проникают в твердосплавную режущую пластину на всю толщину, 5 мм (рис. 6). Наличие органических соединений на базе ПАВ и оксидов TiO_2+MoO_3 определяли с помощью фокусированного пучка ионов Ga на установке "НаноФаб-100", оснащенной модулями сканирующей зондовой микроскопии. Наибольшая концентрация органических соединений (см. рис. 4 – светлые пятна) сосредоточена на поверхности твердосплавного образца (на глубине до 150 мкм) в виде скоплений частиц неправильной формы размером 1...15 мкм. В результате травления поверхностных слоев твердого сплава высокоэнергетичными ионами Ga при увеличении ($\times 7260$) выявлена слоистая структура органических образований (см. рис. 6), которые преимущественно сосредоточены на границах карбидных фаз и порах твердосплавной основы.

Результаты спектрального (табл. 2) и рентгеноспектрального анализов (рис. 7) свидетельствуют о совместном легировании титаном и молибденом поверхности твердого сплава при ТГХО в вододисперсном составе на основе TiO_2+MoO_3 . Отмечено, что при ТГХО формируются дискретные структуры сложнoleгированных оксидов с участием карбидов основы. Химический состав полученных ГХ-покрытий содержит не только элементы водной насыщающей среды (Ti, Mo), но и элементы твердосплавной основы (C, W). Однако рентгеновским анализом не установлен фазовый состав ТГХ-покрытий, поскольку их наноструктура считается рентгеноаморфной [16, 24].

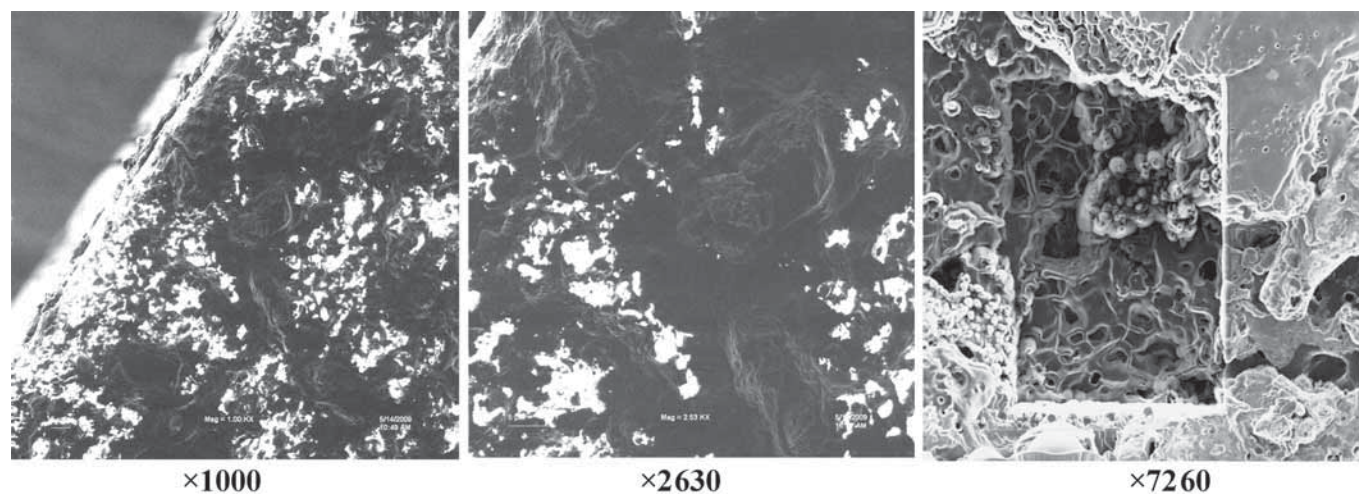


Рис. 6. Распределение органического соединения (светлый фон) в твердом сплаве ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе TiO_2+MoO_3 (при разном увеличении)

Таблица 2

Результаты спектрального анализа поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе TiO_2+MoO_3

Элемент	Spect. Type	Inten. Corr.	Std Corr.	Element, %	Sigma, %	Atomic, %
C	ED	1,154	4,38	56,21	0,09	66,25
O	ED	0,622	2,24	36,58	0,07	32,37
Na	ED	1,057	1,76	0,63	0,01	0,38
Al	ED	0,951	1,64	0,15	0,01	0,08
Ti	ED	0,773	1,28	0,24	0,03	0,07
Mo	ED	0,739	1,66	5,02	0,10	0,74
W	ED	0,722	1,88	1,07	0,05	0,08
Всего				100,00		100,00

В результате ТГХО твердого сплава формируются два типа композиционных структур:

– структура композиции "твердосмазочный слой – переходный слой – твердая матрица", состоящая из макроэлементов (матрица, слой) с различными свойствами, такая структура образуется при выполнении всех режимов ТГХО;

– нанокomпозитная структура самого твердосмазочного покрытия, состоящая из оптимально чередующихся нано- и микроэлементов (нано- и поликристаллитов), такая структура образуется только после нагрева ГХ покрытия выше 500 °С.

Напряженное состояние. Рентгеноструктурные исследования показали, что после ТГХО твердых сплавов Т15К6 и ВК6 формируются остаточные макронапряже-

ния (1-го рода). Все съемки выполнялись на дифрактометре "ДРОН-3.0" в режиме сканирования по точкам в монохроматизированном CuK_{α} -излучении. Расчет макронапряжений в сплавах осуществляли по методике одной съемки, как сумму напряжений σ_1, σ_2 по формуле [25, 26]

$$\sigma_1 + \sigma_2 = E / \mu [(d_{\perp} - d_0) / d_0],$$

где E – модуль Юнга; μ – коэффициент Пуассона; d_0 – межплоскостное расстояние для ненапряженного материала; d_{\perp} – среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала в направлении, перпендикулярном к поверхности образца.

В результате установлено (табл. 3), что величина макронапряжений сжатия ТГХ обработанных твердых сплавов возрастает в 2–3 раза, по сравнению с необработанными и сравнима с уровнем напряжений, создаваемых методами пластической деформации (ППД, МГПД и др.) [27, 28]. Если при ППД сплавов создается плотность дислокаций, равная $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [9, 29], то при ТГХО твердых сплавов число дислокаций существенно не меняется, по сравнению с исходным состоянием (см. табл. 3).

Микронапряжения (2-го рода) в ТГХ упрочненных твердых сплавах выявлены не были, не отмечено также статических искажений решетки [25, 26].

Если растягивающие напряжения способствуют самопроизвольному зарождению и распространению трещин, то зональные сжимающие напряжения благоприятно уравновешивают разрушающие напряжения,

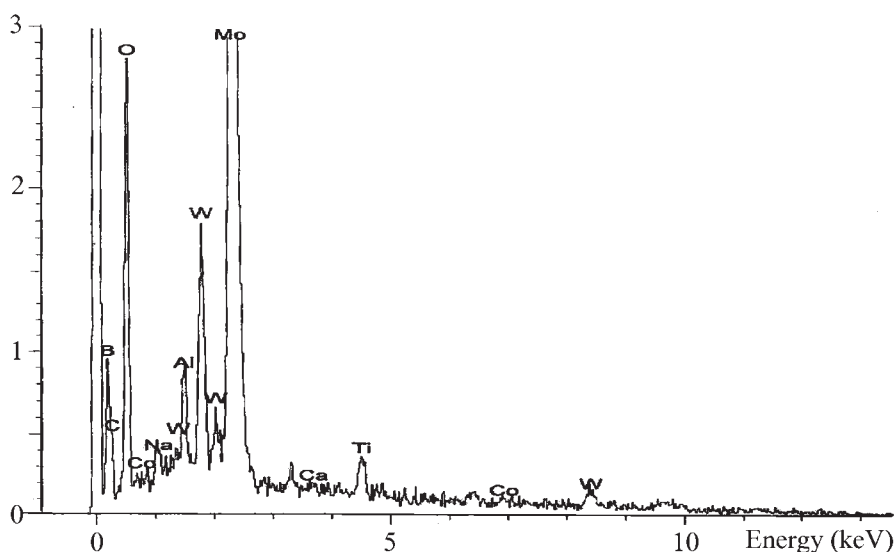


Рис. 7. Результаты рентгеноспектрального анализа поверхности твердого сплава ВК6, подвергнутого ТГХО в оптимальной вододисперсной среде на основе TiO_2+MoO_3

Таблица 3

Результаты рентгеновской съемки твердых сплавов

Материал	Режим обработки	Фаза (линия)	$2\theta_{\perp}, ^\circ$	$2\theta_0, ^\circ$	$d_{\perp}, \text{нм}$	$d_0, \text{нм}$	$\sigma, \text{МПа}$	Плотность дислокаций, 10^9см^{-2}
Т15К6	без обр.	WC (211)	117,30	117,29	0,90206	0,9020	-120	1,84246
	ТГХО	[25-1047]	117,26	117,29	0,90212	0,9020	-235	2,47587
ВК6	без обр.	WC (211)	117,30	117,29	0,90203	0,9020	-71	1,96186
	ТГХО	[25-1047]	117,25	117,29	0,90209	0,9020	-210	1,97629

возникающие при эксплуатации твердосплавных инструментов, увеличивают их выносливость и живучесть.

Применение результатов исследований. Результаты производственных испытаний свидетельствуют о том, что ТГХО с использованием разработанных вододисперсных составов позволяет увеличить эксплуатацион-

ную стойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1,3–4,0 раза по сравнению с необработанными (табл. 4). Причем наивысшие показатели стойкости упрочненных режущих инструментов из твердых сплавов достигнуты при черновой токарной и фрезерной обработках сталей и цветных сплавов. Процесс вне-

Таблица 4

Результаты испытаний твердосплавных инструментов, подвергнутых ТГХО

Вид инструмента	Материал инструмента	Обрабатываемый материал	Повышение стойкости K_w
ПО "БелАЗ"			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав Т15К6	Сталь 40Х (НВ217)	>2
РУП "Кузнецкий завод тяжелых штампов" (КЗТШ)			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав Т15К6	Сталь 20	1,8...1,9
АП "Минский подшипниковый завод"			
Торцевые фрезы сборные	Твердый сплав Т15К6	Конструкционные и инструментальные стали	2,1
Резцы гальтельные			2,0
РУПП "Автогидроусилитель" (АГУ)			
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав Т15К6	Сталь 30ХГТ (НВ229)	2
РУП "Белорусский металлургический завод" (БМЗ)			
Торцевые фрезы сборные	Твердый сплав МК8	Медный сплав М1Р0	1,6...2,0
Режущие пластины для черновой токарной обработки	Твердый сплав РТ40	Сталь 20	2,6...3,3
Режущие пластины для чистовой токарной обработки	Твердый сплав МР4	Ст 3	1,3
Волоки	Твердые сплавы	Металлокорд	1,4...1,8
ОАО "Минский моторовелозавод" (ММВЗ или Мотовело)			
Режущие пластины для черновой фрезерной обработки	Твердый сплав Т15К6	Стали ШХ15 и 4Х5МФС	3...4

дрен в Беларуси на предприятиях МТЗ, БелАЗ, Мотовело и др.

Выводы

1. Разработанный процесс ТГХО имеет двойственный характер упрочнения: на поверхности твердого сплава осаждается наноструктурированное твердосмазочное покрытие, а в подслое создается модифицированная зона с высокими напряжениями сжатия, сравнимыми с уровнем напряжений, создаваемых методами поверхностной пластической деформации.

2. При ТГХО формируются два типа композиционных структур:

– структура композиции "твердосмазочный слой – переходный слой – матрица", состоящая из макроэлементов (матрица, слой) с различными свойствами;

– нанокompозитная структура твердосмазочного покрытия после его нагрева выше 500 °С, в которой оптимально чередуются нано- и микроэлементы (нано- и поликристаллиты).

3. В результате оптимизации процесса ТГХО коэффициент трения твердосплавной поверхности при сухом скольжении снизился в 3,8 раза по сравнению с исходным состоянием. Отмечена высокая термическая стабильность нанокompозитных структур полученных покрытий, которые после нагрева до 1035 °С сохраняют низкий коэффициент трения ($f = 0,106$) при отсутствии смазки.

4. Разработан простой безэлектролизный способ ТГХО, который позволяет повысить эксплуатационную стойкость различных видов твердосплавных инструментов в 1,3–4,0 раза в сравнении со стандартными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Shmatov A.A.** Low-temperature and high-temperature thermochemical hardening technologies for hard alloys // ESDA 2006: Proceedings of the International Conference. Turin. Italy. 2006. P. 127–132.

2. **Шматов А.А.** Нанотехнология низкотемпературного термохимического упрочнения готового к эксплуатации инструмента // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение: сб. научн. тр. Минск. 2009. С. 221–230.

3. **Исследование** и компьютерное проектирование процесса ТГХО твердого сплава ВК6 / А.А. Шматов и др. // Вест. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. 2010. № 8. С. 125–133.

4. **Шматов А.А., Жавнерко Г.К.** Твердосмазочные тугоплавкие покрытия, полученные на сталях методом термогидрохимической обработки // Порошковая металлургия (Минск). 2011. № 34. С. 244–253.

5. **Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.** Материаловедение. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

6. **Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В.** Металлофизические основы упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003. 384 с.

7. **Тушинский Л.И., Плохов А.В.** Исследование структуры и физико-химических свойств покрытий. Новосибирск: Наука, 1980. 178 с.

8. **Савицкий Е.М., Клячко В.С.** Металлы космической эры. М.: Металлургия, 1978. 120 с.

9. **Материаловедение:** учебник для вузов / под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 648 с.

10. **Верещака А.С., Третьяков И.П.** Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. 192 с.

11. **Щерба В.Я., Лисовский А.Л.** Новые композиционные материалы. Новополоцк: ПГУ, 2009. 220 с.

12. **Справочник** по композиционным материалам: пер. с англ. / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. Т. 1. 447 с. Т. 2. 581 с.

13. **Антонюк В.С., Ляшенко Б.А., Сорока Е.Б.** Выбор параметров покрытий с дискретной структурой при упрочнении поверхности режущего инструмента // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 3. С. 28–39.

14. **Лыгденев Б.Д.** Фазовые превращения в сталях с градиентными структурами, полученными химико-термической и химико-термоциклической обработкой: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. Новокузнецк, 2004. 21 с.

15. **Материаловедение.** Технология конструкционных материалов / под ред. В.С. Чередниченко. М.: Омега-Л, 2008. 752 с.

16. **Наноструктурные материалы–2008.** (НАНО-2008): материалы Первой междунар. науч. конф. Мн.: Беларус. наука, 2008. 765 с.

17. **Гаркунов Д.Н., Корник П.И.** Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей машин. М.: Изд-во МСХА, 2003. 344 с.

18. **Мышкин Н.К., Петроковец М.И.** Трение, смазка, износ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 368 с.

19. **Польцер Г., Майсснер Ф.** Основы трения и изнашивания. М.: Машиностроение, 1984. 264 с.

20. **Фридман Я.Б.** Механические свойства металлов. М.: Машиностроение, 1974. Т. 2. 135 с.

21. **Витязь П.А.** Твердосмазочные покрытия в машиностроении. Минск: Бел. наука, 2007. 170 с.

22. **Бельский С.Е., Тофпенек Р.Л.** Структурные факторы эксплуатационной стойкости режущего инструмента. Минск: Наука и техника, 1984. 128 с.

23. **Суздаев И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком-Книга, 2006. 592 с.

24. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.

25. **Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия** / Я.С. Уманский и др. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

26. **Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.

27. **Научные основы** повышения малоциклового прочностности / Н.А. Махутов и др.; под. ред. Н.А. Махутова. М.: Наука, 2006. 623 с.

28. **Бойцов В.Б., Чернявский А.О.** Технологические методы повышения прочности и долговечности. М.: Машиностроение, 2005. 128 с.

29. **Фетисов Г.П., Гарифуллин Ф.А.** Материаловедение и технология металлов. М.: Изд-во Оникс, 2007. 624 с.



УДК 678.026.3

Е.Ю. Пошивалова, А.А. Фомин, В.Н. Лясников

(Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина)

E-mail: syusyukinae82@mail.ru

Влияние дисперсности порошка лантансодержащего гидроксиапатита на микроструктуру и состав покрытий внутрикостных имплантатов

Исследованы характеристики микроструктуры поверхности лантансодержащих гидроксиапатитовых покрытий внутрикостных имплантатов, полученных плазменным напылением. Определены закономерности изменения параметров микро рельефа и химического состава покрытий в зависимости от дисперсности напыляемых порошков.

Ключевые слова: лантансодержащий гидроксиапатит, плазменное напыление, рельефность покрытия, морфологическая гетерогенность.

The article studies characteristics of surface microstructure of lanthanum containing hydroxyapatite coatings on plasma sprayed intrabone implants. Change regularities of microrelief parameters and chemical composition depending on sprayed powder dispersion are defined.

Keywords: lanthanum containing hydroxyapatite, plasma spraying, coating relief, morphological heterogeneity.

Введение

Актуальной проблемой современной дентальной имплантологии является борьба с отторжением имплантатов, вызванное периимплантитом, основной причиной которого является миграция бактерий полости рта в область, окружающую имплантат. Для предупреждения подобного осложнения целесообразно использовать легирующие добавки, например лантана, в составе покрытия, который обладает антимикробными и антитромбоцитными свойствами [1]. Эти свойства, а также способность повышать фагоцитарную активность лейкоцитов крови обусловлены наличием в электронных оболочках атомов лантаноидов f -электронов и генерированных ими магнитных микрополей. Применение лантансодержащих препаратов, например лантансодержащего цеолита, способствует заживлению повреждений кожи в 2–2,5 раза быстрее, чем при использовании традиционных антисептиков и мазей на водорастворимой основе.

Существует электрохимический метод катодного внедрения лантана в плазмонапыленное титан-гидроксиапатитовое покрытие внутрикостных имплантатов, недостатком которого является необходимость устранения сопутствующих продуктов реакции и значительная длительность процесса [2].

Предполагается, что использование порошкового лантансодержащего гидроксиапатита (ЛГА), с последующим нанесением его на поверхность внутрикостного имплантата плазменным напылением, значительно снизит время изготовления изделий. Замена порошка гидроксиапатита (ГА) на ЛГА в традиционной технологии нанесения покрытий повысит биосовместимые качества имплантатов, т.е. ускорит остеоинтеграцию (приживление), улучшит трофику границы "кость–имплантат" и снизит риск послеоперационных воспалительных осложнений.

Использование нового материала, порошка ЛГА, сопряжено с выявлением оптимальных режимов его обработки с получением заданных характеристик морфологической гетерогенности и химического состава покрытий, т.е. сохранением легирующей добавки в достаточном количестве для обеспечения терапевтического эффекта. Согласно имеющимся литературным данным концентрация лантана в функциональных, в том числе остеопластических материалах, должна находиться на уровне 1 % [3].

Цель работы – определение условий сохранения легирующей добавки лантана в ЛГА при плазменном напылении. Целесообразным считается установление данной зависимости от дисперсности исходного порошка.

Методы проведения исследований

Порошок ЛГА получен перемешиванием синтезированного порошка ГА и 0,02 % раствора LaNO_3 с помощью электромагнитной мешалки, полученная смесь подвергалась старению при комнатной температуре в течение 48 ч. Синтезированный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, далее производили его сушку при температуре 200 °С в течение 6 ч и отжиг при 600 °С – 2 ч.

После механической обработки заготовки промывали в растворе ПАВ в ванне *ультразвуковой* (УЗ) очистки ПСБ-2835–05. Использовали следующие параметры УЗ-поля: интенсивность 10 Вт/см² и частота колебаний 22 кГц при длительности обработки 2 мин. Пескоструйную очистку образцов осуществляли на эжекционной установке "Чайка-20" при давлении воздуха 0,6 МПа, дисперсности частиц корундового абразива 200...500 мкм и продолжительности около 1 мин на один образец. УЗ-обезжиривание пластинчатых титановых образцов производили в спирте при тех же параметрах УЗ-поля при длительности обработки 1 мин.

Плазменное напыление порошка титана (для получения промежуточного пористого подслоя, повышающего прочность сцепления основного биоактивного слоя с титановой основой) и ЛГА проводили на установке типа ВРЕС 744.3227.001 в камере с воздушной средой. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использовали аргон. Двухслойное покрытие внутрикостных имплантатов состоит из подслоя, полученного из порошкового материала марки ПТС (ТУ14-1-3086–80), и основного слоя ЛГА; подачу порошков осуществляли вихревым питателем для порошка ПТС и инжекционно-вибрационным питателем для ЛГА. Ниже приведены режимы напыления экспериментальных покрытий (табл. 1).

Экспериментальные исследования микроструктуры ГА покрытий проводили с использованием методов профилометрии (профилометр 107622), *растровой электронной микроскопии* (РЭМ) (электронный микроскоп "MIRA II LMU", фирмы Tescan). Обработка изображений РЭМ произведена с помощью программно-аппаратного комплекса анализа геометрических параметров микрообъектов АГПМ-6М. Определяли средний размер (диаметр) структурных составляющих (в данном случае выступов), их дисперсию, а также поверхностную плотность выступов, представляющую собой количество элементов поверхности на площадке в 1 мм². Анализ химического состава полученных покрытий осуществлен с помощью *энергодисперсионного рентген-флуоресцентного*

Таблица 1

Технологические режимы напыления покрытий внутрикостных имплантатов

Технологический параметр	Величины показателей	
	Титановый подслой	Основной слой ЛГА
Ток дуги плазмотрона, А	450	500
Напряжение дуги, В	30	
Дистанция напыления, мм	110	90
Дисперсность порошка, мкм	≤ 100	70; 80; 90
Расход транспортирующего газа, л/мин	6	8
Расход плазмообразующего газа, л/мин	55	65

анализа (ЭДРФА) (детектор "INCA PentaFET×3", фирмы OXFORD Instruments).

Результаты исследования и их обсуждение

При анализе параметров микро рельефа учитывались основные показатели шероховатости Ra , Rz , $Rmax$ и Sm , а также относительные показатели однородности $Rz/Rmax$ и рельефности $Rmax/Sm$ покрытий (табл. 2). В соответствии с разработанной методикой устанавливали влияние дисперсности порошков ЛГА, изменяемой в указанном диапазоне от 70 до 90 мкм, на параметры покрытий образцов внутрикостных титановых имплантатов с титановым подслоем (см. табл. 1).

Анализируя полученные результаты шероховатости, можно сделать вывод, что наилучшая дисперсность порошка ЛГА – $\Delta = 70$ мкм, поскольку в этом случае обеспечивается достаточная рельефность покрытия $Rmax/Sm = 0,33$, и наибольшие показатели однородности рельефа $Rz/Rmax = 0,92$, а также $Ra = 4,56$ мкм и $Rz = 24,5$ мкм. У экспериментального образца № 1 фиксируется наименьшее количество единичных фрагментов из непроплавленных сплэтов, наличие которых приводит к значительному разбросу физико-механических свойств покрытий относительно средних показателей.

Одной из главных структурных характеристик биосовместимых покрытий является морфологическая гетерогенность, обусловленная специфическими условиями образования газотермических, в частности плазменных покрытий. На рис. 1 представлены изображения РЭМ-морфологии покрытий ЛГА.

Сравнительная характеристика шероховатости образцов

№ образца	Дисперсность порошка Δ, мкм	Ra, мкм	Rz, мкм	R _{max} , мкм	Sm, мкм	$\frac{R_{max}}{S m}$	$\frac{Rz}{R_{max}}$
1	70	4,56	24,5	26,67	81,10	0,33	0,92
2	80	4,14	18,40	29,30	81,73	0,36	0,63
3	90	4,18	20,83	35,57	86,40	0,41	0,59

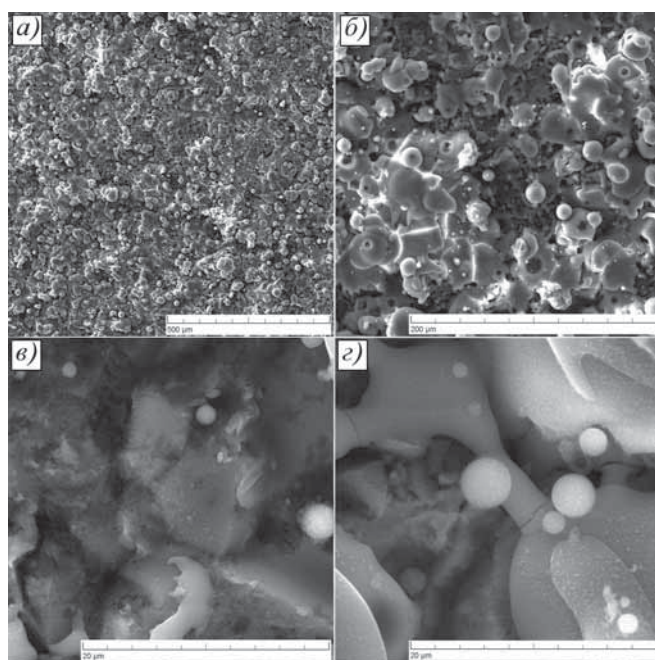


Рис. 1. РЭМ-морфологии ЛГА-покрытий: а ×264; б – ×1000; в, г – ×10 000

Обработка данных РЭМ показала, что все образцы покрытий характеризуются высокими значениями морфологической гетерогенности, оцениваемой при расчете поверхностной плотности микровыступов покрытий, их среднего диаметра и дисперсии. Повышенные значения (на 10...15 % по сравнению с традиционными ГА покрытиями и образцами № 2 и 3) данных показателей морфологии представлены у образца № 1 (табл. 3).

При большом увеличении выявляются как микрометровые сплэты, так и их отдельные субмикрометровые составляющие (рис. 1, в, г).

ЭДРФА показал, что исходный состав порошка ЛГА сохраняется (табл. 4). Характеристическое отношение Са/Р приближено к ГА, для которого оно составляет 1,67. Особый интерес также представляет дифференциальная оценка по изменению химического состава в отдельных сплэтах и их составляющих (рис. 2).

Анализ полученных данных химического состава показывает, что оплавленные сплэты характеризуются сохранением легирующей добавки лантана в коли-

Показатели морфологической гетерогенности покрытия ЛГА, полученного при использовании порошка с дисперсностью 70 мкм

№ участка	Исследуемая область поверхности, мкм×мкм	Тип структуры	Поверхностная плотность элементов, ед./мм ²	Средний размер, мкм	Дисперсия, мкм ²
1	1000×1000	Общий вид микроструктуры сплэтов	2·10 ³	15,37	18,01
2	265×265	Микроструктура сплэтов	6·10 ³	5,80	12,97
3	26×26	Микроструктура отдельных сплэтов, диспергированных при ударе об основу	2,1·10 ⁶	0,29	0,76
4	26×26	Микроструктура отдельных сплэтов, кристаллизующихся на основе	0,6·10 ⁶	0,41	1,77

Рис. 2. РЭМ-морфологии экспериментальных ЛГА-покрытий и ЭДРФА-сплэтов, располагающихся на поверхности покрытия (а) и в открытых порах (б)

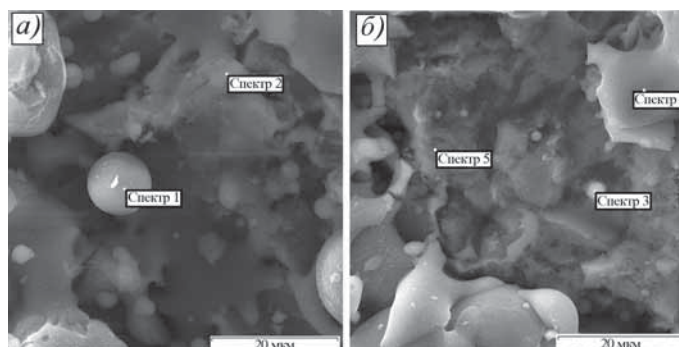


Таблица 4

Химический состав, %, покрытий ЛГА

Участок анализа	P	Ca	Ti	La	O	Ca/P
Спектр 1	12,10	27,52	–	1,04	59,34	2,27
Спектр 2	6,01	6,97	18,87	–	68,15	1,16
Спектр 3	6,21	9,08	13,39	–	68,15	1,46
Спектр 4	15,70	20,19	–	1,13	62,98	1,29
Спектр 5	0,37	0,40	31,43	–	67,80	1,08
Интегральная оценка по поверхности	11,42	18,82	6,51	1,14	62,11	1,65

честве 1 %, однако характеристическое отношение Ca/P может изменяться в широком диапазоне от 1,08 до 2,27 (табл. 4).

Частицы порошка, подвергнутые диспергированию, характеризуются сниженной величиной Ca/P, равной 1,08–1,46, и полным отсутствием лантана в своем составе. Отсюда следует, что для обеспечения необходимого содержания лантана в биоактивном покрытии внутрикостных имплантатов необходимо минимизировать воздействие факторов, приводящих к диспергированию, одним из которых считается уменьшение дисперсности напыляемого порошка.

Выводы

Результаты исследования и анализ влияния дисперсности порошка ЛГА при плазменном напылении покрытий на их морфологическую гетерогенность и химический элементный состав используются при разработке технологических рекомендаций по изготовлению внутрикостных имплантатов, обладающих улучшенными качествами биосовместимости. С уменьшением дисперсности порошка Δ до 70 мкм практически полностью исчезают непроплавленные сплэты, уменьшается количество участков с характеристическим соотношением Ca/P, значительно отличающимся от 1,67, присущим стехиометрическому ГА.

Высокая стабильность биоактивной композиции (Ca/P = 1,65) в сочетании с антимикробными и антитромбоцитными качествами (La – 1,14 %) покрытий ЛГА достигается при использовании порошка с наименьшей дисперсностью Δ = 70 мкм. Образец покрытия № 1 характеризуется повышенной на 10...15 % морфологической гетерогенностью по сравнению с традиционными покрытиями ГА и экспериментальными образцами № 2, достаточной рельефностью и высокой однородностью микрорельефа Rz/Rmax = 0,92, что в два раза превосходит аналогичную величину для покрытий ГА и в 1,5 раза – для образцов № 2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пошивалова Е.Ю., Лясникова А.В., Серянов Ю.В. Катодное внедрение лантана в плазмонапыленные титан-гидроксиапатитовые покрытия внутрикостных имплантатов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Спецвыпуск. 2008. ЮРГТУ (Новочеркасский политехнический институт). 2008. С. 53–76.
2. Пошивалова Е.Ю. Разработка комбинированной технологии электрохимического и электроплазменного формирования биоактивных композиционных покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.05, 05.09.10. Саратов, СГТУ, 2008. 209 с.



КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ

УДК 621.793.00

М.Г. Ковалева¹, Д.А. Колесников¹, А.Я. Колпаков², А.И. Поплавский², А.И. Маслов³, А.А. Москвитин³
(¹Центр коллективного пользования научным оборудованием "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" Национального исследовательского университета "Белгородский государственный университет", г. Белгород; ²Научно-исследовательская лаборатория проблем разработки и внедрения ионно-плазменных технологий Национального исследовательского университета "Белгородский государственный университет", г. Белгород; ³ООО "СКИФ-М", г. Белгород)
E-mail: Kovaleva@bsu.edu.ru

Адгезионные характеристики и термостойкость наноструктурных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом*

Представлены результаты исследования покрытий $Zr:O-Cr:N$, $AlTiSiN-Ti:N-Cr:N$, сверхтвердого аморфного углерода ($a:C$) с использованием растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, микроиндентирования и скретч-тестирования на пластичность и адгезионно-когезионную прочность. Показано, что совокупность различных параметров скрайбирования позволяет определить пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам адгезионного и когезионного разрушения покрытий, что может быть использовано для определения термостойкости тонких твердых покрытий. Представлены результаты исследования термической стабильности покрытий при отжиге с последующей оценкой адгезионной прочности. Описаны особенности деформации и разрушения покрытий различного состава при проведении адгезионных испытаний. Установлено, что наибольшей адгезией к основе и термостойкостью обладают покрытия на основе $AlTiSiN-Ti:N-Cr:N$.

Ключевые слова: нанокompозиты, сверхтвердые покрытия, вакуумно-дуговой метод, термостойкость, микротвердость, адгезия.

The results of studies of coatings $Zr:O-Cr:N$, $AlTiSiN-Ti:N-Cr:N$, $a:C$, obtained by vacuum-arc method, using a scanning electron microscope, transmission electron microscopy, microindentation and scratch-testing for plasticity and adhesion-cohesive strength are resulted. It is shown that the combination of different parameters of scratch tests to determine the threshold value of the critical load, leading to different types of adhesive and cohesive fracture of surfaces, which can be used to investigate the thermal stability of thin hard coatings. The results of studying the thermal stability of coatings during annealing with following evaluation of adhesive strength are shown. The features of deformation and fracture of coatings of different compositions during the adhesion tests are described. It is established that the coatings of $AlTiSiN-Ti:N-Cr:N$ have the highest adhesion to the substrate and thermal stability.

Keywords: nanocomposites, superhard coatings, vacuum-arc method, thermal stability, microhardness, adhesion.

Введение

Область исследования наноструктурных объектов является наиболее быстроразвивающейся в современном материаловедении, поскольку сверхтонкая дисперсная структура становится причиной существенного улучшения, а в отдельных случаях — коренного изменения свойств материала [1–3].

* Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ "БелГУ" "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" в рамках х/д № 102/10 НИР "Проведение комплексного исследования физико-механических свойств сверхтвердых наноструктурных покрытий и доработка технологического оборудования", при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках контракта № 8375р/13454 с Фондом содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере и контракта № 16.552.11.7087.

Особый класс наноструктур — нанокompозиты, которые характеризуются гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средними линейными размерами структурных элементов менее 100 нм [4]. Как правило, такими структурными элементами являются аморфная матрица и включения нанокристаллической фазы. Уникальность нанокompозитных материалов заключается в высокой объемной доли границ раздела фаз и их прочности, в отсутствие дислокаций внутри кристаллитов, возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз, а также взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов [5]. Все эти факторы (свойства) позволяют получать на основе таких покрытий наноматериалы с высокими физико-химическими и физико-механическими свойствами [3].

Важным направлением промышленного применения нанокompозитных покрытий является создание сверхтвердых покрытий методом вакуумно-дугового осаждения [6]. При этом следует учитывать, что кроме высокой твердости в сочетании с достаточной вязкостью материал сверхтвердых нанокompозиционных покрытий должен обладать высокой адгезионной прочностью [7]. Поэтому интересными представляются исследования гетерогенных систем "покрытие—подложка" с точки зрения концепции структурных уровней деформации, поскольку в условиях механического нагружения в этих системах происходит самосогласованное развитие пластического течения в условиях наличия высоких внутренних напряжений и их градиентов, наличия сопряжения высокопрочной, как правило, хрупкой поверхностной пленки с основным объемом материала, обладающим существенно более низкой прочностью и высокой пластичностью [8].

Вопросы адгезионной прочности нанокompозитных покрытий мало освещены в литературе. В связи с чем исследование характеристик межфазного взаимодействия на границе покрытие—подложка, установление закономерностей влияния различных факторов на величину адгезионной прочности — это задачи, решение которых необходимо для совершенствования технологии получения нанокompозитных сверхтвердых покрытий.

Цель работы — исследование микротвердости, адгезионной прочности и термической стабильности наноструктурных сверхтвердых покрытий Zr:O—Cr:N, AlTiSiN—Ti:N—Cr:N, a:C на подложках из твердого сплава, полученных вакуумно-дуговым методом.

Материалы и методы проведения исследований

Покрытия Zr:O—Cr:N, AlTiSiN—Ti:N—Cr:N, а также сверхтвердого аморфного углерода (a:C) получены методами непрерывного и импульсного вакуумно-дугового распыления на установке для нанесения композиционных покрытий УВНИПА-1-011, оснащенной газовым ионным источником, тремя вакуумно-дуговыми источниками металлической плазмы, один из которых оснащен системой электромагнитной очистки плазменного потока от макрочастиц, а также импульсным источником углеродной плазмы. Покрытие Zr:O—Cr:N получали распылением катодов, изготовленных из циркония и хрома при токах дуги 70...80 А и напуске в вакуумную камеру кислорода (при получении слоя Zr:O) и — азота (при получении слоя Cr:N). Покрытие AlTiSiN—Ti:N—Cr:N получали распылением катодов из сплава AlTiSi, Ti и Cr. Давление газов поддерживали в пределах 0,1...0,5 Па. Предварительно вакуумную камеру откачивали до давления не выше 0,001 Па, затем проводили травление поверхности образцов ускоренными ионами газа (аргона) и металлов [9]. Покрытия сверхтвердого аморфного углерода получали импульсным вакуумно-дуговым распылением графита МПГ-6 по способу, описанному в работе [10]. В качестве подложки использовали твердый сплав WC—Co.

Исследования поперечной структуры скола покрытий и их элементного состава проводили на растровом электронно-ионном микроскопе "Quanta 600". Структуру аморфных углеродных покрытий исследовали с помо-

щью просвечивающего электронного микроскопа "JEM 2100" в режиме на просвет. Микротвердость подложки и системы "покрытие—подложка" измеряли с помощью микротвердомера DM8 компании "AFRI" при нагрузке 25...200 г. Время внедрения индентора в поверхность материала составило 15 с. Для испытания покрытий в целях определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию и механизма разрушения использовали скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Для определения адгезионной прочности покрытия на его поверхность при непрерывно нарастающей нагрузке наносили царапины алмазным сферическим индентором типа "Роквелл С" с радиусом закругления 200 мкм. Испытания были проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 1 до 50...70 Н со скоростью 10 мм/мин, длина царапины составляла 5 мм.

Для определения термостойкости покрытий использовали три метода: метод анализа элементного состава покрытия до и после отжига с использованием рентгеноструктурного микроанализатора, которым оснащен растровый электронный микроскоп "Quanta 600"; метод, основанный на сравнении микротвердости покрытий до и после отжига; метод, основанный на сравнении адгезионной прочности покрытия до и после нагрева в течение 1 ч на воздухе. Для отжига использовали муфельную печь "NABERTERM".

Результаты исследований и их обсуждение

С помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что покрытия на основе Zr:O имеют столбчатую (колумнарную) структуру, а покрытия AlTiSiN — однородную аморфную структуру (рис. 1).

Исследования покрытий a:C с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что все они имеют рентгеноаморфную структуру без кристаллических включений (рис. 2). Углеродная плазма, конденсируясь на поверхности подложки, образует однородную аморфную структуру с преобладанием sp^3 -фазы, о чем свидетельствует величина энергии плазмона (29,1 эВ), полученная методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [11].

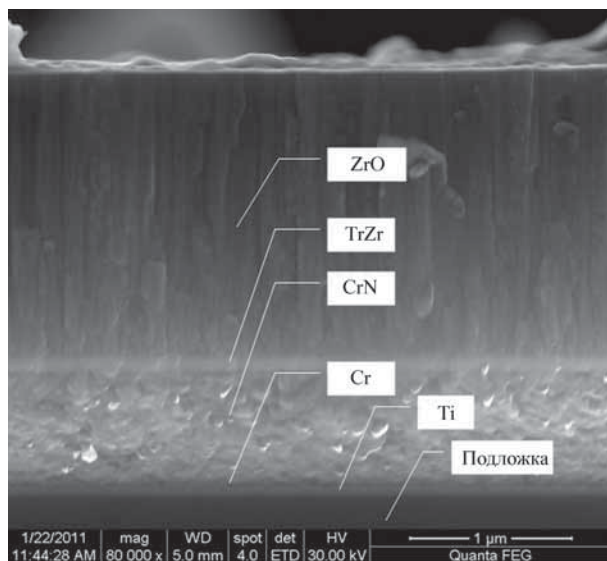
В табл. 1 приведены результаты измерений исходной микротвердости покрытий до отжига и после отжига при характерной (пороговой) для каждого покрытия температуре, при которой наблюдается изменение их микротвердости. Необходимо отметить, что для каждого из покрытий причина изменения твердости при отжиге различна, в частности изменение микротвердости аморфного углеродного покрытия связано с увеличением в нем процентного содержания sp^2 -фазы, характерной для графита. Для покрытия AlTiSiN—Ti:N—Cr:N возможен отжиг радиационных дефектов, а для покрытия Zr:O—Cr:N — потеря адгезии, что хорошо видно на электронно-микроскопическом изображении участка индентирования покрытия (рис. 3).

Для определения адгезионной прочности покрытий использовали скретч-тестирование. Несмотря на то, что критическая нагрузка является хорошим индикатором для установления момента потери адгезионной связи

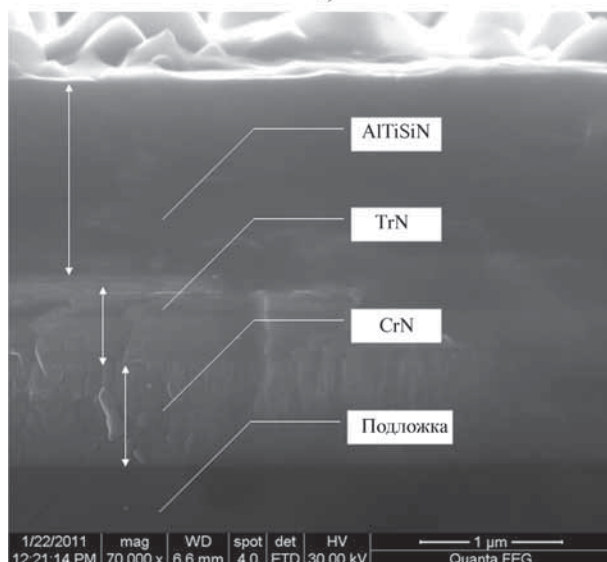
Таблица 1

Результаты измерений микротвердости

Вид покрытия	Пороговая температура, °С	Микротвердость систем "покрытие-подложка", HV0,05	
		В исходном состоянии	После отжига
Zr:O–Cr:N	600	2165	1800
AlTiSiN–TiN–Cr:N	800	3200	2800
a:C	400	8000	3000



а)



б)

Рис. 1. Морфология поперечного скола нанопокровтий Zr:O–Cr:N (а), AlTiSiN–TiN–Cr:N (б)

системы "покрытие-подложка", не всегда легко определить ее по изменению силы трения. Следовательно, необходимо проводить дополнительные исследования следа

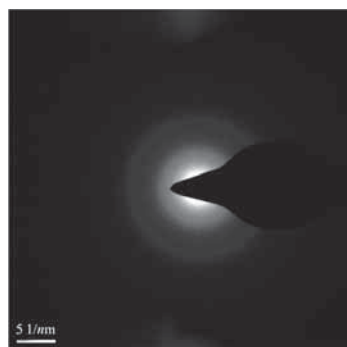


Рис. 2. Дифрактограмма а:С покрытия, полученная на просвечивающем электронном микроскопе "JEM2100"

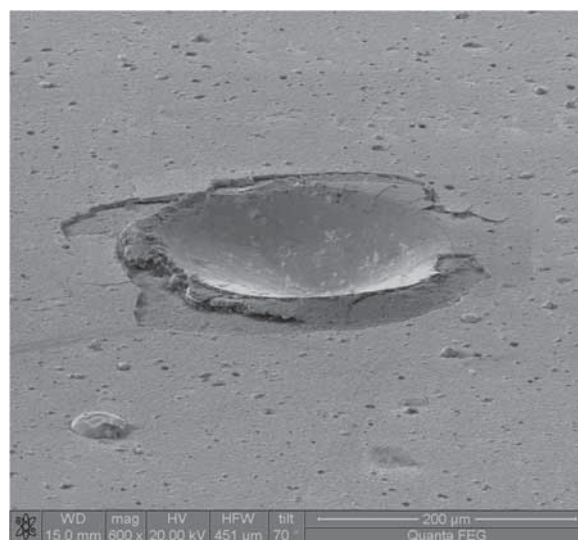


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение участка индентирования покрытия Zr:O–Cr:N

деформирования покрытия после испытания. В работе момент адгезионного и когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, и растрового электронного микроскопа, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытий Zr:O, AlTiSiN–TiN–Cr:N, а:С в исходном состоянии и после отжига (табл. 2). Согласно полученным результатам покрытие AlTiSiN–TiN–Cr:N обладает наибольшей адгезионной прочностью.

Рассмотрим результаты скретч-тестирования на примере покрытия Zr:O–Cr:N (рис. 4). Условно процесс разрушения покрытия при царапании индентором можно разделить на четыре стадии. В диапазоне нагрузки от 1 до 27,85 Н происходит монотонное проникновение индентора в покрытие: коэффициент трения слабо увеличивается (зафиксировано частичное когезионное разрушение покрытия), сигнал акустической эмиссии сохраняется неизменным. Скольжение алмазного индентора по пленке проходит с очень низким коэффициентом трения (менее 0,10). По мере поступательного движения индентора и увеличения нагрузки от 27,85 до 45,08 Н происходит выдавливание материала перед индентором. Преодоле-

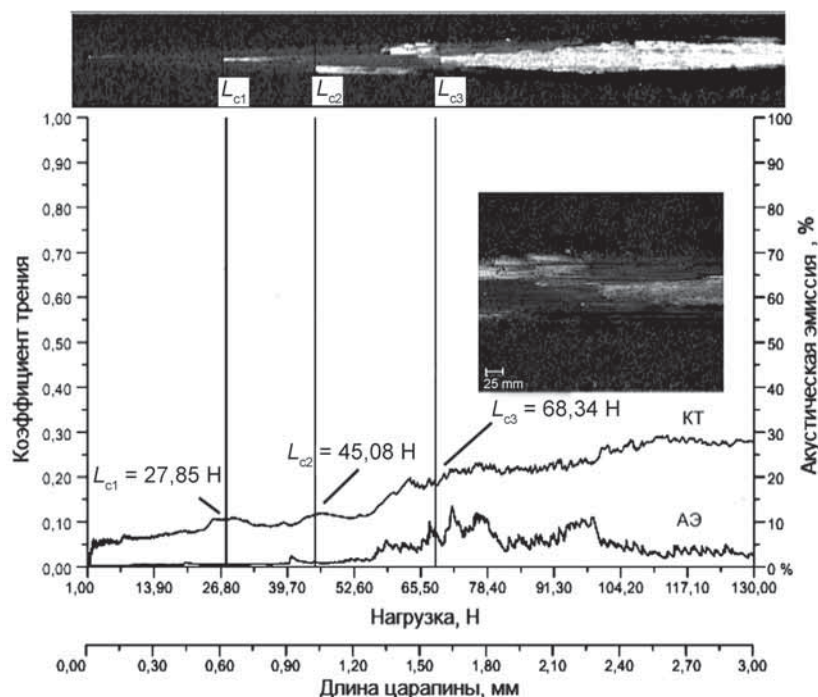


Рис. 4. Зависимости параметров скретч-теста покрытия Zr:O–Cr:N – акустической эмиссии (АЭ) и коэффициента трения от приложенной нагрузки

Таблица 2

Результаты скретч-тестирования покрытий

Вид покрытия	Пороговая температура, °C	Критическая нагрузка, Н	
		В исходном состоянии	После отжига
Zr:O–Cr:N	600	68,34	55,70
AlTiSiN–Ti:N–Cr:N	800	163,4	126,68
a:C	400	41,45	35,0

ние индентором образовавшегося бугорка сопровождается сначала ростом коэффициента трения, затем его уменьшением, что может быть связано с налипанием покрытия на индентор. Накопление и релаксация энергии упругой деформации приводит к частичному отслаиванию покрытия на дне царапины, момент появления ко-

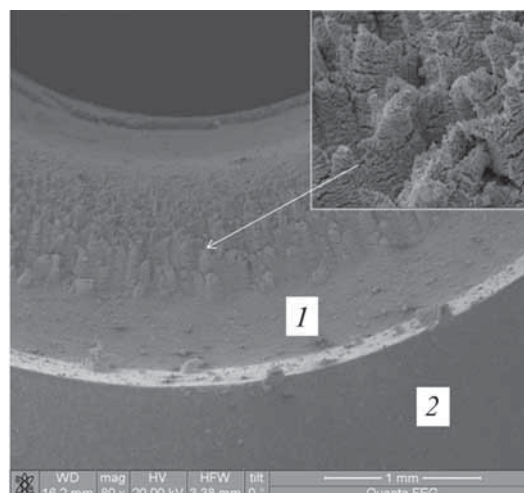


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности твердосплавной пластины (WC–Co) после отжига при температуре 800 °C: 1 – поверхность без покрытия; 2 – поверхность с покрытием AlTiSiN–Ti:N–Cr:N

торого отмечен пиком акустической эмиссии, что также подтверждается соответствующим оптическим изображением области разрушения покрытия. По мере нарастания нагрузки от 45,08 до 68,34 Н происходит образование шевронных трещин на дне царапины, покрытие вдавливается в материал подложки и разрушение покрытия идет по когезионно-адгезионному механизму. При нагрузке 68,34 Н наблюдали постепенное вязкое (пластичное) истирание покрытия, достижение материала подложки, разрушение покрытия носило адгезионный характер.

Особый интерес представляют результаты исследования термостойкости покрытия AlTiSiN–Ti:N–Cr:N на твердом сплаве. На рис. 5 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности твердосплавной пластины (WC–Co) после отжига при температуре 800 °C. Морфология поверхности твердого сплава без покрытия (1) после отжига существенно изменилась, изменений в морфологии поверхности, защищенной покрытием (2), не наблюдалось.

В табл. 3 приведен элементный состав поверхности покрытия AlTiSiN–Ti:N–Cr:N, полученный методом рентгеноструктурного микроанализа до отжига и после

Таблица 3

Элементный состав поверхности покрытия AlTiSiN–Ti:N–Cr:N, % ат., в зависимости от режима термообработки

Режим термообработки	C	N	O	Al	Si	Ti	Cr	W	Co
До отжига	–	30,10	9,73	37,39	3,45	19,12	0,21	–	–
После отжига:									
точка 4	–	27,60	36,06	30,06	–	5,95	–	0,26	0,08
точка 1	8,62	30,92	26,40	28,28	–	5,39	0,27	0,09	0,03
точка 2	9,44	45,91	14,06	24,26	–	4,55	0,84	0,74	0,18
точка 3	79,98	–	–	4,19	–	3,84	–	8,98	3,01

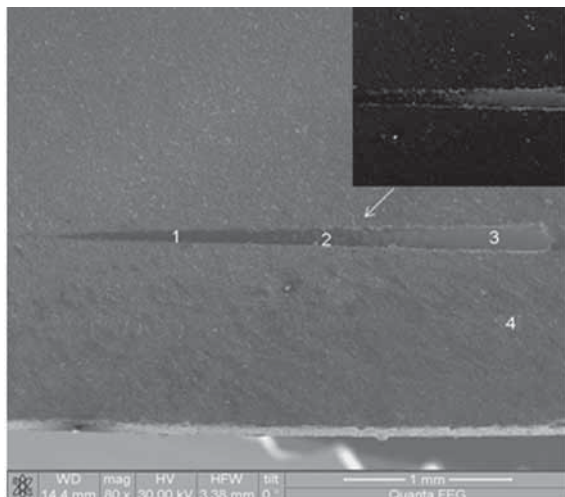


Рис. 6. След деформирования на поверхности подложки с покрытием AlTiSiN–Ti:N–Cr:N после отжига при температуре 800 °С

отжига по линии скрайбирования покрытия в ходе скретч-тестирования при температуре 800 °С. Точки анализа показаны на рис. 6.

Анализируя результаты, приведенные в табл. 3, можно сделать вывод о высоких защитных свойствах покрытия AlTiSiN–Ti:N–Cr:N. А именно, эффект нарушения сплошности покрытия наблюдается только в точке 3, соответствующей критической нагрузке 126,68 Н (см. табл. 2). Кроме того, анализ данных таблицы "до отжига" и "после отжига, точка 4" позволяет наблюдать изменение элементного состава (увеличение содержания кислорода, незначительное уменьшение содержания алюминия и уменьшение содержания титана).

Выводы

1. Методом растровой электронной микроскопии определена структура поперечного скола нанопокровов Zr:O–Cr:N, AlTiSiN–Ti:N–Cr:N, а:С на подложке из твердого сплава и толщина элементарных нанослоев.
2. Показано, что анализ комплекса параметров скретч-тестирования (коэффициент трения, величина акустического сигнала), а также оптического изображения поверхности тестирования позволят повысить достоверность определения критической нагрузки, характеризующей адгезионную прочность тонких покрытий Zr:O–Cr:N, AlTiSiN–Ti:N–Cr:N, а:С.

3. Для повышения достоверности определения термостойкости тонких покрытий целесообразно совмещать три метода: метод микроиндентирования, скретч-тестирования и рентгеноструктурный микроанализ.

4. Установлено, что наибольшей адгезией к основе твердого сплава и термостойкостью обладают покрытия на основе AlTiSiN–Ti:N–Cr:N.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Vepruk S., Reiprich S.** A concept for design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films*. 1995. V. 268. P. 64–67.
2. **Nanostructured Coating** (Eds. A.Gavaleiro, J.T.De Hosson), Springer-Verlag: Berlin, 2006.
3. **Левашов Е.А., Штанский Д.В.** Многофункциональные наноструктурированные пленки // *Успехи химии*. 2007. № 76(5). С. 501–509.
4. **Скорород В.В., Рагуля А.В.** Наноструктурная керамика и нанокompозиты: достижения и перспективы // *Прогресивні матеріали і технології: У 2-х т.* Київ: "Академперіодика", 2003. Т. 2. С. 7–34.
5. **Структура** и физико-химические свойства комбинированных нанокompозитных защитных покрытий / А.Д. Погребняк, М.М. Даниленок, Ф.Ф. Комаров, Н.К. Ердубаева, В.М. Береснев, А.А. Дробышевская, Г.В. Кирик, С.Н. Братушка, П.В. Жуковский, С.Н. Дуб, В.В. Углов, А.П. Шипиленко // *Физическая инженерия поверхности*. 2007. Т. 5. № 3–4. С. 186–196.
6. **Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.** Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2008. № 2. С. 119–130.
7. **Шауцуков А.Г.** Современное представление о возможных механизмах адгезии металлических пленок к различным подложкам // *Прикладная физика*. 2006. № 5. С. 16–21.
8. **Адгезионная** прочность нанокompозитных покрытий Zr–Ti–Si–N, полученных вакуумно-дуговым методом / В.М. Береснев, П.В. Турбин, М.Г. Ковалева, Д.А. Колесников, Л.В. Маликов, В.В. Грудницкий, Ю.С. Стадник, Ю.С. Букальцева // *Физическая инженерия поверхности*. 2010. Т. 8. № 4. С. 314–320.
9. **Влияние** дозы облучения ионами титана на износостойкость углеродного покрытия / Н.В. Камышанченко, М.Г. Ковалева, А.Я. Колпаков, А.И. Маслов, А.И. Поплавский // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2006. № 3. С. 29.
10. **Пат. 2430986 РФ.** Способ формирования сверхтвердого аморфного углеродного покрытия в вакууме / А.А. Москвитин, А.И. Маслов, А.Я. Колпаков, А.И. Поплавский.
11. **Влияние** степени легирования азотом и толщины на электропроводность и морфологию наноразмерных углеродных покрытий на кремнии / А.Я. Колпаков, И.В. Суджанская, М.Е. Галкина, И.Ю. Гончаров, А.И. Поплавский, С.С. Манохин // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6. № 3–4. С. 43–46.

ООО "Издательство **Машиностроение**", 107076, Москва, Стромьинский пер., 4.

Учредитель ООО "Издательство **Машиностроение**".

E-mail: utp@mashin.ru. Web-site: www.mashin.ru.

Телефоны редакции журнала: (499) 268-40-77, 269-54-96; факс: (499) 268-85-26, 269-48-97.

Дизайнер *Подживотов К.Ю.* Технический редактор *Жиркина С.А.* Корректоры *Сажина Л.И., Соношкина Л.Е.*

Сдано в набор 05.12.12 г. Подписано в печать 22.01.13 г. Формат 60×88 1/8.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,88. Свободная цена.

Оригинал-макет и электронная версия подготовлены в ООО "Издательство **Машиностроение**".

Отпечатано в ООО "Белый ветер", 115407, Нагатинская наб., д. 54, пом. 4