

2. Методом рентгеноспектрального анализа установлено более благоприятное распределение элементов, особенно на участке перехода "покрытие - матрица" для варианта с комплексной поверхностной обработкой, что свидетельствует о высокой прочности адгезионных связей между покрытием и матрицей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин / [под ред. А.П.Гусенкова]. – М.: Наука, 1992. – 404с.
2. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение / М.Хокинг, В.Васантасри, П.Сидки; под ред. Р.А.Андриевского. – М: Мир, 2000. – 518с.
3. Верещака А.С. Работоспособность инструмента с износостойким покрытием / Верещака А.С. – М.: Машиностроение, 1993. – 386с.

УДК 621.9

СЕЙТКУЛОВ А.Р., к.т.н.

ИСЛАМКУЛОВ К.М., д.т.н., профессор

Международный казахско-турецкий университет имени Х.А.Ясави

### ПРИНЦИПЫ ПОДБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ

**Введение.** Основными конструкционными материалами в машиностроении, из которых изготовлено большинство деталей машин и механизмов, являются металлы и их сплавы. Наибольшее применение в промышленности получили черные металлы, в частности сплавы на основе железа, так как они обладают устойчивыми и достаточно высокими механическими характеристиками в течение продолжительного времени и, кроме того, дешевы. В исходном (отожженном) состоянии эти материалы в узлах трения практически не используются. Традиционными технологическими методами повышения их поверхностной твердости и износостойкости являются объемная или поверхностная закалка и легирование, поверхностное пластическое деформирование металлических материалов, а также наплавка и нанесение металлических гальванических покрытий. Все эти методы в значительной степени уже исчерпали свои возможности.

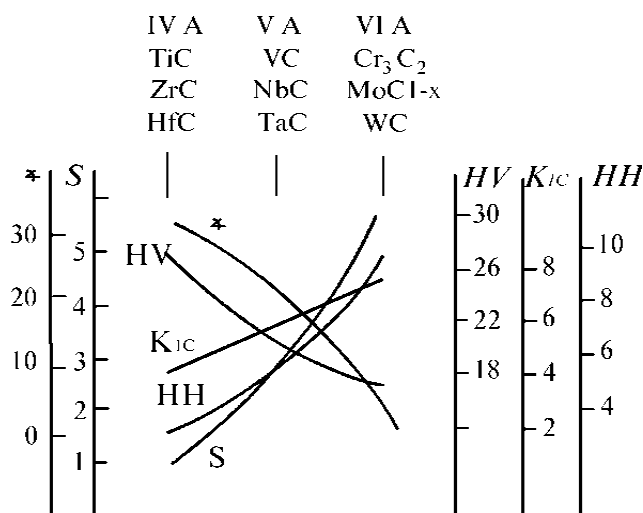
**Постановка задачи.** Проблемы с выбором материалов покрытия возникают в основном из-за ряда практически несовместимых требований, таких как обеспечение прочной адгезии покрытия к подложке и слабого взаимодействия поверхности покрытия с контртелом или высокая твердость и высокая вязкость покрытия, которые, как правило, не могут быть удовлетворены одновременно. Например, увеличение твердости и прочности обычно сопровождается уменьшением вязкости и адгезии.

Твердых материалов известно большое количество, поэтому важно иметь критерии выбора из них наиболее предпочтительных для использования в качестве покрытий. Неоценимую помощь могут оказать сведения о составе, структуре и свойствах известных компактных твердых материалов и покрытий, полученных различными способами.

**Результаты работы.** Твердые материалы, перспективные для применения в качестве покрытий, могут быть подразделены на три группы в зависимости от типа химической связи между атомами: 1) с металлической связью (металлоподобные бориды, карбиды, нитриды и силициды переходных металлов); 2) с ковалентной связью (карбиды, бориды и нитриды алюминия, кремния и бора, а также алмаз и бор); 3) с ионной связью (оксиды алюминия, циркония, титана, хрома, бериллия).

Все соединения характеризуются высокой твердостью и высокими температурами плавления. Модуль Юнга имеет наименьшие значения для твердых тел с ионной связью, а коэффициент термического расширения увеличивается в общем случае от твердых материалов с ковалентной связью к материалам с металлической и ионной связями. Анализ приведенных данных показывает, что каждая из групп твердых материалов имеет свои преимущества и недостатки при применении их в виде покрытий. Однако наиболее перспективными представляются тугоплавкие химические соединения с металлическими связями (металлоподобные соединения).

В металлоподобных твердых материалах металлические связи, так же как и локализованные связи металл-неметалл, отвечают за их физико-механические свойства. Вклад металлической связи у металлоподобных твердых материалов возрастает при переходе от металлов IV к металлам VI группы. Как следствие этого, изменяются их свойства. Так, при переходе от карбидов переходных металлов IV к VI группе наблюдается уменьшение твердости при комнатной температуре, увеличение горячей твердости и вязкости разрушения, уменьшение угла смачивания металлами и увеличение растворимости в Fe, Co, Ni (рис.1).



$K_{1c}$  – вязкость разрушения, МПа·м<sup>1/2</sup>; HN – горячая твердость (TiC, TaC, WC, 800°C), ГПа; HV – твердость по Виккерсу, ГПа; < – угол смачивания (средние значения); S – растворимость в Fe, Co, Ni (мол %, 1300-1500°C)

Рисунок 1 – Свойства карбидов переходных металлов IV-VI групп периодической системы элементов

Металлоподобные твердые материалы, особенно карбиды и нитриды, имеют широкие области гомогенности. Это обеспечивает возможность регулирования свойств в широких пределах, что наглядно демонстрируется изменением твердости (рис.2) и прочности на разрыв (рис.3), измеренных для различного состава. Варьируя соотношением содержания неметалла и металла в соединении можно изменять многие свойства материала. В пределах областей гомогенности в нитридах и карбидах при снижении температуры могут выделяться новые фазы определенного химического состава. Эти выделения существуют в матрице в виде отдельных включений либо располагаются по границам зерен. Появление новых низкотемпературных фаз может приводить к увеличению твердости материала до 30%. Эти установленные закономерности для компактных материалов подтверждены и для покрытий. Так, известно образование в покрытии TiN<sub>1-x</sub> новой фазы Ti<sub>2</sub>N, обладающей повышенной по сравнению с матрицей твердостью.

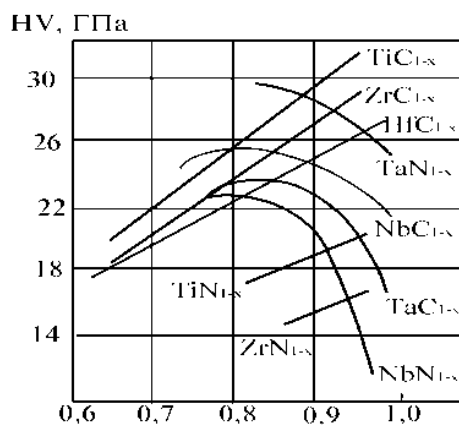


Рисунок 2 – Зависимость твердости от отношения C/Ta

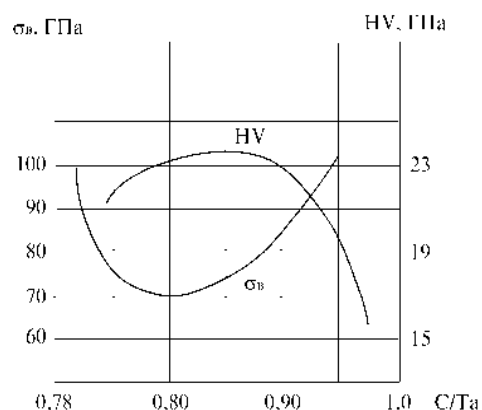


Рисунок 3 – Зависимость твердости и прочности содержания неметалла к металлу от отношения C/Ta для TaC<sub>x</sub>

Немаловажной характеристикой металлоподобных твердых материалов, которую нельзя не учитывать, является анизотропия их свойств. Твердость  $TiB_2$  и  $TiC$ , например, отличается на 30% в зависимости от ориентации кристаллической решетки. Процессы нанесения покрытий часто обеспечивают получение материала с определенной ориентацией кристаллов и, следовательно, позволяют управлять свойствами покрытий.

Изменение свойств металлоподобных твердых материалов осуществляется также созданием композиции на основе двух, трех и более переходных металлов.

Двойные карбиды и нитриды переходных металлов в большинстве случаев полностью растворимы в твердом состоянии. Как области полной растворимости, так и области разрыва растворимости при низких температурах могут быть использованы для оптимизации свойств покрытий. Карбиды и нитриды также полностью растворимы друг в друге, и трех-, четырехкомпонентные композиции часто характеризуются экстремальными свойствами.

Кроме трех- и четырехкомпонентных смешанных фаз известно около 600 тройных комплексных карбидов и нитридов. Из-за хрупкости большинства из этих композиций в качестве материалов покрытий можно использовать только некоторые из них: это фазы, имеющие структуры типа  $CrAlC$  и  $CaTiO_3$ . Такие представители сложных соединений, как  $Ti_2AlC$  или  $Ti_3AlN$  уже исследуются в качестве материалов покрытий, обладающих комплексом положительных свойств (твердостью, вязкостью, абразивной стойкостью и др.).

Оптимизацию свойств материалов покрытий можно осуществлять получением многофазных и многослойных покрытий. Для многофазных материалов и тем более для многослойных покрытий важное значение имеет характер взаимодействия фаз на границах раздела (фаз, слоев). Результаты исследования компактных материалов позволяют выделить по крайней мере три вида поверхностей раздела: 1) согласованные (когерентные) или частично согласованные на уровне кристаллических решеток поверхности раздела (рис.4, а); 2) поверхности раздела с "переходной" (перемешанной) зоной (рис.4, б); 3) свободные невзаимодействующие (или слабодействующие) друг с другом поверхности (рис.4, в).

Металлоподобные твердые материалы, как правило, образуют согласованные или полусогласованные поверхности раздела с металлами и другими металлическими материалами. Так, карбиды и нитриды переходных металлов с диборидами переходных металлов образуют согласованные поверхности раздела с низкой энергией. Примером могут служить многослойные и двухфазные покрытия  $TiC/TiB_2$ , обладающие более высокой износостойкостью, чем однофазные.

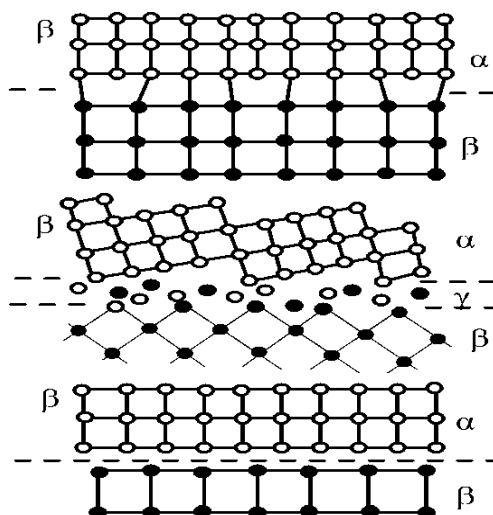
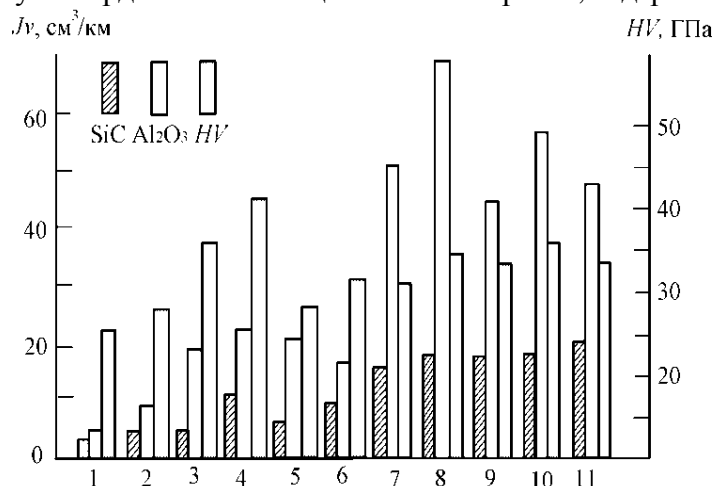


Рисунок 4 – Типы организации границ раздела в многофазных (многослойных) покрытиях (а также на границе подложка-покрытие)

Поверхности раздела между металлоподобными и твердыми материалами с ионной связью часто имеют "переходную" зону переменного состава (например, TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Свойства покрытия сильно зависят от состава и структуры этого промежуточного слоя.

Поверхность раздела между твердыми материалами с ковалентной связью может быть отнесена к типу поверхностей, образованных практически невзаимодействующими друг с другом фазами с преимущественно слабой адгезией (например, В<sub>4</sub>С/BN и В<sub>4</sub>С/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Важная роль границ раздела для материалов триботехнического назначения представляется очевидной, если сравнить результаты испытаний на абразивный износ однофазных и двухфазных компактных материалов. Из рис.5 следует, что более высокая абразивная стойкость является не только функцией высокой твердости. Например, абразивная стойкость карбида бора – материала с очень высокой твердостью – в три раза меньше, чем у имеющего меньшую твердость композиционного материала, содержащего В<sub>4</sub>С.



1 – TiC; 2 – TiB<sub>2</sub>; 3 – SiC; 4 – B<sub>4</sub>C; 5 – B<sub>4</sub>C - LaB<sub>6</sub>; 6 – B<sub>4</sub>C - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80/20); 7 – B<sub>4</sub>C - TiB<sub>2</sub> - SiC (60/20/20); 8 – B<sub>4</sub>C - SiC (63/37); 9 – B<sub>4</sub>C - TiB<sub>2</sub> (80/20); 10 – B<sub>4</sub>C - TiB<sub>2</sub> (75/25); 11 – B<sub>4</sub>C - ZrB<sub>2</sub> (80/20)

Рисунок 5 – Абразивная стойкость и твердость различных однофазных и многофазных композитных материалов (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- абразив)

Трение твердых материалов с ковалентной и ионной связями, таких как SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во многом схоже и определяется как структурой, так и поверхностными химическими реакциями. Трение и износ у таких керамических материалов анизотропны в условиях как абразивного, так и адгезионного изнашивания. Адсорбированные слои на поверхности играют важную роль в снижении трения. Увеличение температуры приводит к их десорбции и увеличению коэффициента трения.

Адгезия оксидных керамик к металлам, если последние образуют стабильные оксиды, может осуществляться через ионы кислорода внешнего атомного слоя керамики. При контакте с неактивными металлами сильных химических связей не образуется.

Таким образом, используя специфические индивидуальные характеристики различных твердых материалов, можно конструировать покрытия, в которых внутренний слой обеспечивает хорошую адгезию к подложке, один или несколько промежуточных слоев отвечают за твердость и прочность, а внешний слой уменьшает трение, адгезию и способность к взаимодействию с контртелом. Очевидная предпочтительность создания для триботехнических целей многофазных и многослойных покрытий требует усиленного внимания к оптимизации состава на границе фаз (слоев) с целью обеспечения высокой адгезии. Эффективность этого направления подтверждена значительно более высокой работоспособностью инструментальных неперетачиваемых пластинок с многослойными покрытиями по сравнению с однослойными.

**Выводы.** В целом задача создания качественных модифицированных поверхностных слоев и защитных покрытий может быть разделена на два основных этапа, которые в значительной степени взаимосвязаны. Во-первых, необходимо выбрать или разработать состав покрытия или модифицированного поверхностного слоя, который в комплексе с основным материалом должен создавать совместимую и практически полезную систему. Для покрытия это означает правильно выбранный материал (композиция), для модифицированного слоя – легирующий элемент или соединение. Во-вторых, необходимо разработать такую экономически оправданную технологию получения покрытия или поверхностного слоя, которая обеспечила бы их максимальную надежность в работе. Каждая конкретная задача требует своего индивидуального подхода к разработке состава покрытия и технологии его получения.

Перспективной технологией создания покрытий и модифицированных поверхностных слоев с заданными триботехническими свойствами является вакуумная ионно-плазменная технология, позволяющая получать износостойкие, антифрикционные покрытия и модифицированные поверхностные слои и гибко управлять их свойствами без существенного термического воздействия на основной объем деталей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение / Хокинг М., Васантасри В., Сидки П.; под ред. Р.А.Андреевского. – М.: Мир, 2000. – 518с.
2. Новое в технологии получения материалов / [Манохин А.И., Поживанов А.М., К.А. Блинов К.А. и др.]; под ред Ю.А.Осипьяна, А.Хауффа. – М.: Машиностроение, Наука, 1990. – 448с.
3. Технологические методы повышения долговечности машин криогенной техники / [Б.Т.Грязнов, А.Н.Зинкин и др.]. – Новосибирск: Наука, 1999. – 272с.