

**В. Ф. Горбань^{1,*}, А. О. Андреев², В. А. Столбовой²,
Е. И. Бужинець¹, А. Д. Костенко¹**

¹Институт проблем материаловедения

им. И. М. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

²Национальный научно-технический центр

“Харьковский физико-технический институт”,

г. Харьков, Украина

*gvf@ipms.kiev.ua

Свойства композиционного многослойного твердого покрытия Zr–ZrN

Определены механические и триботехнические характеристики композиционных многослойных покрытий Zr–ZrN на воздухе в температурном интервале 20–900 °С. Установлено, что коэффициент трения композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN в паре со сталью 65Г имеет тенденцию к снижению при уменьшении скорости и увеличении нагрузки на образец от 10 до 30 кГ. Исследованы свойства покрытий в интервале температур 20–900 °С и показано, что твердость при нагрузке 1 кГ плавно снижается с 19 до 3,2 ГПа. Установлено, что твердость в дорожке трения покрытия увеличилась с 23 до 25 МПа, а твердость контртела – в два раза (с 4,5 до 9,0 ГПа). Выявлено, что коэффициент трения композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN в паре с алмазом при скорости 16 мм/с находится в пределах 0,26–0,28.

***Ключевые слова:** скорость скольжения, давление, интенсивность изнашивания, твердость, модуль Юнга, композиционное покрытие.*

Нитриды, обладая высокой твердостью, достаточно широко используются в качестве покрытий для повышения ресурса работы инструментов и элементов штамповой оснастки [1–4]. Однако для защиты от эрозийного износа требуются толстые (более 50 мкм) покрытия. Высокие внутренние напряжения усложняют технологию вакуумно-дугового получения толстых нитридных покрытий. Одним из направлений получения толстых твердых покрытий являются композиционные многослойные покрытия, в которых для повышения твердости входят нитридные слои [5].

Целью данной работы было исследование высокотемпературных свойств и характеристик износа толстых (более 100 мкм) композиционных многослойных покрытий Zr–ZrN.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные многослойные покрытия Zr–ZrN получены вакуумно-дуговым методом в установке Булат-6. В качестве подложки использовали цилиндры из нержавеющей стали 12Х18Н9Т площадью 1 см² а также пластины размером 20×20 мм. После откачивания вакуумной камеры до давления $p = 0,001$ Па на подложки подавали отрицательный потенциал –1300 В, при токе дуги 100 А проводили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами циркония в течение 3–4 мин.

Затем при давлении $p = 0,001$ Па, токе дуги 100 А и отрицательном потенциале подложки -200 В осаждали слой циркония в течение 1 мин, затем в камеру подавали азот высокой чистоты до давления 0,53 Па и выдерживали при этих параметрах осаждения 5 мин, после чего прекращали подачу азота на 1 мин, давление в камере устанавливалось на уровне 0,001–0,002 Па, затем снова подавали азот до давления 0,53 Па. Таким образом, периодически увеличивая давление азота в течение 4 мин и прекращая его подачу на 1 мин, осаждали многослойное покрытие в течение 6 ч.

Микроструктуру поперечных сечений образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6U90LV.

Исследование твердости исходного материала и поверхности трения проводили на установке Микрон-гамма при комнатной температуре (нагрузка в пределах до $P = 0,3$ кГ) алмазной пирамидой Берковича ($\alpha = 65^\circ$) с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением, а также записью диаграмм нагружения, выдержки и разгрузки в координатах $P-h$ (нагрузка–глубина внедрения индентора). Точность определения нагрузки P составляла 10^{-5} Н, глубины внедрения h индентора – $\pm 2,5$ нм. Значения характеристик P_{\max} (максимальная нагрузка на индентор), h_c (контактная глубина внедрения), h_s (глубина внедрения нагруженного до P_{\max} индентора) определяли, вычисляли и фиксировали автоматически [6]. Определение твердости H_{IT} и приведенного модуля упругости E_r проводили в соответствии с ISO 14577–2002. В работе использовали характеристики нормированной твердости H/E_r – показатель структурного состояния материала, и упругой деформации ϵ_{es} материала при индентировании со степенью деформации, задаваемой углом заточки индентора (в нашем случае – 9,8 %); предел текучести $\sigma_{es} = \epsilon_{es}E$, выше которого при индентировании начинается пластическое течение материала [7, 8]. Индентирование многослойного покрытия в интервале температур до 900 °С осуществляли пирамидой Виккерса при нагрузке 1 кГ.

Триботехнические характеристики покрытий при работе на воздухе и в интервале температур 20–400 °С без смазки определяли на машине трения МТ-68М по схеме вал–вкладыш. Вал представлял собой контртело из стали марки 65Г с твердостью HRC 55–57. Исследование характеристик износа при скорости скольжения 16 мм/с при работе на воздухе без смазки проводили на машине трения Micron-tribo, предназначенной для проведения испытаний на трение и износ по схеме палец–диск. В качестве пальца использовали алмаз с углом заточки 30° и радиусом закругления ~ 20 мкм. Диск служили покрытия, нанесенные на нержавеющей сталь размером 20×20 мм. Трение осуществляли в диапазоне скоростей 6–16 мм/с и нагрузок от 0,22 до 0,55 кГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 представлены результаты исследования механических характеристик композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN.

Таблица 1. Механические характеристики композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN, Zr и ZrN

Покрытие	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Zr	3,6	85	0,042	1,17	1,031
ZrN	40,0	280	0,139	4,28	12,27
Zr–ZrN	23,0	210	0,109	3,161	7,07

Приведенные результаты свидетельствуют, что свойства покрытий из циркония и нитрида циркония существенно отличаются. Общее для них то, что при напылении они находятся в наноструктурном состоянии. Композиционное многослойное покрытие Zr-ZrN оказалось достаточно твердым ($H_{IT} = 23$ ГПа). Приведенный модуль упругости высокий ($E_r = 210$ ГПа), а отношение $H_{IT}/E_r = 0,109$ соответствует наноструктурному состоянию материала, что достаточно четко видно на рис. 1. Композиционное многослойное покрытие Zr-ZrN имеет высокую (более 3 %) упругую деформацию ε_{es} и предел упругости σ_{es} более 7,0 ГПа.

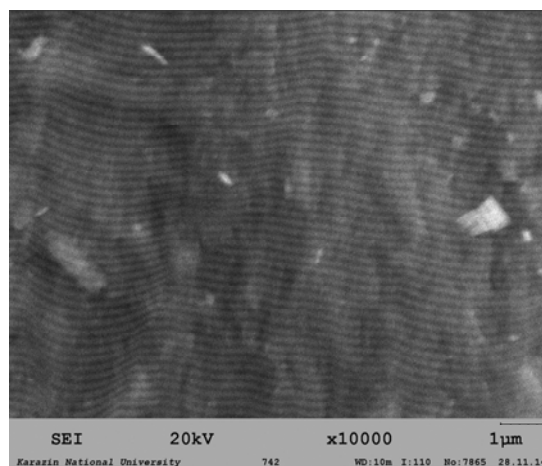


Рис. 1. Структура композиционного многослойного покрытия Zr-ZrN.

Большая (≥ 100 мкм) толщина композиционного многослойного покрытия Zr-ZrN позволила определить характеристики его твердости в диапазоне температур 20–900 °С. На рис. 2 представлена температурная зависимость твердости HV композиционного многослойного покрытия Zr-ZrN.

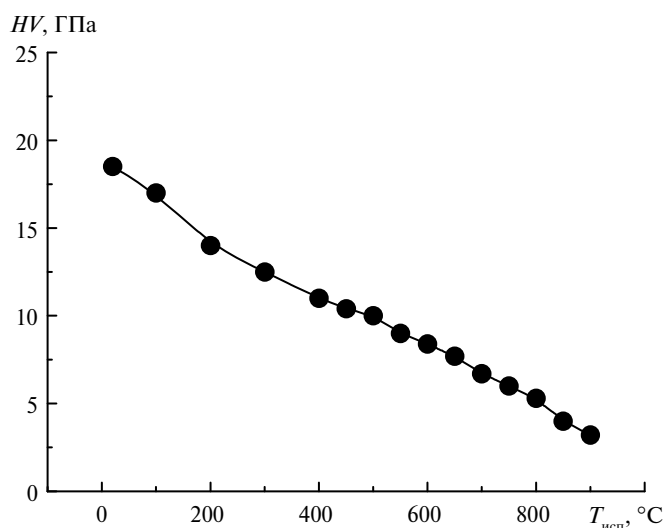


Рис. 2. Температурная зависимость твердости композиционного многослойного покрытия Zr-ZrN.

Твердость композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN при нагрузке 1 кГ оказалась несколько ниже измеренной при нагрузке в 0,2 кГ – 19,2 и 23 ГПа соответственно. Как видно из представленных данных, для покрытия наблюдается плавное снижение твердости с температурой, характерное для ковалентных металлов, и при 900 °С твердость достигает значения 3,1 ГПа.

Представляют интерес снимки отпечатков при различных температурах индентирования (рис. 3). На рис. 3, а видно, что при температуре 300 °С происходит хрупкое разрушение, в то время как при 500 °С покрытие становится пластичным. Видна слоистость покрытия внутри отпечатка индентора (см. рис. 3, б).

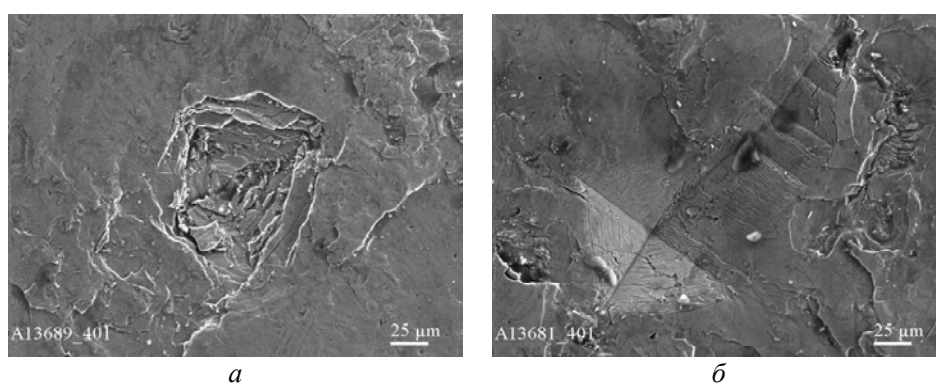


Рис. 3. Структура зоны укола при индентировании композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN с нагрузкой 1 кГ при температуре 300 (а) и 500 (б) °С.

Характеристики износостойкости первоначально исследовали при комнатной температуре. Нагрузка на образец варьировали в диапазоне 10–30 кГ, длина пути составляла 1 км (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики износостойкости композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN и контртела (сталь 65Г) в зависимости от нагрузки

Нагрузка, кГ	Интенсивность износа, г/км		Коэффициент трения	Соотношение интенсивностей износа контртела и образца
	образца	контртела		
10	0,0001	0,02	0,60	200
15	0,0006	0,04	0,55	66
30	0,0013	0,06	0,54	46

Для данных условий испытаний композиционное многослойное покрытие Zr–ZrN в паре с контртелом (сталь 65Г) обладает высоким (0,54–0,60) коэффициентом трения, что характерно для циркония. Интенсивность износа композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN в 200 раз меньше, чем контртела из стали 65Г. Это объясняется высокими значениями твердости покрытия. Однако с увеличением скорости скольжения это соотношение снижается до 46, что связано с повышением твердости в дорожке трения на контртеле из стали.

В табл. 3 представлены данные измерений твердости в дорожках трения образца и контртела. Если для покрытия упрочнение несущественно (твер-

дость увеличилась с 23 до 25 МПа), то твердость контртела увеличилась в два раза – с 4,5 до 9,0 ГПа.

Таблица 3. Механические характеристики композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN и контртела из стали 65Г в дорожках трения после контакта при нагрузке 30 кГ

Материал	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Покрытие Zr–ZrN	25,0	226	0,110	3,38	7,69
Сталь 65Г	9,0	188	0,047	1,46	2,76

Кривые индентирования покрытия в дорожке трения и за ее пределами существенно отличаются, что хорошо видно на рис. 4. Если для покрытия без трения кривые зависимости твердости от нагрузки достаточно ровные (см. рис. 4, а), то в поверхностном слое после трения наблюдаются некоторые провалы с последующим упрочнением, что вероятно связано с изменениями межфазных границ при трении (см. рис. 4, б).

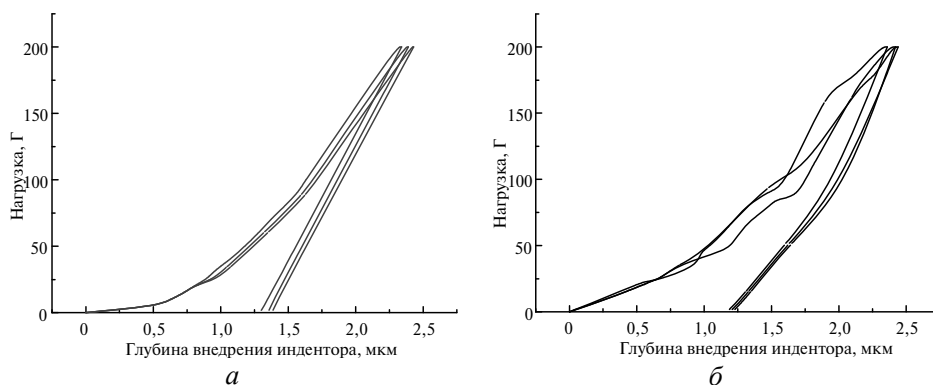


Рис. 4. Типичный вид кривых индентирования для композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN вне (а) и на (б) дорожке трения.

Было проведено исследование характеристик износа композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN в паре с контртелом из стали 65Г в зависимости от температуры испытаний в диапазоне 200–400 С (табл. 4).

Таблица 4. Характеристики износа композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN и контртела (сталь 65Г) в зависимости от температуры при скорости скольжения 1 м/с и нагрузке 10 кГ

Температура, °С	Интенсивность износа, Г/км		Соотношение интенсивностей износа контртела и образца
	образца	контртела	
20	0,0001	0,02	200
200	0,0011	0,05	45,5
400	0,0028	0,095	33,9

Поверхность трения композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN при 400 °С достаточно гладкая (рис. 5, а), без заметных дорожек скольжения, что обусловлено высокой твердостью. Однако наблюдаются вырывы в по-

крытии, которые способствуют резкому повышению интенсивности износа при температуре 400 °С. На поверхности покрытия наблюдается равномерно распределенный тонкий слой железа (см. рис. 5, б).

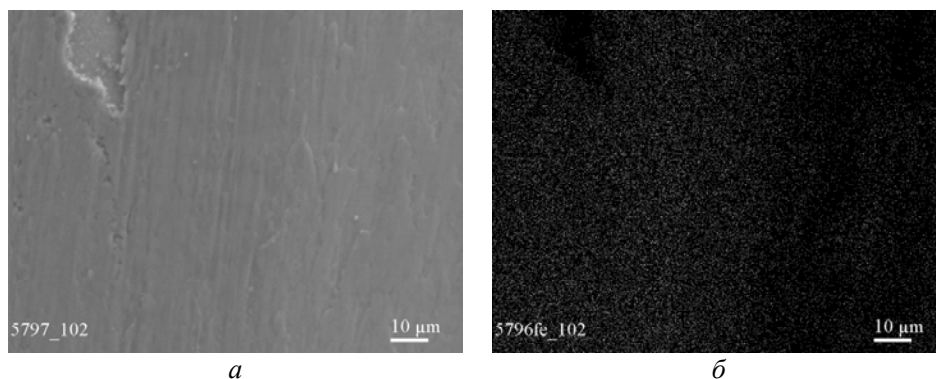


Рис. 5. Поверхность трения при 400 °С композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN после трения со скоростью 4 м/с и при нагрузке 30 кГ: общий вид поверхности (а), распределение железа на поверхности трения (б).

С ростом температуры существенно увеличилась интенсивность износа как покрытия, так и контртела. Однако соотношение интенсивности износа контртела и образца при этом уменьшилось, что говорит о более резком снижении твердости покрытия с температурой по сравнению с контртелом.

Проведены исследования коэффициента трения композиционного многослойного покрытия Zr–ZrN при малых скоростях скольжения в паре с алмазом (табл. 5). Полученные значения показывают, что в данной паре он ниже (0,26–0,27), чем в паре многослойное покрытие–сталь 65Г.

Таблица 5. Коэффициент трения пары композиционное многослойное покрытие (Zr–ZrN)–алмаз при скорости скольжения 16 мм/с в зависимости от нагрузки на индентор

Нагрузка, кГ	0,25	0,40	0,55
φ	0,26	0,27	0,27

Следует отметить, что коэффициент трения нитридного покрытия на основе циркония при данных условиях находится в диапазоне 0,12–0,14 а чистого циркония – 0,5–0,53.

ВЫВОДЫ

Впервые методом вакуумно-дугового осаждения получены толстые (более 100 мкм) и твердые (более 20 ГПа) композиционные многослойные покрытия Zr–ZrN и исследованы их свойства в интервале температур 20–900 °С. Показано, что их твердость плавно снижается с 19 до 3,2 ГПа.

При исследовании износостойкости композиционного вакуумно-дугового многослойного покрытия Zr–ZrN в интервале 20–400 °С при скорости скольжения 1 м/с и нагрузке 15 кГ установлено, что твердость в дорожке трения покрытия увеличилась с 23 до 25 МПа, тогда как твердость контртела увеличилась в два раза – с 4,5 до 9,0 ГПа.

При увеличении температуры существенно возрастает интенсивность износа как покрытия, так и контртела, но при этом отношение интенсивности

износа контртела к образцу уменьшается за счет более резкого снижения твердости покрытия по сравнению с контртелом.

Коэффициент трения вакуумно-дугового многослойного покрытия Zr–ZrN при скорости скольжения 4 м/с и нагрузках 10–30 кГ находится в пределах 0,6–0,53.

Коэффициент трения пары композиционное многослойное покрытие Zr–ZrN–алмаз при скорости скольжения 16 мм/с в диапазоне нагрузок на индентор 0,22–0,55 кГ находится в пределах 0,26–0,27.

Визначено механічні і триботехнічні характеристики багатошарових композиційних покриттів Zr–ZrN на повітрі в температурному інтервалі 20–900 °С. Встановлено, що коефіцієнт тертя композиційного багатошарового покриття Zr–ZrN в парі зі сталлю 65Г має тенденцію до зниження при зменшенні швидкості і збільшенні навантаження з 10 до 30 кГ. Досліджено високотемпературні властивості покриттів в інтервалі 20–900 °С і показано, що твердість при навантаженні 1 кГ плавно знижується з 19 до 3,2 ГПа. Встановлено, що твердість доріжці тертя покриття збільшилася з 23 до 25 ГПа, а твердість контртіла збільшилася в два рази – з 4,5 до 9,0 ГПа. Виявлено, що коефіцієнт тертя композиційного багатошарового покриття Zr–ZrN в парі з алмазом при швидкості 16 мм/с знаходиться в межах 0,26–0,28.

Ключові слова: швидкість ковзання, тиск, інтенсивність зношування, механічні властивості, композиційне покриття.

Mechanical and tribotechnical characteristics of composite multilayered coatings of Zr–ZrN on air and in a temperature interval 20–900 C are defined. It is established that the coefficient of friction of a composite multilayered coatings of Zr–ZrN together with steel 65G tends to decrease at reduction of speed and increase in loading with 10 до 30 kG. High-temperature properties of coatings in the range of 20–900 °C are investigated and it is shown that hardness at loading of 1 kG smoothly decreases from 19 to 3,2 GPa. It is established that hardness in a path of friction of a covering has increased from 23 to 25 GPa, and the hardness of a counterbody has increased twice from 4,5 to 9,0 GPa. It is revealed that the coefficient of friction of a composite multilayered coatings of Zr–ZrN together with diamond at a speed 16mm/c at is in limits 0,26–0,28.

Keywords: sliding speed, pressure, intensity of wear, mechanical properties, composite coatings.

1. Шулаев В. М., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А. Структура и свойства нанокристаллических многослойных покрытий на основе нитридов титана и хрома // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 4/4 (34). – С. 47–52.
2. Sobol O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban V. F. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings // Metal Sci. Heat Treat. – 2012. – 54, N 3–4. – P. 195–205.
3. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Андреев А. О., Крапивка Н. А. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // Наука и инновации. – 2013. – № 5. – С. 32–36.
4. Соболев О. В., Андреев О. О., Горбань В. Ф. Структурная инженерия вакуумно-дуговых многопериодных покрытий // МИТОМ. – 2016. – № 1. – С. 40–43.
5. Григорьев С. Н., Волосова М. А., Горбань В. Ф. и др. Вакуумно-дуговые многослойные наноструктурные TiN/Ti покрытия: структура, напряженное состояние, механические характеристики // Металловедение и термообработка металлов. – 2011. – № 11. – С. 43–52.
6. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” // Заводская лаборатория. – 2011. – 77, № 1. – С. 61–67.
7. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловедение. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
8. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Уравнение индентирования // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 100–106.

Поступила 26.07.16