

УДК 669.295.539.121.537.534

У. С. Немченко, В. М. Береснев* (г. Харьков)
С. А. Клименко, И. А. Подчерняева** (г. Киев)
П. В. Турбин, А. А. Андреев (г. Харьков)
**beresnev-scpt@yandex.ru*
***atmu@ism.kiev.ua*

Износостойкость многокомпонентного покрытия системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N при повышенной температуре

Представлены результаты исследований покрытия из высокоэнтропийного сплава на основе системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, полученного вакуумно-дуговым осаждением. Методами растровой электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа исследованы свойства покрытия. Установлено, что возрастание температуры трибологических испытаний на воздухе от 20 до 460 °C способствует повышению износостойкости покрытия.

Ключевые слова: *износостойкость, коэффициент трения, многоэлементное нитридное покрытие, трибологические испытания.*

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения производительности и стойкости режущих инструментов в промышленности широко применяются ионно-плазменные покрытия. Благодаря особым механическим свойствам и термической стабильности, такой защитный слой на поверхности режущего инструмента позволяет поддерживать работоспособность инструментов в условиях интенсивного термобарического нагружения в течение длительного времени [1].

Защитные покрытия на рабочей поверхности инструмента характеризуются высокой твердостью, низким коэффициентом трения с обрабатываемым материалом, достаточной адгезией к материалу основы, стойкостью к окислению кислородом воздуха. Перспективными композициями для использования в инструментальном производстве при изготовлении режущих инструментов, эксплуатирующихся при высоких скоростях (температурах), а также для тяжело нагруженных узлов трения, являются многокомпонентные покрытия на основе тугоплавких металлов [2–4]. К таким материалам относятся карбиды и нитриды титана, нитриды молибдена, циркония и ниобия, карбонитриды титана, а также многокомпонентные системы на их основе [5]. В последнее время большое внимание исследователи и производители инструментов уделяют покрытиям на основе нитридов высокоэнтропийных сплавов [6], которые обладают уникальным комплексом физико-механических свойств, делающим их перспективными для применения в режущих инструментах и высоконагруженных узлах трения.

В то же время, особенности создания и применения таких защитных покрытий как в режущих инструментах, так и в конструкционных элементах машин и механизмов изучены не достаточно.

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры в контактной зоне на износостойкость покрытия из высокоэнтропийного сплава на основе системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, полученного методом вакуумно-дугового осаждения, в условиях трения скольжения на воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытие формировали методом вакуумно-дугового осаждения. В качестве испаряемой цельнолитой мишени (катода) использовали композицию на основе сплава (Ti + Zr + Hf + V + Nb + Ta). Покрытие осаждали в среде реакционного газа (азота) при давлениях $p_N = 3 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ Торр и потенциале смещения $U_{см} = -150$ В, подаваемом на подложку. Подложки (диски диаметром 42 мм, высотой 5 мм) для образцов, на которые наносили покрытие, изготавливали из стали 45 (55 HRC). Толщина покрытия составляла $\sim 6,0$ мкм.

Твердость покрытия $HV_{0,2}$ оценивали на твердомере ДМ-8 по десяти измерениям.

Исследования фрикционных характеристик проводили на высокотемпературной машине трения High-temperature Tribometer (“CSM Instruments”) на воздухе по схеме шарик–диск при температурах 20 и 460 °С. Контртелом был шарик диаметром 6,0 мм, изготовленный из сертифицированного спеченного оксида алюминия Al_2O_3 . Нагрузка при испытаниях составляла 3,0 Н, скорость скольжения – 10 см/с. Морфологию поверхности покрытия, дорожек трения на покрытии, фрактограмм изломов покрытия и пятен износа на шарике изучали с помощью оптического инвертированного микроскопа Olympus GX 51 и растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Количественную оценку износостойкости образцов и контртела осуществляли по фактору износа W [7], методика расчета которого приведена в [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии поверхностей и фрактограмм изломов покрытия (рис. 1) свидетельствуют о наличии капельной составляющей на поверхности и в объеме покрытия.

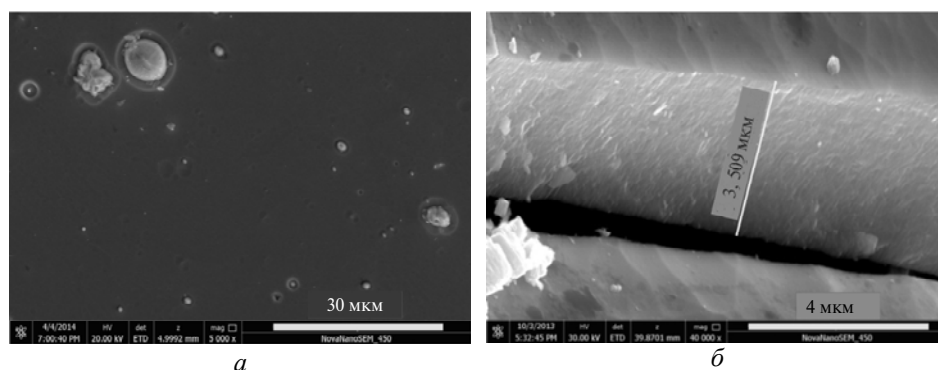


Рис. 1. Морфология поверхности (а) и фрактограмма излома (б) образца покрытия на основе системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, полученного при давлении реакционного газа $p_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Обработка полученных результатов свидетельствует, что твердость покрытия системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, полученного при давлении реакционного газа $p_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр, составляет $HV = 51,02$ ГПа, а при $p_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торр – $HV = 36,36$ ГПа. Результаты трибологических испытаний покрытия, полученного

при давлении реакционного газа $p_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и температурах 20 и 460 °С, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фрикционные свойства покрытия

Состав покрытия	Коэффициент трения μ	Фактор износа, мм ³ /Н/м		Температура испытаний, °С
		покрытия	контртела	
(Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N	1,06	$3,36 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$	20
	0,82	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$7,36 \cdot 10^{-6}$	460

При температуре 20 °С в системе покрытие–контртело меньшую величину износа имеет контртело. С увеличением температуры до 460 °С уменьшается износ покрытия. Анализ экспериментальных данных показывает, что отмеченный эффект связан с изменениями условий протекания трибологических процессов, происходящих в зоне контакта, за счет изменения структуры поверхностного слоя покрытия.

Визуальное исследование поверхностей дорожек трения на образцах с покрытием и пятен износа контртела (рис. 2) показывает, что процесс износа в системе покрытие–контртело сопровождается пластической деформацией контактных поверхностей.

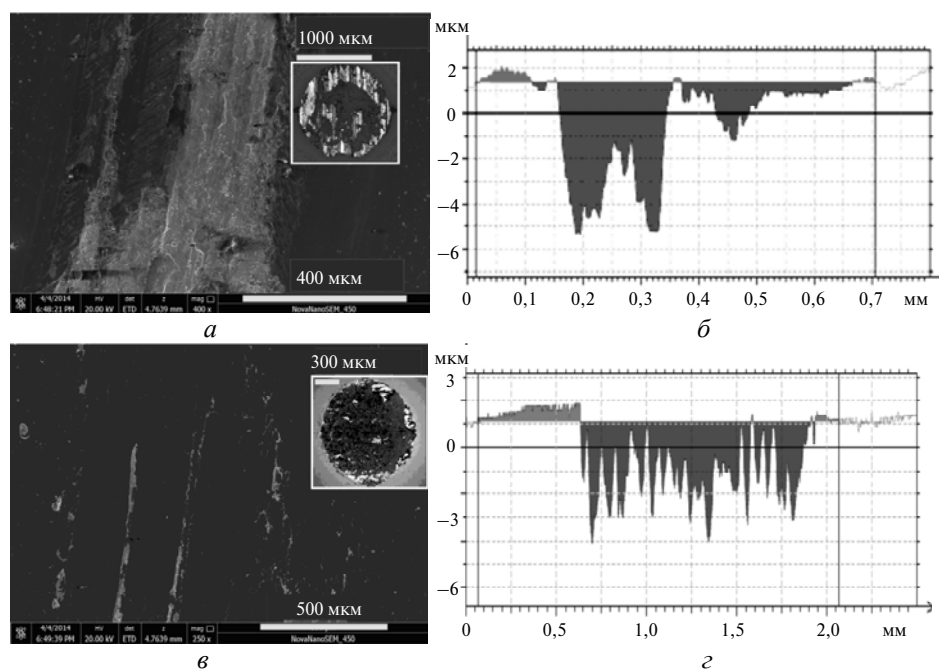


Рис. 2. Внешний вид дорожки трения на покрытии, пятна износа контртела (а, в) и их профилограммы (б, г) при температуре испытаний 20 (а, б) и 460 (в, г) °С.

Визуальное исследование поверхностей трения на покрытии показало, что они ориентированы по направлению скольжения и на них не наблюдаются значительные повреждения. Вид поверхности пятна износа на контртеле свидетельствует о его интенсивном изнашивании, сопровождающемся переносом материала покрытия (см. рис. 2, а), что характерно для адгезионного взаимодействия [9] в паре трения. В целом механизм изнашивания в паре

покрытие–контртело обусловлен суперпозицией адгезионной и механико-химической составляющей.

Исследование контактных поверхностей покрытия методом рентгенофлуоресцентного анализа свидетельствует о насыщении его поверхностного слоя в процессе нагружения значительным количеством кислорода (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа элементного состава покрытия системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N

Образец покрытия	Элементы, % (ат.)										
	N	O	Zr	Nb	Ti	Hf	Ta	V	Fe	Al	
Исходный	51,48	2,49	8,48	8,17	8,14	9,39	5,21	6,64	–	–	
После трения при температуре, °C	20	10,84	37,12	6,04	4,62	4,06	5,21	5,32	1,31	19,04	6,44
460	0,01	55,60	5,22	4,54	5,30	4,71	4,45	0,09	17,02	3,06	

На поверхности дорожек трения присутствуют образовавшиеся в процессе трения окислы тугоплавких металлов, в частности ZrO_2 , TiO_2 и т. п., которые представляют собой вторичные структуры II рода (по Б. И. Костецкому) (рис. 3). Нужно отметить, что в отличие от нагружения при комнатной температуре, высокотемпературное трение сопровождается более интенсивным образованием окислов на контактной поверхности покрытия и стабильным восстановлением разрушившихся оксидных пленок [10, 11].

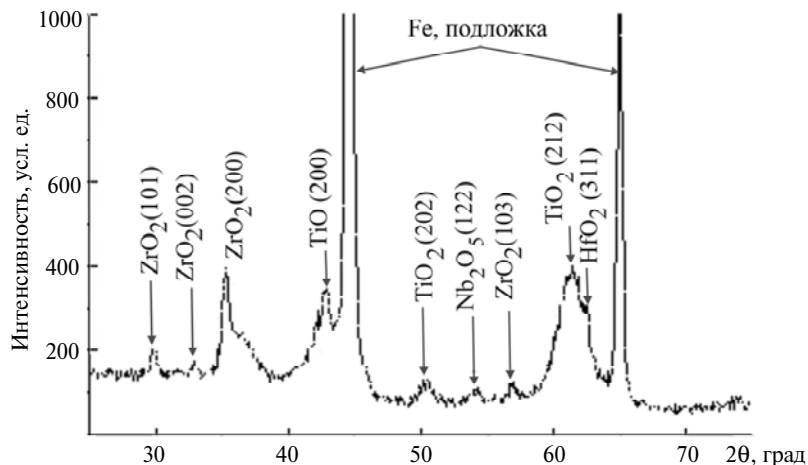


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы материала дорожки трения на покрытии после нагружения при 460 °C.

Нужно иметь в виду, что трибоокисление является благоприятным процессом для обеспечения работоспособности поверхностей трения в условиях высоких температур, когда процессы на контактных поверхностях реализуются в условиях, далеких от равновесного состояния. При этом, способность поверхностей трения сопротивляться изнашиванию не определяется каким-либо одним свойством окисной пленки. Необходимо учитывать комплекс таких характеристик, как прочность, твердость, прочность сцепления окисной пленки с поверхностью основного металла и ряд других. Кроме того,

нужно отметить, что благоприятное влияние на антифрикционные свойства покрытия трибохимические процессы на контактных поверхностях имеют до определенного уровня параметров нагружения.

Трибоокисление покрытия в условиях нагружения при повышенной температуре имеет своим результатом структурную адаптацию поверхностных слоев, представляющую собой процесс, в основе которого лежит явление самоорганизации [12, 13]. Следствием такой структурной адаптации поверхностных слоев является повышение износостойкости поверхности трения. Как показывают результаты исследований, покрытие системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N обладает такой способностью, проявляя свои адаптивные возможности в условиях трения при повышенной температуре. Кислородосодержащие соединения на металлической основе, которые образуются в результате трибоокисления, экранируют поверхность покрытия, снижая интенсивность его изнашивания.

ВЫВОДЫ

Методом вакуумно-дугового распыления многокомпонентного сплава Ti + Zr + Hf + V + Nb + Ta в среде азота сформировано покрытие системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, твердость которого составляет $HV = 51,02$ ГПа при давлении реакционного газа $p_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и $HV = 36,36$ ГПа при $p_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торр.

Результаты трибологических испытаний показали, что при 460 °С коэффициент трения на воздухе в паре покрытие–контртело из оксида алюминия ниже, а износостойкость покрытия выше, чем это имеет место при трении на воздухе при температуре 20 °С.

Улучшение антифрикционных свойств покрытия при нагружении при повышенной температуре связано с формированием в поверхностном слое покрытия системы (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N в процессе нагружения на воздухе нового структурно-фазового состояния, обусловленного образованием системы окислов металлов, входящих в состав покрытия.

Представлено результати досліджень покриття з високоентропійного сплаву на основі системи (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, отриманого методом вакуумно-дугового осадження. Методами растрової електронної мікроскопії та рентгенодифракційного аналізу досліджено властивості покриття. Встановлено, що зростання температури трибологічних випробувань на повітрі від 20 до 460 °С сприяє підвищенню зносостійкості покриття.

Ключові слова: зносостійкість, коефіцієнт тертя, багатоеlementне нітридне покриття, трибологічні випробування.

The results of studies of coatings based on nitrides of high-entropy alloys (Ti–Zr–Hf–V–Nb–Ta)N, obtained by vacuum-arc deposition, have been presented. Physical and mechanical properties of the coatings were examined by means of using scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and by performing tribological tests. It was determined that changing the temperature conditions of the tests on the air from 20 °C to 460 °C promotes higher wear resistance of the coatings.

Keywords: wear resistance, friction coefficient, multi-element nitride coatings, tribological tests.

1. Бондар О. В., Постольный Б. А., Береснев В. М. и др. Состав, структура и триботехнические свойства вакуумно-дуговых однослойных TiN, MoN и многослойных TiN/MoN покрытий // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 1. – С. 37–50.
2. Береснев В. М., Копейкина М. Ю., Клименко А. С. Многокомпонентные и многослойные вакуумно-дуговые покрытия для режущего инструмента // Вопросы атомной науки и

техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2008. – № 1. – С. 152–159.

3. Береснев В. М., Соболев О. В., Колесников Д. А. и др. Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2012. – **34**, № 2. – С. 139–160.
4. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М. и др. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Там же. – 2013. – **35**, № 8. – С. 1001–1024.
5. Торяник И. Н., Немченко У. С., Погребняк А. Д. и др. Физические закономерности формирования многоэлементных, композиционных (многофазных) покрытий, полученных ионно-плазменными методами // *Физическая инженерия поверхности*. – 2014. – **12**, № 1. – С. 100–113.
6. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Андреев А. О., Крапивка Н. А. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука та інновації*. – 2013. – **9**, № 5. – С. 32–39.
7. Ибатуллин И. Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев: монография. – Самара: Самарский государственный технический ун-т, 2008. – 387 с.
8. Вершинин Д. С., Смолякова М. Ю., Манохин С. С. и др. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава ВТ16 с использованием автоматизированной машины трения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – **76**, № 12. – С. 45–49.
9. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: Физматлит, 2007. – 368 с.
10. Donnet C., Erdemir A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – **180–181**. – P. 76–84.
11. Franz R., Mitterer C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Ibid.* – 2013. – **228**, N 7. – P. 1–13.
12. Kato H., Komai K. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces // *Wear*. – 2007. – **262**, N 1–2. – P. 36–41.
13. Dosbaeva G. K., Veldhuis S. C., Yamamoto K. et al. Oxide scales formation in nanocrystalline TiAlCrSiYN PVD coatings at elevated temperature // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2010. – **28**, N 1. – P. 133–141.

Харьковский национальный ун-т

Поступила 24.07.14

им. В. Н. Каразина

Ин-т сверхтвердых материалов

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т проблем материаловедения

им. И. Н. Францевича НАН Украины

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины

Национальный научный центр

“Харьковский физико-технический ин-т” НАН Украины