

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793.18:620.22-419.8-492

**ВЛИЯНИЕ  $H$ ,  $W$ ,  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ , СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
НА СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Ti–B–(N), Mo–B–(N), Cr–B–(N) И Zr–B–(N)  
К ЦИКЛИЧЕСКИМ УДАРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ**

© 2020 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев<sup>1</sup>, \*, А. Д. Сытченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.05.2020 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Покрытия на основе боридов переходных металлов (Ti, Mo, Cr, Zr) были получены с помощью магнетронного распыления керамических мишеней в газовых средах Ar и Ar–15% N<sub>2</sub>. Испытания на стойкость покрытий к циклическим ударным воздействиям выполнены шариком из WC–6% Co при нагрузке 1 кН для 10<sup>5</sup> циклов с использованием импакт-тестера CemeCon. Проведен анализ взаимосвязи между характеристиками структуры, химическим составом, механическими и упруго-пластическими свойствами, геометрическими параметрами и характером разрушения покрытий.

DOI: 10.31857/S0044185620060145

ВВЕДЕНИЕ

Бориды переходных металлов являются перспективными материалами для их использования в качестве защитных покрытий для металлообрабатывающего инструмента [1–4]. Так, например компания CERATIZIT создала наносимые по технологии CVD покрытия TiB<sub>2</sub> и TiB<sub>2</sub>–TiN для резания труднообрабатываемых материалов [5]. Фирмой PLATIT разработаны и внедрены в производство составы на основе TiB<sub>2</sub> [6], обладающие твердостью до 30 ГПа, коэффициентом трения на уровне 0.35 и рабочей температурой до 600°C. А также боросодержащие покрытия AlCrBN, с повышенной твердостью 44 ГПа и жаростойкостью 900°C [7]. Показан положительный эффект применения покрытий на основе диборида хрома на операциях фрезерования и точения [8, 9]. Апробировано использование боридных покрытий для повышения срока службы пресс-форм для обработки алюминия [10]. Боридные покрытия могут быть использованы также для повышения ресурса работы тяжело нагруженных узлов трения [11], топливных ячеек [12], деталей авиакосмической промышленности [13] и т.д. благодаря высоким значениям твердости, износо-, жаро- и коррозионной стойкости, диффузионно-барьерным свойствам, низкому коэффициенту трения. За последние два десятилетия были изучены покрытия в системах Ta–B [14, 15], V–B [1, 16], Ti–B [5, 6, 17], Zr–B [18, 19], Hf–B [20], W–B [21], Ru–B [22] и др.

Легирование боридных покрытий азотом позволяет сформировать нанокпозиционную структуру, состоящую из наноразмерных кристаллитов борида и/или нитрида переходного металла и аморфных прослоек на основе нитрида бора, и характеризующуюся уникальным сочетанием характеристик: твердостью свыше 40 ГПа, упругим восстановлением 70–90%, термической стабильностью и жаростойкостью до 900–1000°C, а также повышенные трибологические свойства и коррозионную стойкость [23]. Можно отметить работы по боронитридным покрытиям в системах Zr–B–N [24], Hf–B–N [25], V–B–N [26], Ti–B–N [23, 24, 27] и Cr–B–N [8, 28–30], в которых показано, что управление структурой, механическими свойствами и износостойкостью может осуществляться за счет варьирования содержания азота в покрытиях.

Важной характеристикой с точки зрения практического применения покрытий является адгезионная/когезионная прочность, трещиностойкость и износостойкость в условиях циклических ударно-динамическим воздействий [31–33]. Для определения этих характеристик применяются импакт-тестеры различных марок, например Impact Tester CemeCon [34, 35]. Литературные данные о циклических ударных испытаниях боридных покрытий ограничены. Можно отметить статью [36] по исследованию покрытий на основе CoB, а также [37] посвященную покрытиям Ti–B–N и Ti–Al–B–N. Важными характеристиками, позво-

Таблица 1. Состав и структура покрытий

№	Мишень	N <sub>2</sub> , %	Концентрация						Структура		
			Me, ат. %	B, ат. %	N, ат. %	Me/B	Me/N	Me/(B,N)	фазы	CS, нм	текстура
1	TiB	0	58 ± 3	42 ± 2	—	1.381	—	1.381	o-TiB	<2	(201)
2		15	48 ± 2	34 ± 2	18 ± 3	1.412	2.667	0.923	o-TiB	<2	(110)
3	TiB <sub>2</sub>	0	35 ± 2	65 ± 3	—	0.538	—	0.538	h-TiB <sub>2</sub>	<13	(001)
4		15	29 ± 2	55 ± 2	16 ± 1	0.527	1.813	0.408	h-TiB <sub>2</sub>	<3	(100)
5	MoB	0	51 ± 1	49 ± 2	—	1.041	—	1.041	t-MoB	<1	(211)
6		15	47 ± 2	43 ± 2	10 ± 2	1.093	4.700	0.887	t-MoB	<1	(211)
7	CrB <sub>2</sub>	0	32 ± 2	68 ± 2	—	0.471	—	0.471	h-CrB <sub>2</sub>	<3	(001)
8		15	31 ± 2	57 ± 3	12 ± 2	0.544	2.583	0.449	h-CrB <sub>2</sub>	<2	(101)
9	ZrB <sub>2</sub>	0	24 ± 2	76 ± 2	—	0.316	—	0.316	h-ZrB <sub>2</sub>	<11	(001)
10		15	18 ± 2	61 ± 2	21 ± 2	0.295	0.857	0.220	h-ZrB <sub>2</sub>	<2	(100)

ляющими прогнозировать поведение покрытий в условиях трибологического воздействия могут быть твердость ( $H$ ), упругое восстановление ( $W$ ), индекс пластичности ( $H/E$ , где  $E$  — модуль упругости), сопротивление пластической деформации разрушения ( $H^3/E^2$ ) [38–40]. Однако в ряде случаев более важным для обеспечения высоких свойств является химический, фазовый состав и структура покрытий, а также состав продуктов износа [8, 30]. Вопрос взаимосвязи указанных характеристик и стойкости покрытий к разрушению в условиях ударных воздействий требует дополнительного изучения.

Целью данной работы является проведение циклических ударно-динамических испытаний двух и трехкомпонентных покрытий Me–B–(N) (Me = Mo, Cr, Ti, Zr), установление взаимосвязи между их составом, параметрами структуры, механическими и упруго-пластическими характеристиками и стойкостью к такому типу воздействий.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катоды MoB, TiB, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub> диаметром 120 мм и толщиной 4–9 мм были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из элементных порошков металлов и бора. Магнетронное распыление катодов проводилось в режиме постоянного тока с использованием источника питания Pinnacle Plus 5 × 5 (Advanced Energy) при силе тока и напряжении 2 А и 500 В. Принципиальная схема установки для осаждения покрытий представлена в [41]. Распыление мишеней проводилось в среде Ar и Ar + 15% N<sub>2</sub> при давлении рабочего газа 0.2 Па. В качестве подложек использовались диски из твердого сплава ВК6М. Время осаждения составляло 40 мин. Осуществлялась ультразвуковая

очистка подложек в изопропиловом спирте и последующая — травлением в вакууме ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 1.5–2 кэВ в течение 10 мин с помощью ионного источника щелевого типа. Данные о составе, структуре и свойствах покрытий были получены с использованием методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда [42] (PROFILER-2 Horiba JY), растровой электронной микроскопии (Hitachi S4800), рентгенофазового анализа (Bruker D8), наноиндентирования (Nano-Hardness Tester CSM Instruments), триботеста “стержень-диск” (Tribometer CSM Instruments), оптической профилометрии (Wyko-1100NT Veeco), ступенчатых отжигов (SNOL 7.2/1200 Uomega). Более детально методы оценки механических и трибологических свойств покрытий описаны в работе [16]. Результаты исследований сведены в табл. 1 и 2 [43]. В настоящей работе основное внимание уделено анализу взаимосвязи ранее определенных параметров структуры и свойств с результатами ударно-динамических испытаний.

Испытание на циклическое ударно-динамическое воздействие проводили на приборе Impact Tester CemeCon (Германия, Греция). Принцип действия прибора основан на ударном циклическом воздействии на исследуемую поверхность шариком-индентором с фиксированной нагрузкой (100–1500 Н) и частотой (50 Гц). В результате нагружения возникает деформация материала (упругая или пластическая), вследствие чего образуется отпечаток (кратер) и наблюдается когезионное или адгезионное разрушение покрытия. Impact Tester состоит из подвижного блока (1), поршня (2), на котором закреплен держатель для шарика-индентора (3), пьезодатчика (4), двухпозиционного столика (5) для установки образцов (6), а также модуля компьютерного управления (рис. 1а). Подвижный блок в свою очередь состоит из постоянного магнита (1), цилиндриче-

Таблица 2. Свойства покрытий

№	Мишень	N <sub>2</sub> , %	Механические свойства					Трибологические свойства		T, °C
			H, ГПа	E, ГПа	W, %	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> , ГПа	WR × 10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> Н <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>	FC	
1	TiB	0	23	270	53	0.085	0.167	16.1	0.8	800
2		15	43	390	72	0.110	0.523	1.1	0.5	700
3	TiB <sub>2</sub>	0	61	420	64	0.145	1.287	0.9	0.5	600
4		15	23	250	58	0.092	0.195	1.0	0.5	600
5	MoB	0	27	330	50	0.082	0.181	21.1	0.7	600
6		15	22	290	48	0.076	0.127	0.8	0.4	600
7	CrB <sub>2</sub>	0	39	380	61	0.103	0.411	18.9	0.8	900
8		15	14	150	54	0.093	0.122	1.2	0.3	>1000
9	ZrB <sub>2</sub>	0	22	342	62	0.064	0.091	8.2	0.9	600
10		15	23	266	72	0.086	0.172	1.3	0.4	600

ской пружины (2) и магнитной катушки (3) (рис. 1б). При подаче тока на магнитную катушку возникает магнитное поле, в результате чего сердечник опускается и осуществляется удар по образцу. После контакта с образцом пьезодатчик срабатывает на отключение подачи тока на катушку и сердечник возвращается обратно. Таким образом осуществляется колебательное движение подвижного блока. Необходимая нагрузка устанавливается за счет перемещения всего блока установки по вертикальной оси. Во время испытания сила удара постоянно контролируется с помощью пьезодатчика. Колеблющийся шарик-индентор последовательно проникает в покрытый образец с постоянной максимальной силой. Управление установкой осуществляется с помощью модуля компьютерного управления, который состоит из персонального компьютера, оснащенного пропорционально-интегральным и дифференциальным контролером. Параметры испытания задаются с помощью программного обеспечения IT-Control (CemeCon) путем варьирования двух основных характеристик – сила удара и количество ударов. Исследуемые покрытия подвергались испытаниям, состоящим из 10<sup>5</sup> ударов в условиях сухого воздуха при приложенной нагрузке 1000 Н. В качестве контр-тела использовали шарик из твердого сплава WC–Co диаметром 5 мм. Кратеры после испытаний на циклические ударно-динамическое нагружение исследовали с помощью оптического профилометра.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные исследований структуры покрытий, среди которых концентрации металлов (Me), бора и азота, соотношения Me/B, Me/N, Me/(B,N), фазовый состав, средний размер (CS) и преимущественная ориентировка кристаллитов основной фазы представлены в табл. 1. Результаты определения свойств, таких как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление

(W), индекс пластичности (H/E), сопротивление материала пластичной деформации разрушения (H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>), коэффициент трения (FC), скорость износа (WR), максимальная рабочая температура (T), до которой покрытия сопротивляются окислению на воздухе, сведены в табл. 2. Геометрические параметры кратеров после ударных испытаний, глубина (h), диаметр (d) и объем (V) кратера отражены в табл. 3. В ней также приводятся толщины покрытий (t), а также отношения h/t.

3D профили отпечатков после ударно-динамических испытаний показаны на рис. 2. В случае покрытия 1 (TiB) наблюдается минимальная из всех исследованных покрытий зона износа, она имеет неравномерную форму, содержит кольцевую трещину и скопления продуктов износа. Покрытие 2 с азотом имеет больший диаметр кратера, у центра сконцентрированы области, связанные с износом глубже подложки, обнаруживаются кольцевые сколы покрытия по периметру кратера. В случае покрытия 3 (TiB) наблюдается хрупкое разрушение, границы кратера образуют вертикальные стенки, дно кратера имеет плоскую форму. Заметен дефект, связанный с локальным выкрашиванием подложки. Отличительной особенностью является очень большой диаметр зоны разрушения. При переходе к реакционному покрытию 4 системы Ti–B–N, происходит заметное уменьшение диаметра кратера, стенки имеют покатую форму. В случае покрытия 5 Mo–B наблюдается ситуация, схожая с данными для образца 3 TiB, – хрупкое разрушение и большой диаметр кратера. На стенке кратера заметна столбчатая структура покрытий, т.е. разрушение идет по межзеренным границам грубых колонных зерен. Переход к реакционному режиму (покрытие 6 MoBN) сопровождается изменением характера разрушения. Глубина проникновения и диаметр кратера заметно снижаются, в его центре наблюдаются продукты износа, а на периферии образуется сетка радиальных трещин. Покрытия 7 (CrB) и 8 (CrBN) имели близкие диаметры кратеров, однако для нереакционного покрытия в центре заметно интенсивное разрушение, тогда как азотсо-

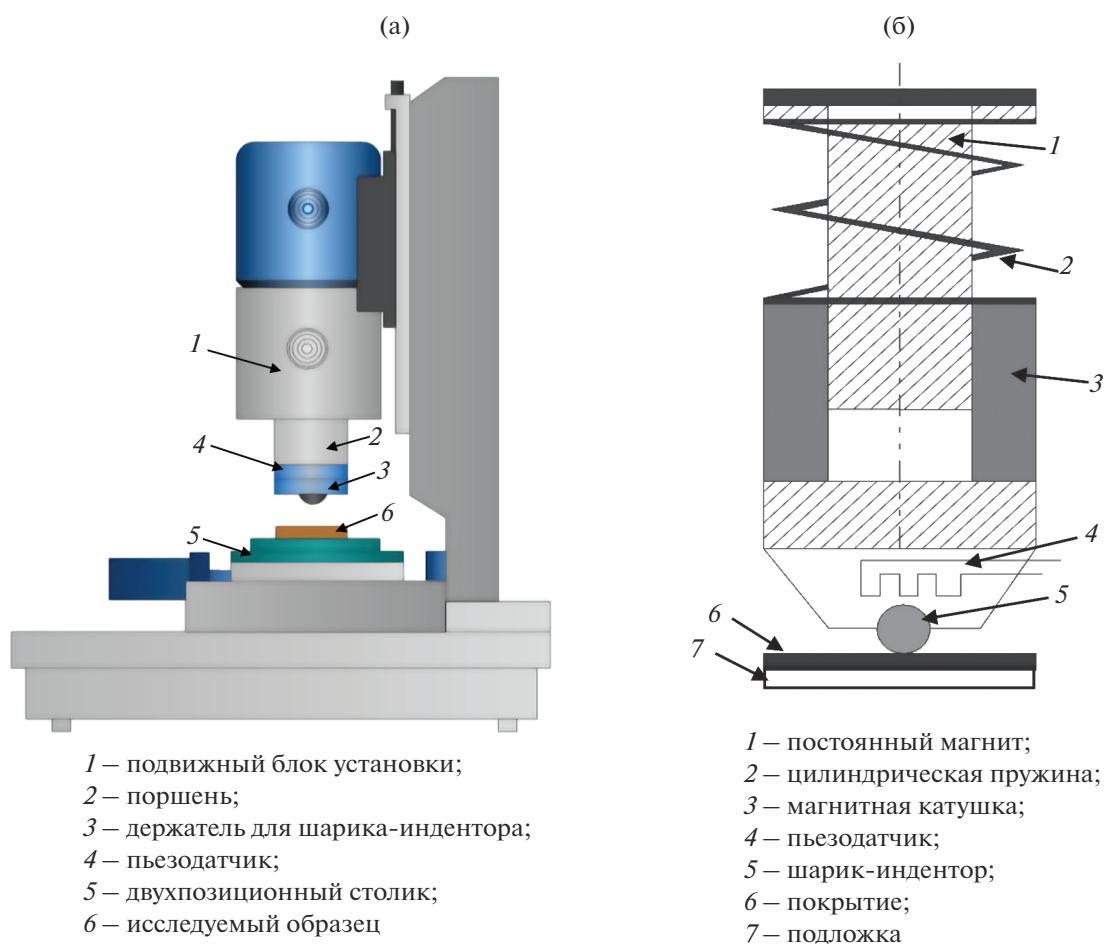


Рис. 1. Схема установки Impact tester (а) и подвижного блока (б).

держаше покрытие имеет ровное дно, по краям которого скапливаются продукты износа. Покрытие 9 (ZrB) показало хрупкое разрушение, аналогичное наблюдаемому для неактивных боридных покрытий 3 и 5. Введение азота (покрытие 10 ZrBN) не повлияло на характер разру-

шения существенно, кроме того, наблюдался интенсивный износ в центре кратера, по-видимому, уже самой подложки, что можно объяснить малой толщиной покрытия.

Связывая структурные особенности покрытий и их поведение можно заключить, что неакци-

Таблица 3. Данные циклических ударных испытаний покрытий

№	Мишень	N <sub>2</sub> , %	t, мкм	Параметры кратера			h/t
				h, мкм	d, мкм	V × 10 <sup>3</sup> , мкм <sup>3</sup>	
1		0	1.9	2	400	1.7	1.05
2	TiB	15	2.7	20	720	302.5	7.40
3		0	2.1	3.5	610	8.0	1.67
4	TiB <sub>2</sub>	15	6.4	3.3	575	6.5	0.52
5		0	4.7	6	675	25.8	1.28
6	MoB	15	5.8	3	430	4.1	0.52
7		0	3.3	9.3	560	51.3	2.81
8	CrB <sub>2</sub>	15	4	2.5	500	3.3	0.62
9		0	2.1	7.5	537	32.0	3.57
10	ZrB <sub>2</sub>	15	2.7	17	675	205.2	6.30

онные покрытия 3 и 9 с гексагональной структурой ( $h\text{-MeB}_2$ ), большим размером зерна (11–13 нм) и текстурой (001), совпадающей с направлением роста покрытий, а также покрытие 5 ( $t\text{-MoB}$ ) демонстрируют хрупкое разрушение с выкрашиванием столбчатых зерен. Введение азота позволяет поменять механизм поведения покрытий и уменьшить зону разрушения. Важно отметить, что безазотное покрытие 1 с орторомбической структурой (табл. 1) показало наилучшие результаты.

Анализ 2D профилей показал, что в покрытиях 2 и 10 происходит глубинный износ, индентор (шарик WC–Co) проникает на  $h = 17\text{--}20$  мкм вглубь материала. Соотношение глубины износа к толщине покрытий составляет  $h/t = 6.3\text{--}7.4$  (табл. 3). Интересно отметить, что оба этих покрытия из всех исследованных образцов имели максимальное упругое восстановление  $W = 72\%$ . Также покрытия 2 и 10 имели максимальное содержание азота 18 и 21 ат. % соответственно. Введение небольших концентраций азота, в случае покрытий 3–8 приводит к уменьшению  $h$ . Было обнаружено, что величина  $h$  возрастает при повышении  $W$  (рис. 3а). Внутри каждой системы покрытий (1–2, 3–4, 5–6, 7–8, 9–10) значения  $h$  тем меньше, чем ниже  $H$ ,  $W$ , а также параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$  (табл. 3). Для примера на рис. 4 показаны сравнительные диаграммы по результатам определения  $H$ ,  $H/E$  и  $h$ , которые наиболее наглядно иллюстрируют выявленные закономерности. Аналогичным образом от механических свойств зависит величина  $h/t$ . Для реакционных покрытий 3–8 значение  $h/t = 0.52\text{--}0.62$ , т.е.  $< 1$ , тогда как для покрытий без азота эта величина составляет  $h/t = 1.28\text{--}2.81$ . То есть благоприятным для снижения  $h/t$  является введение небольших добавок азота. Также установлено, что чем больше металла содержится в покрытиях, чем выше соотношения  $\text{Me}/(\text{B,N})$  и  $\text{Me}/\text{B}$ , тем меньше  $h$  и соотношение  $h/t$  (табл. 3). Особенно эта зависимость выражена для нереакционных покрытий (рис. 3б).

Анализ данных определения диаметра кратера ( $D$ ) показал следующее. В каждой системе (1–2, 3–4, 5–6, 7–8, 9–10) значение  $D$  повышается при повышении  $E$  (за исключением 9 и 10),  $H$ ,  $H^3/E^2$ ,  $H/E$  и  $W$  (табл. 3, рис. 4). Минимальный диаметр кратера на уровне  $D = 400$  мкм зафиксирован для покрытия 1 с максимальной концентрацией металла (58 ат. %) и отношении  $\text{Me}/(\text{B,N}) = 1.381$ . С увеличением концентрации азота наблюдается тенденция к росту  $D$  (рис. 5). Максимальный диаметр, также как и максимальная глубина наблюдается в случае покрытий 2 и 10. Можно отметить, что анализируя полученный массив данных по всем изученным покрытиям, следует сделать вывод, что повышение значений всех механических характеристик приводит к росту диаметра (рис. 6).

Результаты вычисления объемов кратеров приведены в табл. 3. Обнаружено, что в паре “нереакционное–реакционное” покрытие, чем выше твердость, параметры  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , тем больше

объем. Чем больше  $E$ , тем выше  $V$  (кроме случаев 9 и 10). Переход к реактивному режиму распыления вызывает снижение объема кратера (кроме 1, 2, 9, 10). Минимальный  $V$  в случае большего содержания металла и соотношения  $\text{Me}/(\text{B,N})$ . Максимальный объем кратера зафиксирован при максимальной концентрации азота, и максимальном значении  $W$ . Значения  $V$  возрастают с ростом  $W$  (рис. 7а). Закономерной является зависимость, связывающая глубину кратера и его объем: чем меньше параметр  $h/t$ , тем меньше  $V$  (рис. 7б).

Зависимость разницы между значениями  $W$  для реакционного и нереакционного покрытия в каждой системе покрытий от разницы  $h/t$  представлена на рис. 8. Внутри каждой системы покрытий работаает закономерность – повышение  $W$  дает повышение параметра  $h/t$ .

Важно отметить, что полученные данные по износостойкости покрытий в условиях ударно-динамического нагружения не коррелируют с данными испытаний в условиях трения скольжения (табл. 2 и 3). Тем не менее общим является позитивная роль подавления грубой кристаллической структуры при введении азота в каждой системе.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология покрытий оказывает первостепенное влияние на их поведение в условиях трибоконтакта. Известно, что столбчатая структура при механическом нагружении достаточно легко разрушается вследствие интенсивного распространения микротрещин по границам колонных элементов от поверхности вглубь материала [44–46]. Подавление колонного роста способствует росту износостойкости [47]. При этом переход к равноостной структуре положительно влияет на трещиностойкость, износостойкость при трении скольжении, стойкость к абразивному воздействию и стойкость к ударному нагружению [48, 49]. Подобный эффект наблюдался и в исследованных покрытиях: те образцы, что имели однофазную грубую структуру с зернами гексагональной фазы размером  $\sim 10$  нм, вытянутые в направлении роста, разрушались наиболее сильно. С изменением морфологии и размера частиц можно также связать закономерности, наблюдаемые в паре нереакционное–реакционное покрытие в каждой системе (покрытия 3–4, 5–6, 7–8). Здесь введение азота в небольших количествах (12–16 ат. %) приводит к снижению  $h$ ,  $D$  и  $V$  за счет уплотнения структуры и формирования нанокompозитной структуры, состоящей из кристаллитов борида металла ( $\text{MeB}_x$ ) и аморфных участков (BN), характеризующейся высокими прочностными характеристиками [50, 51]. В то же время большие концентрации азота (18–21 ат. %) повышают долю аморфной фазы, обладающей повышенной хрупкостью [51, 52], что ведет к быстрому разрушению в процессе испытаний.

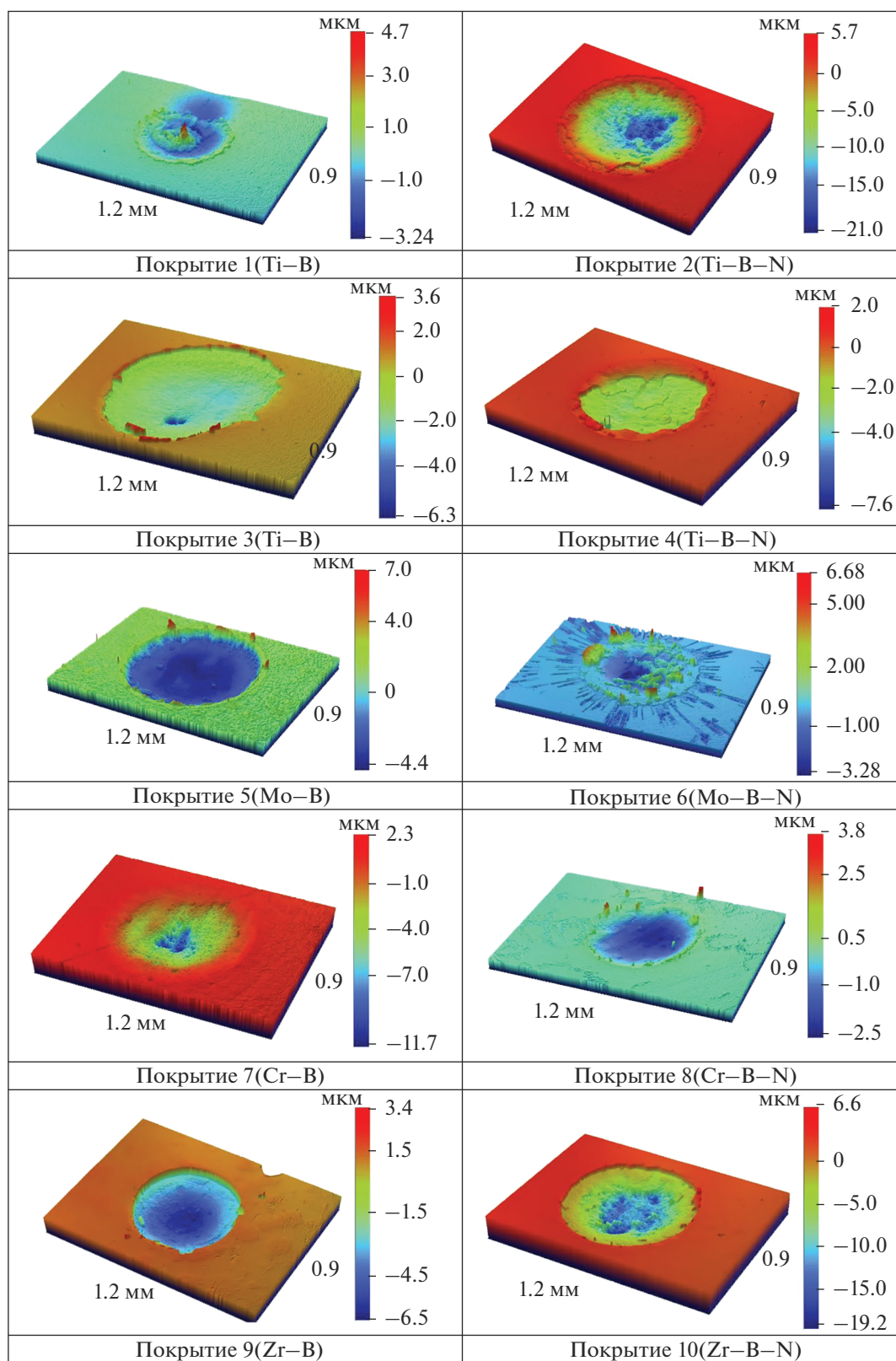


Рис. 2. 3D профили кратеров после ударных испытаний.

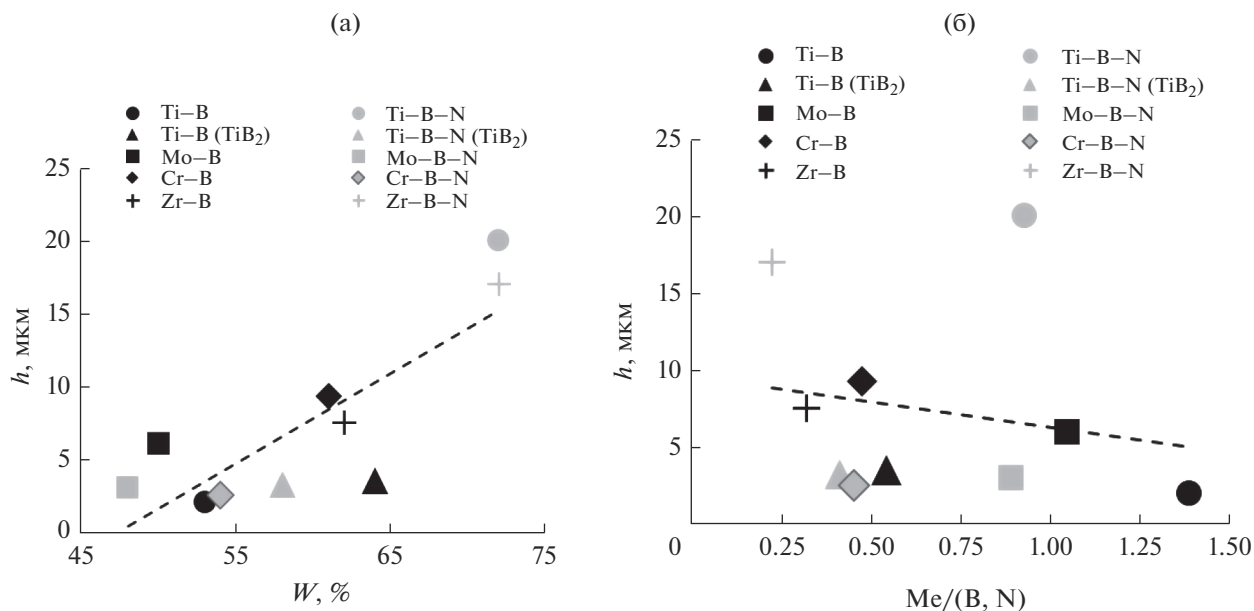


Рис. 3. Влияние  $W$  (а) и соотношения  $Me/(B,N)$  (б) на глубину кратера.

Отсюда следует также объяснение того, что стойкость к ударному нагружению возрастает с ростом концентрации металла в покрытии, а также соотношения  $Me/(B,N)$ . Отметим, что минимальный износ был получен в случае покрытия 1, обладающего толщиной 1.9 мкм. Ранее было отмечено, что покрытия с малой толщиной обладают самой высокой стойкостью к ударным нагрузкам [53].

Наиболее интересным в полученных результатах является необычная зависимость стойкости к циклическому ударному нагружению от механических характеристик. Обычно износостойкость объемных материалов и покрытий напрямую зависит от их твердости и прочности [54, 55]. Кроме того, для покрытий наблюдается хорошая корреляция износостойкости с параметрами  $W$ ,  $H/E$ ,  $H^3/E^2$ , особенно если рассматривается разрушение покрытий в условиях трения скольжения [38, 56, 57]. В настоящей работе установлена обратная зависимость: чем выше механические свойства покрытия, в первую очередь, упругое восстановление, тем ниже стойкость к ударному нагружению.

Важно рассмотреть известные исследования, где обнаруживались такие же закономерности. В работе [58] покрытие Graphit-iC ( $H = 13.9$  ГПа,  $E = 181$  ГПа) показало улучшенную стойкость к ударным нагрузкам по сравнению с покрытием Dumon-iC ( $H = 17$  ГПа,  $E = 139$  ГПа), несмотря на более низкую твердость и низкий  $H/E$ . Авторы связали эффект с тем, что меньшая разница в твердости между покрытием и подложкой в Graphit-iC помогает покрытию приспосабливаться к пластической деформации подложки без растрескивания. Более твердое покрытие может в

большей мере испытывать хрупкое разрушение и показывать сильный износ. Влияние пластической деформации подробно рассмотрено на примере покрытий TiAlN и TiN в работе [59]. Более твердое покрытие TiAlN, обладающее  $H^3/E^2 = 0.18$  ГПа, показало высокую стойкость к ударам на начальной стадии динамических испытаний, чем покрытие TiN с  $H^3/E^2 = 0.11$  ГПа. Однако покрытие TiAlN после критического количества ударов быстро выходило из строя вследствие хрупкого разрушения, в то время как покрытие TiN продемонстрировало небольшую пластическую деформацию и сохранилось. В работе [60] также было показано, что покрытие TiN по сравнению с AlTiN демонстрирует выраженный пластичный отклик при ударно-динамических испытаниях и для достижения максимальной глубины кратера необходимо большее воздействие на покрытие. Упоминаются покрытия с невысокими  $H$ ,  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , которые обладают меньшей глубиной кратера после ударно-динамических испытаний благодаря преобладающей пластической составляющей деформации [61]. В работе [62] отмечается, что параметр  $H^3/E^2$  определяет стойкость покрытий к ударным воздействиям до определенных значений нагрузок, после превышения которых разрушаются покрытия как с низким, так и с высоким значением  $H^3/E^2$ .

Отметим, что для объемных материалов усталостные свойства связаны с такими механическими свойствами как предел текучести, предел прочности на растяжение и в ряде случаев наблюдается корреляция между пределом усталости и твердостью [55]. Известно, что увеличение прочности приводит к увеличению усталостной долговечности. Однако, когда пластическая деформа-



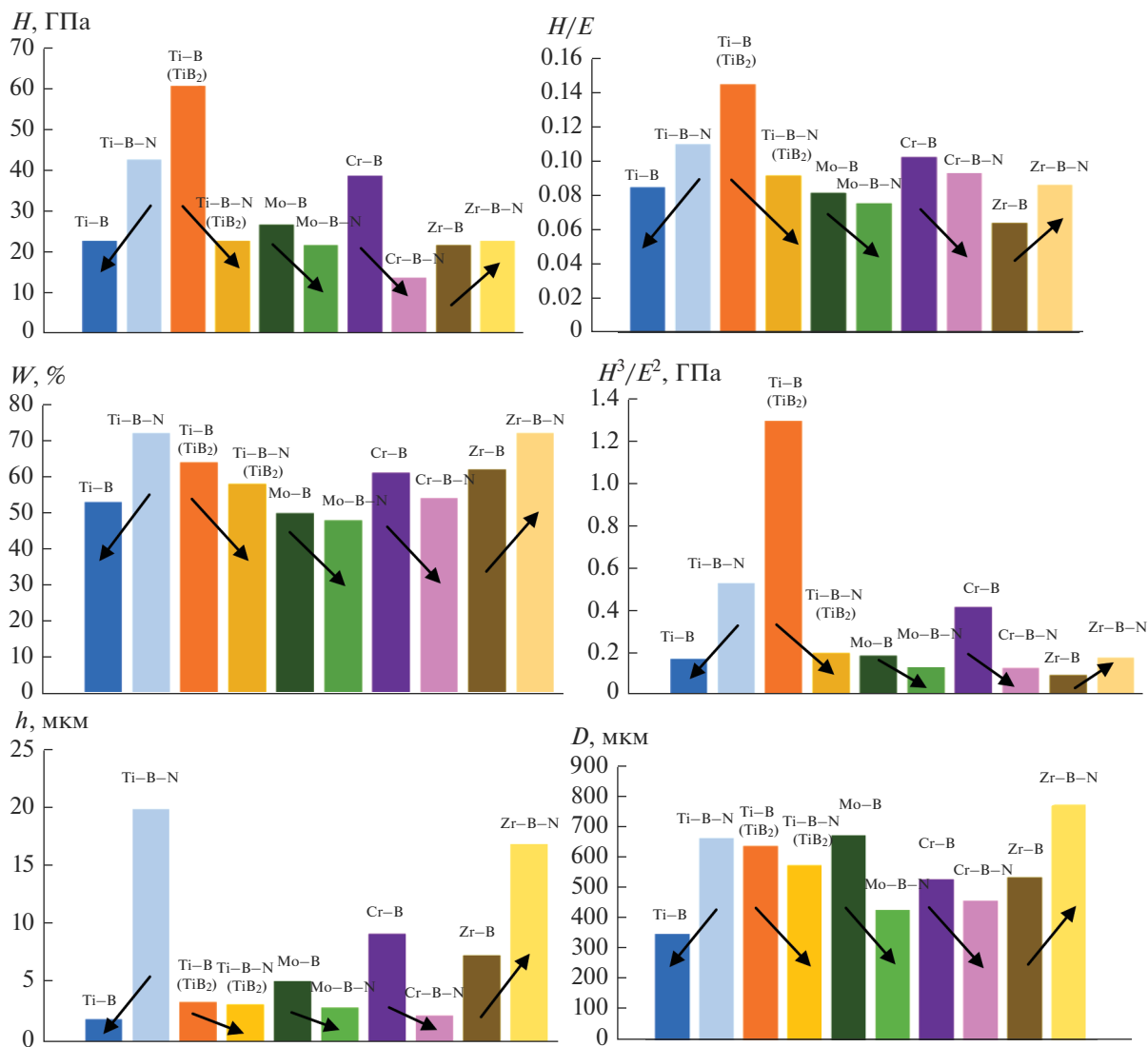


Рис. 4. Сравнительные гистограммы механических свойств и геометрических параметров кратеров.

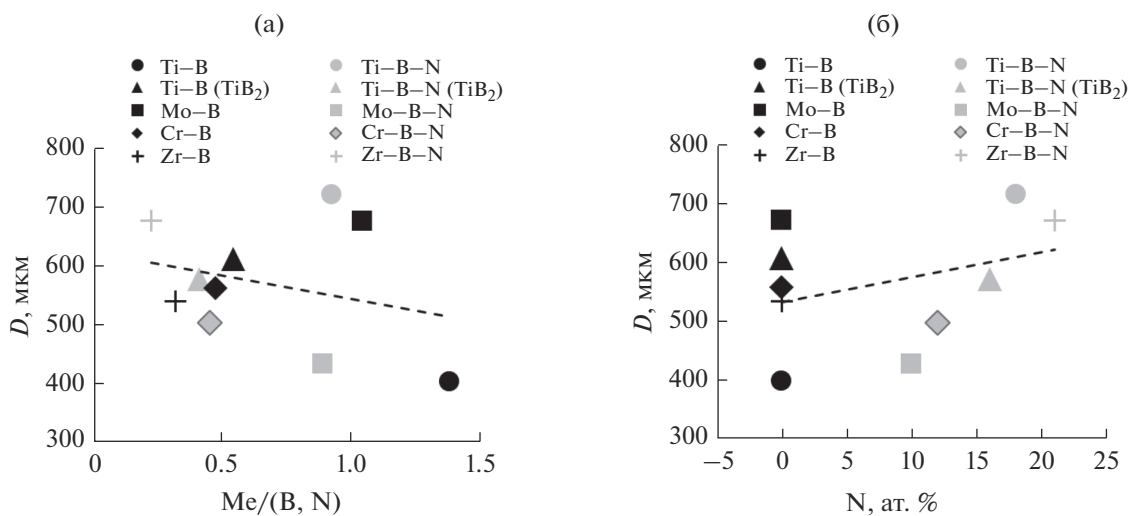


Рис. 5. Влияние состава покрытий на диаметр кратера.



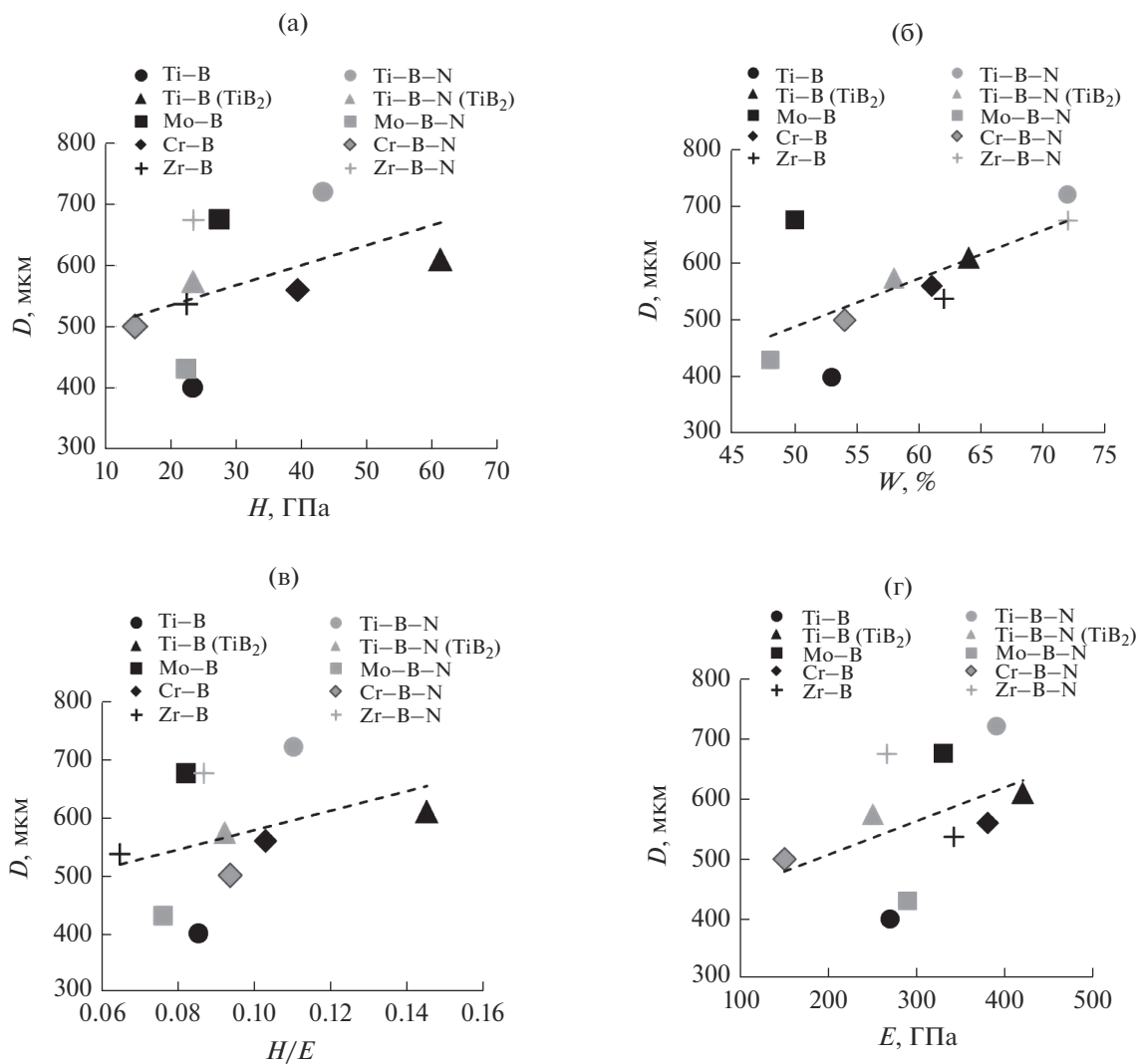
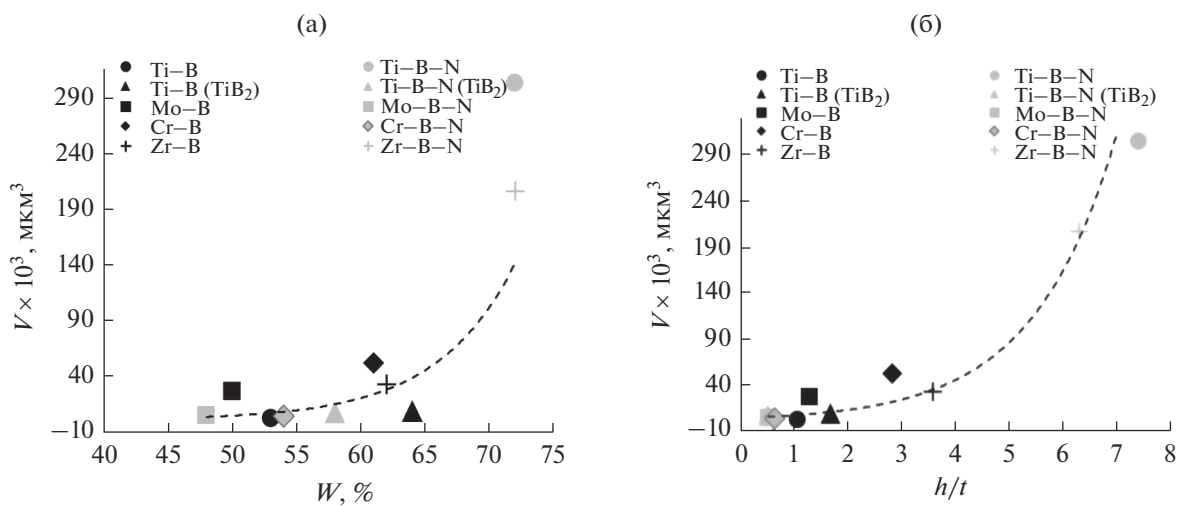


Рис. 6. Влияние механических свойств на диаметр кратера.

Рис. 7. Влияние  $W$  и  $h/t$  на объем кратера.

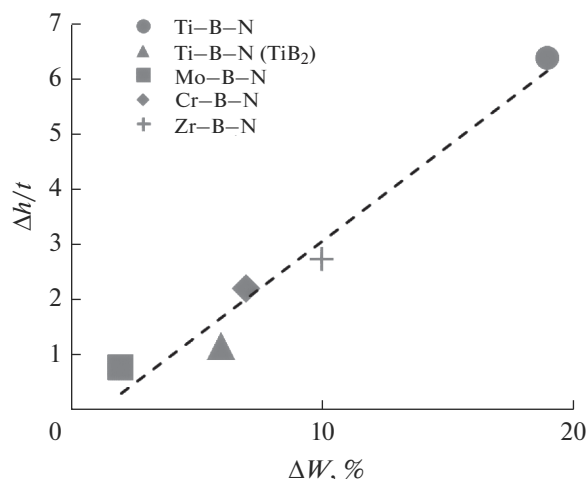


Рис. 8. Зависимость  $\Delta h/t$  от  $\Delta W$  при переходе от нереакционного распыления к реакционному в каждой паре покрытий 1–2, 3–4, 5–6, 7–8, 9–10.

## ВЫВОДЫ

1) Проведены циклические ударно-динамические испытания покрытий на основе боридов и нитридов переходных металлов (Ti, Mo, Cr, Zr), полученных методом магнетронного напыления на подложках из твердого сплава WC–6% Co.

2) Покрытия, обладающие грубой, сильно текстурированной в направлении роста, структурой на основе фаз с гексагональной решеткой и размером кристаллитов  $\sim 10$  нм, демонстрировали самую низкую стойкость к ударно-динамическим нагрузкам.

3) Наименьшее разрушение наблюдалось для покрытий Ti–B с орторомбической решеткой и минимальной толщиной 1.9 мкм.

4) Установлено, что снижение твердости, упругого восстановления, индекса пластичности и других механических свойств, приводит к уменьшению глубины, диаметра и объема кратера, образующегося в процессе испытаний. Эта закономерность справедлива как в паре неакционное-реакционное покрытие, так и в целом для всех систем. Наиболее явным является повышение стойкости к ударным нагрузкам с понижением упругого восстановления.

5) Введение азота в оптимальных количествах (12–16 ат. %) положительно влияло на стойкость к ударно-динамическим нагрузкам, в то время как большие концентрации оказывали негативный эффект. Повышение содержания металла, а также отношения Me/(B,N), в покрытиям способствовали улучшению прочностных характеристик в условиях циклического нагружения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование покрытий ZrB<sub>2</sub> и ZrBN проводилось при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00187).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhlmann E., Riemer H., An S. et al. // *Procedia Manufacturing*. 2019. V. 33. P. 618.
2. Holubar P., Jilek M., Sima M. // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 133–134. P. 145.
3. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shirmanov N.A., Sheveiko A.N. et al. // *Russian Engineering Research*. 2010. V. 30. № 9. P. 909.
4. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A. et al. // *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2011. V. 52. P. 311.
5. Schleinkofer U., Czettl C., Michotte C. // *Comprehensive Hard Materials*. 2014. P. 453.
6. <https://www.platit.com/en/coatings/tib2-scil>
7. <https://www.platit.com/en/coatings/borac-acr>
8. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y. et al. // *Tribol. Lett.* 2016. V. 63. P. 44.
9. Dearnley P.A., Schellewald M., Dahm K.L. // *Wear*. 2005. V. 259. P. 861.
10. Muller K.B. // *J. Mater. Process. Technol.* 2002. V. 130–131. P. 432.

ция при усталостных испытаниях становится доминирующей, высокая пластичность материала также положительно влияет на предел усталости [63, 64]. В работе [65] было установлено, что влияние пластичности преобладает приблизительно до 100 или 1000 ударов. При меньшем числе ударов пластичный материал с низкой прочностью будет лучше сопротивляться повторным ударам, чем менее пластичный материал с высокой прочностью. Однако для большего числа ударов более прочный материал будет более долговечным. Вопрос на каком уровне находится критическая величина в случае покрытий требует дополнительного исследования.

Интересно, что предел усталости ( $\sigma_1$ ) для углеродистых сталей  $\sigma_1 = 0.128–0.156$  Н, для легированных  $\sigma_1 = 0.168–0.222$  Н, тогда как для более пластичных алюминиевых сплавов  $\sigma_1 = 0.19$  Н [55]. Прочный материал полезен в режиме многоциклового усталости, в время как для режима малоциклового усталости более стойким является пластичный материал [66]. Для лучшего понимания требуются комплексные исследования покрытий при варьировании количества циклов, нагрузок с построением классических усталостных кривых. В случае покрытий, при испытаниях важно учитывать физико-механические свойства подложек [59, 67], определяющие поведение системы покрытие-подложка. Поэтому для дальнейших экспериментов важно рассмотреть изученные покрытия, нанесенные на другие типы подложек. В заключение следует отметить, что за время подготовки данной статьи, был опубликован материал по покрытиям на основе углерода и WC, в котором показана обратная зависимость стойкости к ударным воздействиям от  $H$ ,  $H/E$  и  $H^3/E^2$  [69]. Результаты коррелируют с нашими данными.

11. *Taktak S.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 2230–2239.
12. *Hassan H.B., Abdel Z.* // International J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 849.
13. *Li H., Yao D., Fu Q. et al.* // Carbon. 2013. V. 52. P. 418.
14. *Ribeiro R., Ingole S., Usta M. et al.* // Wear. 2007. V. 262. P. 1380.
15. *Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Петухов В.В. и др.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 10. С. 87.
16. *Goncharov A.A., Petukhov V.V., Terpii D.N. et al.* // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 7. P. 696.
17. *Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer C.* // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 174–175. P. 744.
18. *Takeyama M.B., Noya A., Nakadai Y. et al.* // Applied Surface Science. 2009. V. 256. P. 1222.
19. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemeshova M.V., Shvyndina N.V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. P. 1147.
20. *Chatterjee A., Jayaraman S., Gerbi J.E. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 4317.
21. *Khor K.A., Yu L.G., Sundararajan G.* // Thin Solid Films. 2005. V. 478. P. 232.
22. *Rau J.V., Latini A., Generosi A. et al.* // Acta Materialia. 2009. V. 57. P. 673.
23. *Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al.* // Russian Metallurgy (Metally). 2010. V. 2010. № 10. P. 917.
24. *Holzschuh H.* // Thin Solid Films. 2004. V. 469–470. P. 92.
25. *Jayaraman S., Gerbi J.E., Yang Y. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 6629.
26. *Bazhin A.I., Goncharov A.A., Petukhov V.V. et al.* // Vacuum. 2006. V. 80. P. 918.
27. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N. et al.* // The Physics of Metals and Metallography. 2007. V. 104. № 2. P. 167.
28. *Cheng C.-H., Lee J.W., Ho L.W. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 1711.
29. *Sakamaoto Y., Nose M., Mae T. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174–175. P. 444.
30. *Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N. et al.* // Phys. Solid State. 2005. V. 47. P. 252.
31. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2019. V. 60. № 6. P. 662.
32. *Bouzakis K.-D., Siganos A.* // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 185. P. 150.
33. *Zha X., Jiang F., Xu X.* // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 344. P. 689.
34. *Bouzakis K.-D., Vidakis N., Leyendecker T. et al.* // Surface and Coatings Technology. 1996. V. 86–87. P. 549.
35. *Hadjiyannis S., Charalambous N., Tourlidakis A., Michaelides K.* // Proceedings of ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea and Air GT2009, June 8–12, 2009, Orlando, Florida, USA.
36. *Meneses-Amador A., Sandoval-Juárez D., Rodríguez-Castro G.A.* // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 353. P. 346.
37. *Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A.* // J. Vacuum Science and Technology A. 1998. V. 16. P. 2851.
38. *Leyland A., Matthews A.* // Wear. 2000. V. 246. P. 1.
39. *Shtansky D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 420–421. P. 330.
40. *Levashov E.A., Petrzhik M.I., Shtansky D.V. et al.* // Materials Science and Engineering: A. 2013. V. 570. P. 51.
41. *Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 5953.
42. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2014. V. 55. P. 494.
43. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B. et al.* // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. P. 1136.
44. *Roa J.J., Jimenez-Pique E., Martínez R. et al.* // Thin Solid Films. 2014. V. 571. P. 308.
45. *Jayaram V., Bhowmick S., Xie Z.-H. et al.* // Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 423 P. 8.
46. *Shia X., Lia H., Beake B.D. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 383. № 25288.
47. *Joseph M.C., Tsotsos C., Baker M.A. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 190. P. 345.
48. *Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A.* // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 115. P. 222.
49. *Mirzaei S., Alishahi M., Soucek P. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 383. № 125274.
50. *Xu J., Li Z.Y., Xie Z.-H., Munroe P.* // Scripta Materialia. V. 74. 2014. P. 88–91.
51. *Neidhardt J., O'Sullivan M., Reiter A.E. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201. P. 2553.
52. *Lin J., Mishra B., Moore J.J. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 203. P. 588–593.
53. *Beake B.D., Isern L., Endrino J.L., Fox-Rabinovich G.S.* // Wear, 2019. V. 418–419. P. 102.
54. *Leyland A., Matthews A.* // Coatings Technology. 2004. V. 177–178. P. 317–324.
55. *Золоторевский В.С.* Механические свойства металлов: Учебник для вузов. М.: Металлургия. 1983. 352 с.
56. *Borgaonkar A.V., Syed I.* // Sādhanā 2020. V. 45. № 30.
57. *Murray J.W., Ahmed N., Yuzawa T. et al.* // Tribology International. 2020. V. 150. № 106392.
58. *Beake B.D., Liskiewicz T.W., Bird A., Shi X.* // Tribology International. 2019. № 105732.
59. *Yoon S.Y., Yoon S.-Y., Chung W.-S., Kim K.H.* // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 177–178. P. 645.
60. *Chen J., Li H., Beak B.D.* // Surface and Coatings Technology. V. 308. 2016. P. 289.
61. *Fox-Rabinovich G.S., Beake B.D., Endrino J.L. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 5738.
62. *Beake B.D., Vishnyakov V., Colligon J.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 085301.
63. *Höppel H.W., Göken M.* // Nanostructured Metals and Alloys. 2011. P. 507.
64. *Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А. и др.* Металловедение. Основы металловедения. Т. 1. / Под ред. проф. Золоторевского В.С. М.: МИСиС, 2009. 496 с.
65. *Forrest P.G.* Fatigue of Metals. Oxford, 1962. 352 p.
66. *Morrow J.* Cyclic Plastic Strain Energy and Fatigue of Metals. / In: Lazan B.J., West Conshohocken, PA: ASTM International. 1965.
67. *Shtansky D.V., Petrzhik M.I., Bashkova I.A. et al.* // Physics of the Solid State. 2006. V. 48. № 7. P. 1301
68. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. V. 54. № 5. P. 963–968.
69. *Qinglin Li, Shaomiao Shi, Xia Li, Shiyang Ding, Chenglong Fan, Guangan Zhang,* Study on low velocity cyclic impact wear of amorphous carbon films with different mechanical properties, Surface and Coatings Technology, 2020, 126339.