

УДК 621.785.5-034.26

DOI 10.33113/mkmk.ras.2021.27.02.217\_226.05

## ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГАЗОФАЗНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СТАЛИ

Белашова И.С.<sup>1,2</sup>, Бибииков П.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет «МАДИ», г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия

### АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования поверхностных слоев, получаемых осаждением металлоорганических соединений хрома на основной металл, и структурные изменения, происходящие в них при воздействии дополнительной термической обработки в виде последующего отжига.

Отмечено, что тип покрытия и его структура в первую очередь зависят от температуры осаждения, поэтому различают три основных типа – кинетический, переходный и диффузионный. Каждый такой тип поверхностного слоя определяется своим механизмом формирования, и по мере изменения температуры один переходит в другой. Метастабильное состояние таких поверхностей, представляющих собой пересыщенные твердые растворы, при дополнительной термической обработке приводит к существенным структурным изменениям и формированию нано-структурированного композитного слоя.

Показана возможность получения таких нано-модифицированных слоев при формировании структуры матричного раствора с дисперсно-растворенными вторичными нано-размерными частицами карбидов хрома. Определены режимы, при которых начинается кристаллизация аморфной фазы с выделением нано-размерных частиц хрома и карбидов хрома.

Установлены режимы с максимальным и минимальным уровнем остаточных напряжений, непосредственно влияющих на работоспособность изделий, изучено влияние дополнительного отжига на распределение остаточных напряжений. Показано, что процесс кристаллизации аморфной фазы при отжиге и параллельно идущий процесс коагуляции карбидов обуславливает появление и рост остаточных напряжений. Исследовано влияние остаточных напряжений на адгезионную прочность поверхностных слоев, которая в значительной степени зависит и от основных параметров термической обработки – температуры и времени. Сравнение адгезионной прочности до и после отжига показало, что общий уровень адгезионной прочности при термообработке покрытий снижается незначительно, на 7-10%.

**Ключевые слова:** газофазное покрытие; неоднородные слои; модифицирование поверхности; наноструктура; композитное покрытие; остаточные напряжения; адгезия

## INFLUENCE OF ADDITIONAL HEAT TREATMENT OF GAS-PHASE INHOMOGENEOUS SURFACE LAYERS ON RESIDUAL STRESSES AND ADHESION STRENGTH OF STEEL

Belashova I.S.<sup>1</sup>, Bibikov S.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Moscow Automobile and Highway State Technical University "MADI",  
Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia*

### ABSTRACT

The article presents the results of a study of the surface layers obtained by the deposition of organometallic chromium compounds on the base metal, and the structural changes occurring in them when exposed to additional heat treatment in the form of subsequent annealing. It is noted that the type of coating and its structure primarily depend on the deposition temperature; therefore, there are three main types - kinetic, transitional and diffusional. Each such type of surface layer is determined by its own mechanism of formation, and as the temperature changes, one transforms into another. The metastable state of such surfaces, which are supersaturated solid solutions, upon additional heat treatment leads to significant structural changes and the formation of a nanostructured composite layer. The possibility of obtaining nano-modified layers by forming the structure of a matrix solution with dispersed-dissolved secondary nano-sized particles of chromium carbides is shown. The modes at which crystallization of the amorphous phase begins with the release of nano-sized particles of chromium and chromium carbides have been determined. The modes with the maximum and minimum levels of residual stresses, which directly affect the performance of products, have been established, and the effect of additional annealing on the distribution of residual stresses has been studied. It is shown that the process of crystallization of the amorphous phase during annealing and the parallel process of coagulation of carbides causes the appearance and growth of residual stresses. The influence of residual stresses on the adhesion strength of surface layers, which largely depends on the main parameters of heat treatment - temperature and time, has been investigated. Comparison of adhesion strength before and after annealing showed that the overall level of adhesion strength during heat treatment of coatings decreases insignificantly, by 7-10%.

**Keywords:** gas-phase coating; inhomogeneous layers; surface modification; nanostructure; composite coating; residual stresses; adhesion

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время принципиально доказана возможность модифицирования поверхности сталей путем получения газофазных покрытий практически из всех металлов, включая карбонилы, так как все они способны образовывать металлические соединения. Такая методика позволяет наращивать твердые вещества на поверхности с помощью химических превращений паров летучих веществ [1].

Достаточно подробно исследованы покрытия, полученные осаждением хрома, никеля, железа, молибдена и их карбидов, и одним из наиболее распространенных методов поверхностного упрочнения, в частности, инструмента, является метод осаждения хромовых конденсатов из газовой фазы в вакууме пиролизом металлоорганических соединений (МОС) [2]. Закономерности таких процессов исследованы в работах [1-4]. МОСы обладают достаточно высокой летучестью и хорошей реакционной способностью. Общая формула этих соединений в нейтральной форме имеет вид:  $Aren_2Cr$ , где  $Aren$  – бензол, толуол, этилбензол и т.д.

Такие покрытия имеют ряд преимуществ: невысокий вакуум при их получении, технологичность, относительная простота оборудования,

безотходность производства, возможность осаждения на изделия сложной формы, в частности, на различный инструмент и, самое главное, сравнительно низкие температуры процесса осаждения, при которых не разупрочняется сердцевина изделий. Кроме того, пиролитические хромовые покрытия обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами – микротвердостью, коррозионной стойкостью, беспористостью, износостойкостью и отличным декоративным видом. Однако некоторые характеристики могут существенно ухудшаться, и это требует дополнительного исследования: осаждение из газовой фазы происходит в несколько стадий, последняя из которых состоит из образования зародышей новой фазы и их роста, что связано с дополнительными напряжениями в поверхностном слое, вопросами снижения адгезии, надежности и долговечности в процессе эксплуатации.

Представляет интерес дальнейшая обработка таких поверхностей, поскольку они находятся в метастабильном состоянии, представляя пересыщенные твердые растворы, поэтому нами было исследовано влияние *дополнительной термической обработки* на изменение структуры и некоторых механических свойств газофазных поверхностных слоев, нанесенных на инструмент из низколегированной стали типа ХВГ, 9ХС. Данных по упрочнению такого инструмента практически нет, хотя можно ожидать значительного улучшения и механических, и эксплуатационных характеристик, так как при дополнительной термической обработке в покрытии происходят существенные структурные изменения, *приводящие к получению наноструктурированного композитного покрытия*.

## 1. КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Для получения описываемых газофазных покрытий нами была выбрана хромоорганическая жидкость «Бархос», которая чаще всего используется в настоящее время. Она представляет собой однородную маслянистую жидкость темно-коричневого цвета, без осадка, и является смесью гомологов, основными из которых являются бис-бензолхром  $[(C_6H_6)_2Cr]$ , бис-этилбензолхром  $[(C_2H_5C_6H_5)_2Cr]$  и бис-диэтилбензолхром  $[(C_6H_5)_2C_6H_4]_2Cr$ . Суммарное содержание хромоорганических соединений соответствует 92%, органических примесей – 8%. Содержание хрома в жидкости – не менее 16%.

Традиционно покрытия делятся на три группы в зависимости от температуры их осаждения и получаемой структуры: кинетическая, переходная и диффузионная. Каждая группа определяется своим механизмом формирования слоя, и по мере изменения температуры одна переходит в другую. Следует отметить, что материал подложки не оказывает существенного влияния на кинетику осаждения и структуру образующихся покрытий.

Так называемые покрытия кинетического типа осаждения имеют место при температурах процесса около 420-430°C. Получаемые при такой температуре слои отличаются небольшой толщиной, слабо травятся и практически, как показал рентгеновский анализ, полностью аморфны (рис. 1а).

При повышении температуры до 450-480°C наблюдается неоднородная горизонтально-слоистая структура, которая представляет собой чередование темных и светлых горизонтальных слоев (рис. 1б). Это аморфная фаза и мелкокристаллические хромо-карбидные слои. Здесь происходит формирование покрытий попеременно по механизму, характерному для кинетической области

и для диффузионной. Такие слои характеризуется наиболее сложной структурой и фазовым составом, и являются следствием многообразных и сложных процессов химического осаждения при термическом разложении жидкости «Бархос» [5].

Дальнейшее повышение температуры осаждения до 510-520°C создает условия для прохождения диффузионного процесса, при котором образуются столбчатые слои (рис.1в), ориентация которых обусловлена особенностями массопереноса исходного химического соединения к поверхности подложки.

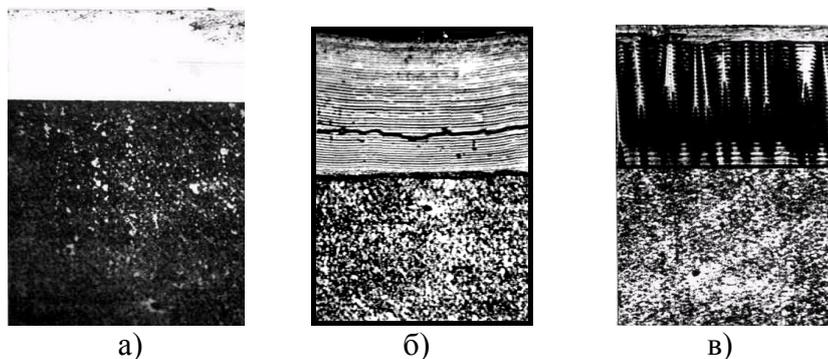


Рис.1. Микроструктуры пиролитических хромовых покрытий, полученных при различных температурах осаждения: а) – 430°C; б) – 470°C; в) – 510°C; скорость осаждения  $V_{\text{мос}} = 1,3$  мл/мин; время осаждения  $\tau_{\text{ос}} = 15$  мин. x500.

Дополнительная термическая обработка, как показали предварительные исследования, оказывает существенное влияние на изменение структуры и свойств *только в покрытиях переходного типа*, поэтому дальнейшие исследования проводили на поверхностях только переходного типа осаждения. Причина этого: в кинетическом режиме осаждения низкие температуры определяют малое количество критических зародышей для кристаллизации аморфной фазы, а при высоких температурах получаемая вертикально-столбчатая структура полностью сформирована и стабильна (рис.2).

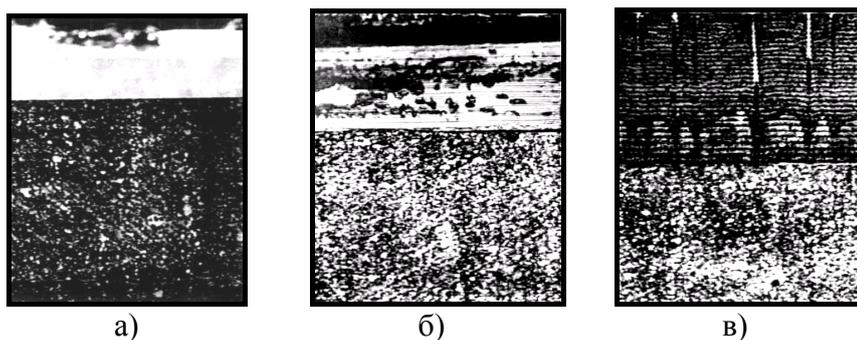


Рис.2. Микроструктуры пиролитических хромовых покрытий разных режимов осаждения после отжига в вакууме (550°C, 1 ч): режимы осаждения – а) кинетический; б) переходной, исследуемый; в) диффузионный. x500.

В покрытиях же, полученных в переходном режиме осаждения, при нагреве происходит *кристаллизация их аморфной составляющей* (в структуре это белые полосы), которая представляет собой пересыщенный аморфный твердый раствор углерода в хrome. Зародышами при этом служат частицы мелкодисперсной хромо-карбидной смеси, входящей в состав покрытия. Аморфная фаза в таких покрытиях является метастабильной, и ее нагрев ведет к росту кинетической

энергии атомов хрома и углерода, и переходу покрытия в равновесное состояние с образованием композитной кристаллической структуры на базе карбидов хрома.

Микроструктуры поверхностных слоев после отжига, полученных в разных режимах осаждения, представлены на рис.2. На рис.2б наблюдается нарушение слоистости с выделением частиц карбидов и их конгломератов в отдельных участках слоя.

С увеличением времени отжига процессы кристаллизации становятся более заметными, могут идти по всей толщине покрытия вплоть до полной его кристаллизации, нарушения слоистости покрытия и появления частиц карбидной фазы (рис.3). Аналогичная картина наблюдается и при увеличении температуры отжига: происходит обособление карбидной фазы, появление границ раздела между основой покрытия и кристаллическими карбидами.

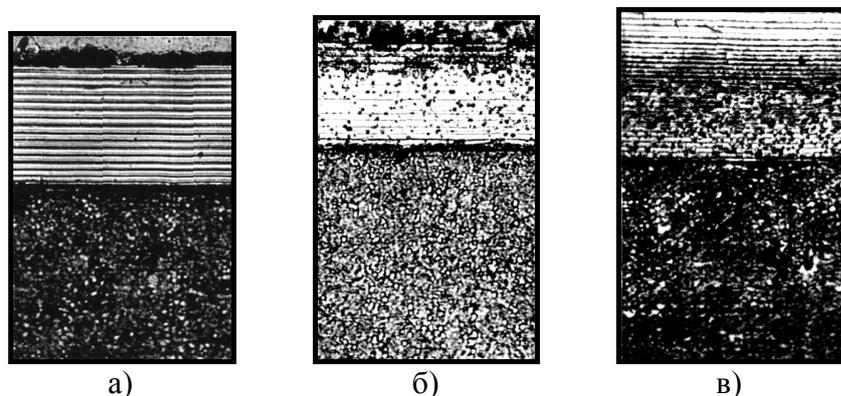


Рис.3. Микроструктуры газозащитных хромовых покрытий переходного режима осаждения после отжига в вакууме при температуре  $550^{\circ}\text{C}$ : а) исходная структура; б) отжиг 0,5 ч; в) отжиг 1 ч.  $\times 500$ .

Анализ рентгенограмм на рис.4 показывает, что отжиг слоистых покрытий переходного типа приводит к изменению их фазового состава: наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие карбидам хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , появившимся, очевидно, в результате кристаллизации аморфной составляющей.

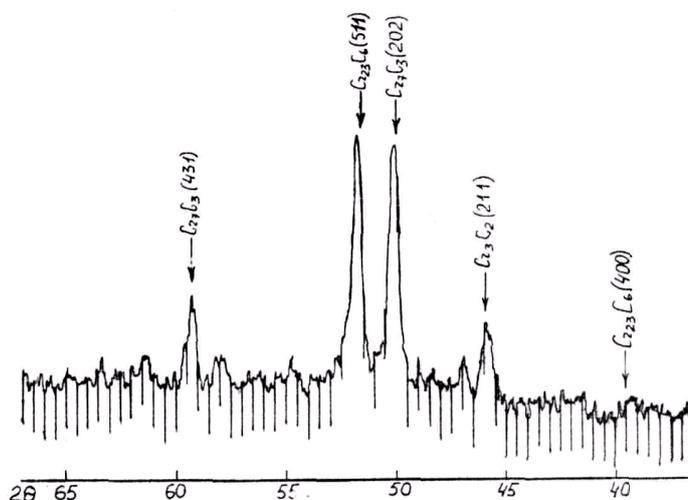


Рис.4. Фазовый состав покрытия переходного режима осаждения после отжига в вакууме,  $550^{\circ}\text{C}$ , 1 ч.  $\times 500$ .

Был установлен приблизительный размер выделяющихся частиц, который составил от 100 до 200 нм.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГАЗОФАЗНЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЯХ

Изменение фазового состава поверхности и значительное увеличение твердости получаемого композитного слоя [6] приводит, безусловно, к появлению дополнительных остаточных напряжений, вид и величина которых в значительной степени определяют работоспособность изделия. При больших остаточных напряжениях возможно отслаивание покрытия, снижение адгезионной прочности и резкое снижение других эксплуатационных характеристик.

Методом измерения изменений прогиба образцов непосредственно после нанесения покрытия было установлено, что экстремальные значения напряжений имеют место в начальной стадии диффузионного режима. Минимальный уровень напряжений соответствует кинетическому режиму осаждения, а покрытия переходного режима соответственно имеют промежуточные значения остаточных напряжений. Наблюдаемый рост внутренних остаточных напряжений сжатия в покрытиях переходного типа связан с их структурой, а именно: с увеличением температуры осаждения наряду с аморфной фазой кинетического режима появляются прослойки кристаллической карбидной фазы, число которых увеличивается с ростом температуры.

Изучение влияния последующей термической обработки на распределение остаточных напряжений в покрытиях (рис.5) показало, что дополнительный отжиг оказывает заметное влияние на величину остаточных напряжений. Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что до критических температур начала кристаллизации аморфной фазы ( $540^{\circ}\text{C}$ ) величина остаточных напряжений практически не меняется.

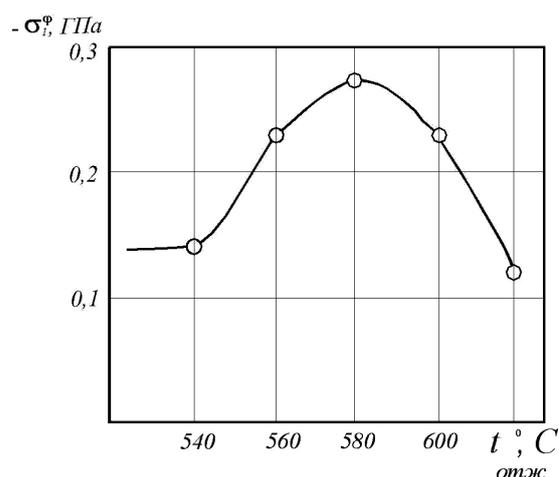


Рис.5. Влияние температуры отжига (1 ч) на величину средних остаточных напряжений сжатия в покрытиях переходного режима осаждения.

При достижении критической температуры, то есть температуры начала кристаллизации аморфной фазы ( $540^{\circ}\text{C}$ ) начинается процесс кристаллизации аморфной фазы с образованием мелкодисперсных кристаллических карбидов, идущий с увеличением объема, что приводит к увеличению внутренних

напряжений. Но, с другой стороны, с повышением температуры параллельно идет процесс коагуляции карбидов, что должно привести к уменьшению внутренних напряжений. Эти два противоположно действующих фактора и обуславливают появление максимума на кривой зависимости внутренних напряжений от температуры отжига.

Как известно, скорость процессов кристаллизации определяется не только температурой, но и продолжительностью выдержки, поэтому было исследовано изменение остаточных напряжений в зависимости от продолжительности отжига при различных температурах (рис.6). Оказалось, что отжиг при температурах ниже температур начала кристаллизации аморфной фазы в покрытиях переходного типа (кривая 1 на рис.6) практически не влияет на величину остаточных напряжений независимо от его продолжительности. Здесь не происходит никаких структурных превращений. При температуре отжига меньше критической процессы кристаллизации начнутся, но при этом продолжительность отжига заметно увеличивается, до 1-1,5 ч (кривая 2 на рис.6).

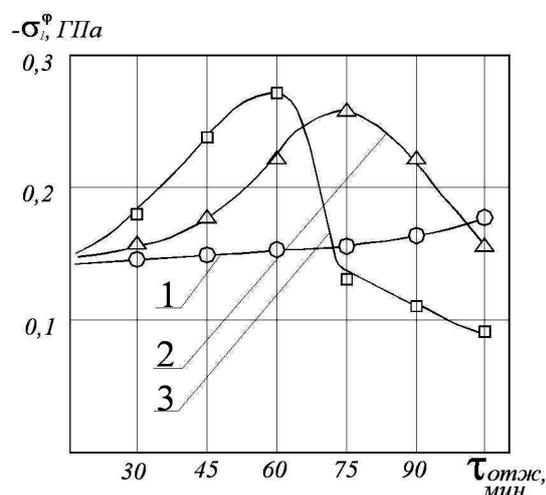


Рис.6. Влияние продолжительности отжига  $\tau$  на величину средних остаточных напряжений сжатия в покрытиях переходного типа: температура отжига: 510°C (кривая 1); 530°C (кривая 2); 550°C (кривая 3).

При температуре отжига выше критической (температуры начала кристаллизации аморфной фазы) это время соответственно уменьшается и составляет 1 ч (кривая 3 на рис.6). С дальнейшим увеличением продолжительности отжига остаточные напряжения постепенно релаксируются в процессе формирования структуры покрытия.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ГАЗОФАЗНЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Адгезионная прочность сцепления покрытия с подложкой является основой для практического использования его для различного рода инструмента. Она зависит от многих факторов: от глубины зоны взаимной диффузии хрома (из покрытия) и углерода (из подложки), от прочности сцепления покрытия с подложкой и, в том числе, от уровня остаточных напряжений сжатия в покрытии.

Прочность сцепления газофазного хрома с подложкой определяли методом обжатия на 25% по высоте образца. Обжатие осуществляли на разрывной машине ИМ-4А с использованием прямоугольных образцов из стали ХВГ. Адгезионную прочность покрытий оценивали по процентному отношению массы осыпавшегося хрома к исходной массе покрытия. Перед нанесением покрытия образцы тщательно обрабатывали: обезжировали, удаляли оксиды, для чего использовалась серная кислота; затем образцы травили и очищали от травильного шлама. Это изначально необходимое условие для улучшения адгезионной прочности покрытия.

Оказалось, что на величину адгезионной прочности решающее значение *оказывают остаточные напряжения сжатия в покрытии*. При этом адгезионная прочность сильно зависит и от основных параметров дополнительной термической обработки – температуры отжига и его продолжительности (рис.7 и 8).

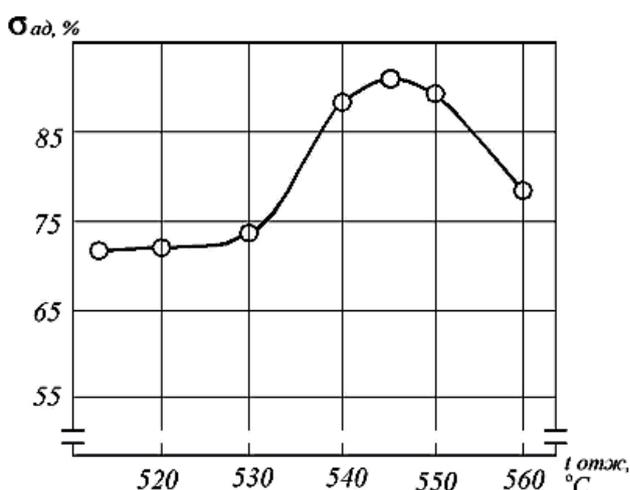


Рис.7. Влияние температуры отжига (1 ч, вакуум) на адгезионную прочность покрытия переходного режима осаждения.

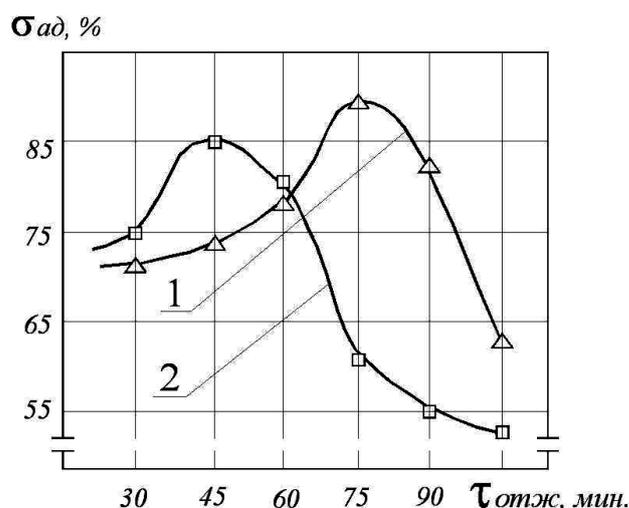


Рис.8. Влияние продолжительности отжига в вакууме на адгезионную прочность покрытия переходного режима осаждения: температура отжига 530 (кривая 1); 550 °C (кривая 2).

Увеличение температуры отжига покрытия переходного типа вызывает увеличение адгезионной прочности – в полной аналогии с изменениями внутренних напряжений, а именно: максимальная адгезионная прочность при длительности отжига 1 ч наблюдается при температурах 540-550°C.

Повышение температуры отжига или при заданной температуре увеличение его длительности приводят к завершению формирования кристаллической, то есть стабильной структуры и одновременному ее обособлению, что ослабляет когезионное взаимодействие в покрытии. При этом, несмотря на релаксацию внутренних напряжений, общий уровень адгезионной прочности снижается.

Из анализа рис.8 следует очевидный факт: чем выше температура отжига (кривая 2), тем быстрее начнутся процессы кристаллизации и выделения карбидных частиц, что сразу же отразится на адгезионной прочности покрытия.

Сравнение адгезионной прочности до и после отжига показало, что общий уровень адгезионной прочности при термообработке покрытий снижается незначительно, на 7-10%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отжиг газофазных покрытий позволяет изменить их фазовый состав и получить неоднородную гетерогенную структуру матричного раствора с дисперсно-растворенными вторичными нано-размерными частицами карбидов хрома. Такая структура обладает повышенной твердостью и прочностью за счет возникновения больших остаточных напряжений сжатия при незначительном снижении адгезионной прочности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Л.И. *Разработка технологии упрочнения режущего инструмента путем осаждения пиролитических хромовых покрытий*. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. – М.: МАДИ, 1987. – 242 с.
2. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г. и др. *Металлоорганические соединения в электронике*. – М.: Наука, 1972. – 479 с.
3. Сыркин В.Г. *CVD-метод. Химическое парофазное осаждение*. – М.: Наука, 2000. – 496 с.
4. Горовой А.П. *Разработка технологии осаждения пиролитических хромовых покрытий с регулируемой «Бархос» структурой*. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. – М.: МАДИ, 1986. – 264 с.
5. Белашова И.С., Дмитриев В.Г., Бологов Д.В. *Лазерное дисперсионное упрочнение наночастицами хромовых покрытий // Проблемы машиностроения и автоматизации*. – 2018. – №4. – С.153-157.
6. Belashova I., Petrova L., *Dispersion Hardening of Amorphous Chromium Coatings by Crystallized Nano-Particles of Carbides / Europ. Conf. of Heat Treatment and 21<sup>st</sup> IFHTSE Congress*. – Munich, Germany, 2014. – Pp.505-510.
7. Шинтлмайстер В. *Применение и изготовление инструментов и изнашиваемых деталей с покрытием, наносимым методом химического осаждения*. – Металловерк Планзее Гезельшафт МБХ, А – 6600 Ройтте, Австрия, 1986.

## REFERENCES

1. Ivanov L.I. *Razrabotka tekhnologii uprochneniya rezhushhego instrumenta putem osazhdeniya piroliticheskikh khromovykh pokrytij [Development of technology for hardening cutting tools by deposition of pyrolytic chromium coatings]*. Dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk. Moskva, MADI, 1987, 242 p.
2. Razuvaev G.A., Gribov B.G. et al. *Organometallic compounds in electronics*. Moskva, Nauka, 1972, 479 p.
3. Syrkin V.G. *CVD-metod. Khimicheskoe parofaznoe osazhdenie [CVD method. Chemical vapor deposition]*. Moskva, Nauka, 2000, 496 p.
4. Gorovoy A.P. *Razrabotka tekhnologii osazhdeniya piroliticheskikh khromovykh pokrytij s reguliruemoj «Barkhos» strukturoj [Development of a technology for the deposition of pyrolytic chromium coatings with an adjustable “Barhos” structure]*. Dissertatsiya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk. Moskva, MADI, 1986, 264 p.
5. Belashova I.S., Dmitriev V.G., Bologov D.V. *Lazernoe dispersionnoe uprochnenie nanochastitsami khromovykh pokrytij [Laser dispersion hardening with nanoparticles of chromium coatings]*. Problemy mashinostroeniya i avtomatizatsii, 2018, No.4, Pp.153-157.
6. Belashova I., Petrova L., *Dispersion Hardening of Amorphous Chromium Coatings by Crystallized Nano-Particles of Carbides*. Europ. Conf. of Heat Treatment and 21<sup>st</sup> IFHTSE Congress. Munich, Germany, 2014, Pp.505-510.
7. Schintlmeister V. *Application and production of tools and wear parts with a coating applied by chemical deposition*. Metalloverk Plansee Gesellschaft MBH, A – 6600 Reutte, Austria, 1986.

Поступила в редакцию 2 апреля 2021 года.

---

### Сведения об авторах:

Белашова Ирина Станиславовна – д.т.н., проф., Кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: [irina455@inbox.ru](mailto:irina455@inbox.ru)

Бибиков Петр Сергеевич – асп., Кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: [bpetrserg@gmail.com](mailto:bpetrserg@gmail.com)