РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ”

КАТЕДРА „МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ“

маг. инж. Мариана Димитрова Илиева

Получаване и изследване на твърди, износоустойчиви и защитни покрития на хромова основа

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„доктор“

в област на висшето образование 5. Технически науки

професионално направление 5.1. Машинно инженерство

Научен ръководител: доц. д-р Диана Василева Цанева

Русе

2011 г.

Актуалност на проблема

Голяма част от изделията, използвани в индустрията, работят в агресивни среди или в условия на износване. Най-често слабо място в системата „материал – работна среда“, което определя допустимите условия на експлоатация и ресурса на цялата система, се явява повърхността на материала. Това налага необходим комплекс от свойства на работните елементи: стабилност на размерите, високи механична якост, износоустойчивост и корозионна устойчивост. Тези изисквания могат да се съчетаят или чрез обемно легиране, или чрез отлагане на твърди покрития, осигуряващи адекватни на условията на експлоатация свойства на повърхността върху материал, с изискваните обемни механични характеристики. За осигуряване на комплекса от желани характеристики чрез легиране е необходимо внасяне на голям процент, най-често скъп и дефицитен, легиращ елемент, при което получената сплав се оскъпява, а също така е възможно и механичните и технологичните свойства да се изменят в нежелана посока. Освен това, производството на високолегирани сплави, с по-рядко срещащи се в земната кора елементи, нарушава равновесието в околната среда и постепенно изчерпва запасите на ценни метали. Напълно достатъчно за целта е повърхностното легиране (чрез химико-термично обработване, имплантация) или нанасянето на подходящи покрития. По този начин, без да се повлияват обемните свойства на материала, се постига коренна промяна в свойствата на повърхността му при нищожен разход на скъпи и дефицитни химични елементи. Дебелината на създадения слой или покритие трябва да е такава, че да осигурява надеждна защита само за срока на служба на конкретния детайл или изделие. През изминалите три десетилетия е установено, че за увеличаването на трайността на режещи инструменти и машинни елементи, и особено за повишаване на износоустойчивостта и корозионната устойчивост, е най-ефективно използването на керамични покрития. Такива покрития най-често са изградени от метални оксиди или нитриди, карбиди и карбонитриди на преходни метали, и се получават чрез физично парно отлагане (PVD).

Световното производство на PVD покрития през 2007 г. възлиза на около $9,3 милиарда, като се очаква до 2013 г. тази сума да нарасне до $16,5 милиарда. Основен дял заема производството на PVD покрития върху режещи инструменти, като същевременно нараства производството на износоустойчиви PVD покрития за различни машинни части. Покритията, получени по методите на физично парно отлагане, се използват в различни области, например: оптика; оптоелектроника; електроника; декорация на санитарно оборудване, мебели; производство на пластмасови материали; обработване на метални материали чрез рязане и пластична деформация; автомобилостроене; архитектура; медицина; бариерни покрития при производство на полимерни контейнери.

Цел и задачи на дисертационния труд

Обект на представената работа са еднослойни и многослойни покрития на основата на карбиди и нитриди на хрома, отложени върху инструментални стомани 9ХС и Х12М чрез небалансирано постояннотоково магнетронно разпрашване. **Целта** е да се определят свойствата на твърди, износоустойчиви и защитни покрития Cr-C/Cr-N… и Cr-N/Cr-C… в зависимост от условията на отлагане. Във връзка с това са поставени следните задачи:

1. Определяне на химичния и фазов състави и на структурата на покритията.
2. Определяне на твърдостта на покрити образци и на адхезията на покритията към подложките.
3. Сравнително изследване на корозионно-защитните свойства на покритията.

Научна новост

Проведено е системно изследване на структурата и свойствата на многослойни покрития Cr-C/Cr-N..., отложени чрез реакционно магнетронно разпрашване при температури, позволяващи дифузионно взаимодействие с подложката. Установените отклонения от равновесния фазов състав на слоевете Cr-N представляват ново потвърждение за фазовата неравновесност, характерна за кондензати, получени при ниски налягания. Получени са нови потвърдителни данни за валидност на Единния модел за вакуумни кондензати и вакуумно-дифузионни покрития. Разкрит е нов механизъм на защита на стомани с помощта на катодни покрития, проявяващ се при наличие на дифузионно взаимодействие с подложката. Събрана е богата база нови данни за фазовия състав, механичните свойства и корозионно-защитното поведение на покритията.

Апробация

Дисертационният труд е обсъден на заседание на научното звено на катедра „Материалознание и технология на материалите“ в Русенски Университет „А. Кънчев“. Резултатите са популяризирани чрез докладване на 7 научни конференции, от които 3 с международно участие и 2 международни.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е съставен от четири глави – 1. Литературен преглед; 2. Методики на експеримента и на изследване на покритията; 3. Резултати и анализ; 4. Обобщени изводи и заключения. Общият обем на работата е 250 страници, от които 56 приложения с експериментални данни.

В глава 3 (120 страници) се съдържат 109 фигури и 58 таблици с експериментални резултати.

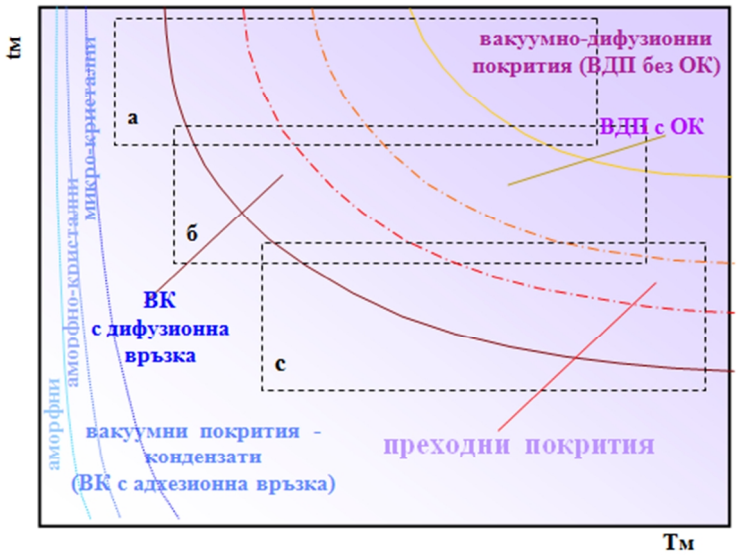
Съдържание на дисертационния труд

1. Литературен преглед

В литературния преглед са описани методите за получаването на покрития чрез физично парно отлагане (PVD) и особеностите в структурата им. Обобщени са известни данни за корозионно-защитните свойства на покрития на основа на карбиди и нитриди на хрома, както и на многослойни покрития от керамични фази.

Структурата на PVD покритията се описва от структурно-зонните модели (СЗМ) на Thornton и на Movchan – Demchishin, които не проследяват възможните промени във времето на различни обеми от покритията, както и степента на взаимодействие между покритието и подложката (също в зависимост от времето на отлагане). Влиянието на температурата на подложката и времето на отлагане върху степента на взаимодействие между покритията и подложките се обсъждат в *Единния модел за вакуумни кондензати и вакуумно-дифузионни покрития на Шишков* (фигура 1), съгласно който PVD покритията могат да бъдат:

- ✓ вакуумни кондензати с адхезионна връзка към подложката;
- ✓ с микродифузионна връзка към подложката, когато насрещна дифузия е протекла само в близост до границата „покритие – подложка“ – вакуумни кондензати ВК с дифузионна връзка;
- ✓ с голям преходен дифузионен слой и известно количество остатъчен кондензат ОК, незасегнат от дифузионните процеси – вакуумно-дифузионни покрития с остатъчен кондензат – ВДП с ОК;
- ✓ преходни – между горните два случая;
- ✓ вакуумно-дифузионни покрития без остатъчен кондензат.



Фигура 1

В последните години редица автори изучават свойствата на многослойни покрития метал/керамика и на градиентни мултислоеве метал/керамика/DLC, Cr/CrN/(Cr-Ti)N, Ti/TiN/TiCN/DLC и Ti/TiN/TiAlN. Проучванията сочат, че чрез отлагане на междинен метален слой се подобрява адхезията, а редуването на слоеве от различни фази с повишава твърдостта и износоустойчивостта на многослойните покрития спрямо тези на еднослойните. За многослойните системи се наблюдават и подобрени корозионно-защитни свойства.

Защитните покрития биват катодни и анодни. Изучаваните от нас покрития са с катоден характер на защита, и основно изискване към тях е ненарушена цялост за изолиране на защитаваната повърхност от агресивни среди. Особеност на PVD покритията, отложени при ниски температури, е колонната им структура с междукристални празнини, позволяващи достъп на агресивната среда до подложката. Така се формира галваничният елемент „катодно покритие – анодна подложка в дъното на пората“, и работата му определя скоростта на корозия.

Многослойните покрития се получават с оглед повишаване на механичните свойства на работни повърхности. Многослойната структура дава възможност и за намаляване на скоростта на корозия в системите „многослойно покритие – подложка“ чрез удължаване на пътя на електролита до подложката или спиране нарастването на пукнатини.

Изводите от литературното проучване са:

1. Повърхностното легиране или нанасяне на покрития върху обичайните (конвенционалните) конструкционни и инструментални сплави е ефективен метод за повишаване на експлоатационните характеристики на машинни изделия и инструменти, успоредно с което се постига икономия на дефицитни елементи и съхраняване на природните ресурси.
2. Обемът на детайли и инструменти с покрития непрекъснато нараства в световен мащаб. Най-бързо се разширява приложението на твърдите, износоустойчиви, термоустойчиви, корозионноустойчиви и с добър външен вид покрития от карбидни, нитридни и карбонитридни фази, особено във вид на многослойни структури.
3. Карбидните и нитридните покрития на хромова основа, като еднослойни и многослойни структури, са обект на изследване през последните 30 години поради добрите свойства (адхезия, твърдост, износоустойчивост, корозионна и топлинна устойчивост) върху инструментални и неръждаеми стомани.
4. Основните методи за отлагане на покрития на хромова основа са магнетронно разпрашване и електродъгово изпаряване, които позволяват чрез вариране на параметрите температура на подложката, дебит на реакционен газ, преднапрежение на подложката и време на отлагане да се изграждат различни структури, удовлетворяващи разнообразни изисквания към свойствата.

5. Небалансираното магнетронно разпрашване е достъпен метод за отлагане на покрития, който осигурява висока скорост на кондензация и формиране на плътни покрития, с ниско ниво на остатъчните напрежения.

6. Структурата на покритията и на граничния слой „покритие – подложка“ може да бъде успешно тълкувана и управлявана на базата на структурно-зонните модели за вакуумни кондензати и вакуумно-дифузионни покрития.

7. Едно от важните свойства на покритията на хромова основа е корозионната им устойчивост и възможността да се прилагат като корозионно- защитни покрития. Защитната способност на такива покрития се определя преди всичко от вида на дефектите и тяхното разпределение, които от своя страна зависят от условията на израстване и окончателно формираната структура.

8. Много автори изследват твърди, износоустойчиви и защитни PVD покрития, отложени върху неръждаеми и бързорезни стомани, а възможността за получаване на тези покрития върху друг тип инструментални стомани не е добре проучена и се разглежда в малък брой публикации.

2. Методики на експеримента и на изследване на покритията

Методика на отлагане на покритията

Покритията са нанесени върху подложки от стомани 9ХС и Х12М чрез постояннотоково магнетронно разпрашване на мишена от хром по две серии режими: серия I – по реакционен режим и серия II – по елементен и реакционен режими. Покритията от серия I са едно-, дву-, три- и четирислойни, и са отложени при постоянна температура 450°C на разстояния между мишената и подложката L_{t-s} 70 mm и 95 mm. Еднослойните Cr-C покрития са получени при два дебита на CH_4: 7 sccm и 14 sccm, а еднослойните Cr-N – при дебит на N_2 12 sccm. Многослойните покрития са разделени на две групи: (1) с външен „нитриден“ слой, формиран при натичане на азот, и (2) с външен „карбиден“ слой, получен при натичане на метан. Във вакуумната пещ е редувано подаването на реакционните газове метан (с дебит 16,6 sccm) и азот (с дебит 12 sccm), с цел в многослойните покрития да се редуват слоеве на основата на карбидите и на нитридите на хрома. Всички покрития от серия I са отлагани в продължение на 120 min, като в многослойните покрития това време е по равно разделено за формиране на отделните слоеве. Покритията от серия II са трислойни, и вътрешният им слой е получен при разпрашване на мишената по елементен режим (само в аргон) с цел формиране на междинен хромов слой в продължение на 10 min. Те също са отложени при посочените по-горе две разстояния между мишената и подложката, и са разделени на две групи в зависимост от реакционния газ, формирал външните им слоеве. Покритията от серия II са отложени при три различни температури: 450°C, 550°C и 650°C. Дебитите на азота и метана за тази серия покрития са подавани в

продължение на 40 min всеки и са намалени, съответно на 8 sccm азот, и на 6,9 sccm метан.

Изследване на химичния и на фазовия състави на покритията

Фазовият състав на покритията е изследван с помощта на рентгеноструктурен анализ и GDOES анализ, и е установен чрез съпоставяне на данните от двата анализа и съответните диаграми на състояния.

От GDOES анализа може да се определи *коефициентът на дифузионност* и да се оцени вида на покритието съгласно *Единния модел за вакуумни кондензати и вакуумно-дифузионни покрития*.

Микроструктурен анализ, микротвърдост в напречен шлиф и дебелина на покритията

Микроструктурният анализ е извършен върху напречни микрошлифове, върху които са измерени и микротвърдостта с натоварване 20 g и дебелините на покритията. Използваните реактиви са 3% HNO_3 и модифициран реактив на Мураками* (с удвоено количество $K_3[Fe(CN)_6]$).

Определяне на адхезията на покритията – тест на драскане (скрач-тест)

Тестът на драскане е извършен на CSEM “REVETEST” SCRATCH-TESTER с прогресивно нарастващо нормално натоварване от 0 N до 200 N, със скорост на изменение 200 N/min, и скорост на преместване на иглата 20 mm/min.

Определяне на микротвърдостта на покритията с помощта на нанотестер

Твърдостите на покритията са измерени с нанотестер Fishercsope H100 с индентор по Викерс при натоварвания 20, 50 и 1000 mN

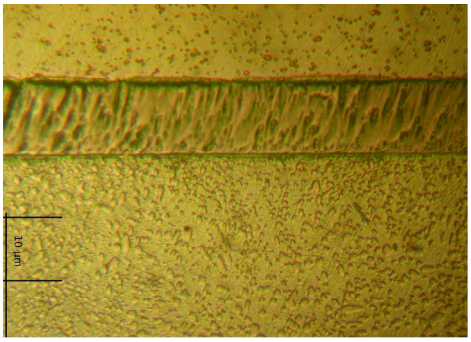
Корозионно-защитни свойства на покритията

Ускорените електрохимични тестове са проведени в две стандартни моделни среди – водни разтвори 3% NaCl и 0,5 M H_2SO_4. Проследено е изменението на свободния потенциал на образците във времето и са снети потенциодинамични криви.

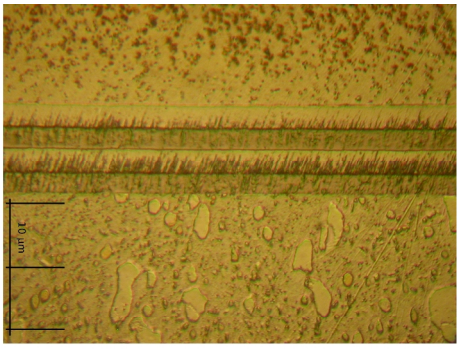
3. Резултати и анализ

3.1 Фазов състав и структура на покритията

3.1.1. Образци без междинен хромов слой (серия I)

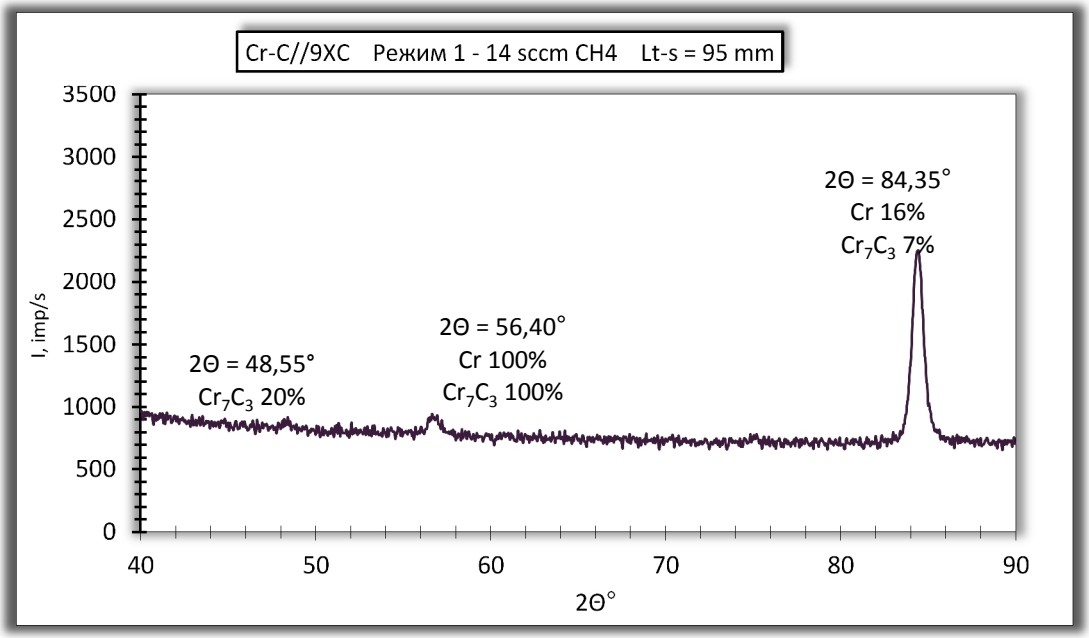


Фигура 2 *9ХС с еднослойно Cr-N покритие (обр. 0.4), проявяване 75 s с Мураками**



Фигура 3 *Х12М с четирислойно Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N покритие (обр.5.2), проявяване 75 s с Мураками**

Фигури 2 и 3 показват микроструктури на покрити образци. Еднослойните „карбидни“ покрития са разслоени и показват по-лесна проявимост в участъците си, разположени до подложката. Това означава, че тези участъци са с променен химичен състав, определен от дифузионно взаимодействие между покритията и подложките. XRD за покритието Cr-C, получено при 14 sccm CH_4 (фигура 4), открива неравновесен фазов Cr + Cr_7C_3. При по-малкия дебит на метан – 7 sccm – XRD покзва, че еднослойното Cr-C покритие е съставено от фазите Cr + $Cr_{23}C_6$.



Фигура 4

Таблица 1

	9XC		X12M	
Режим/Покритие	L_{t-s} = 70 mm	L_{t-s} = 95 mm	L_{t-s} = 70 mm	L_{t-s} = 95 mm
0. Cr-N	15,7 µm	9,1 µm	14,1 µm	8,6 µm
1. Cr-C 14 sccm CH_4	16,6 µm	14,1 µm	15,4 µm	13,3 µm
2. Cr-C 7 sccm CH_4	23,1 µm	18,6 µm	21,8 µm	17,4 µm
6. Cr-N/Cr-C	17,6 µm	11,1 µm	19,4 µm	10,6 µm
3. Cr-C/Cr-N	18,3 µm	13, 5 µm	14,3 µm	8,6 µm
4. Cr-N/Cr-C/Cr-N	18,6 µm	8,1 µm	19,6 µm	11,2 µm
7. Cr-C/Cr-N/Cr-C	18,6 µm	12,9 µm	20,7 µm	12,3 µm
8. Cr-N/Cr-C/Cr-N/Cr-C	14,3 µm	9,6 µm	17,0 µm	9,6 µm
5. Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N	18,6 µm	11,2 µm	19,0 µm	10,8 µm

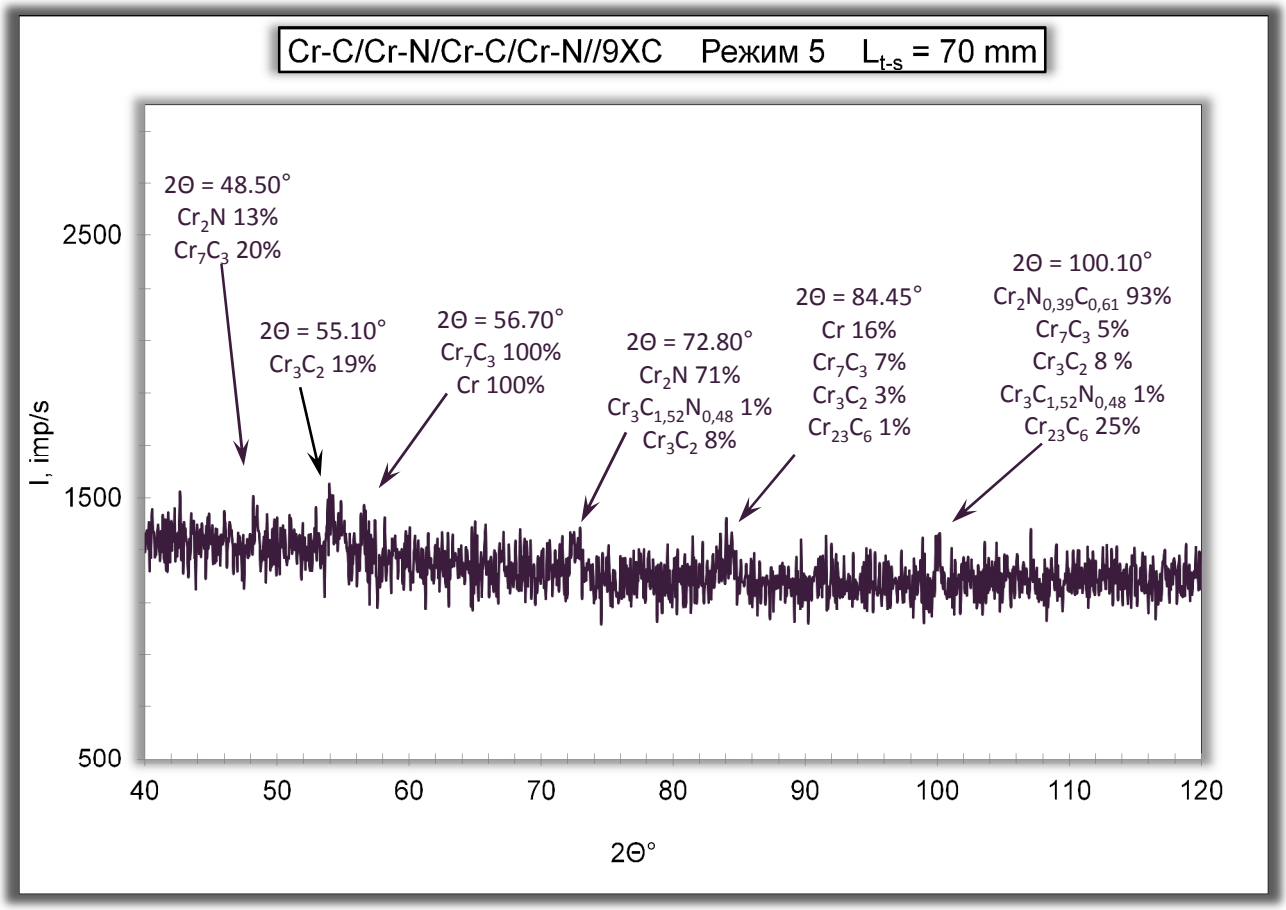
Еднослойните „нитридни“ покрития при разглеждане под микроскоп показват структура с множество празнини. XRD за тях открива нитрида Cr_2N.

В многослойните покрития отделните слоеве са ясно очертани. „Карбидните“ слоеве в многослойните покрития също са разслоени, а „нитридните“ отново се проявяват като тъмни, с множество пори. Може да се предполага, че порите, наблюдавани на непроявен и проявен шлиф в слоевете Cr-N, са запълнени с азот.

Наблюдават се и различни дефекти – най-често пукнатини, които или спират разпространението си при границите между слоевете, или променят посоката на разпространението си.

Дебелините на покритията, измерени от напречните микрошлифове, са обобщени в таблица 1.

Върху рентгенограмите на пробите с покрития се наблюдават линии с близки стойности на бреговите ъгли на възможните фази в покритията – фигура 5. Това не позволява рентгеноструктурният анализ да даде еднозначен отговор за присъстващите фази. Така, за определяне на фазовия състав на покритията, са съпоставени данните от рентгеноструктурния и GDOES анализите със съответните дву- и трикомпонентни диаграми на състояния. Това съпоставяне показва, че покритията са многокомпонентни по състав и с многофазна структура (таблица 2).

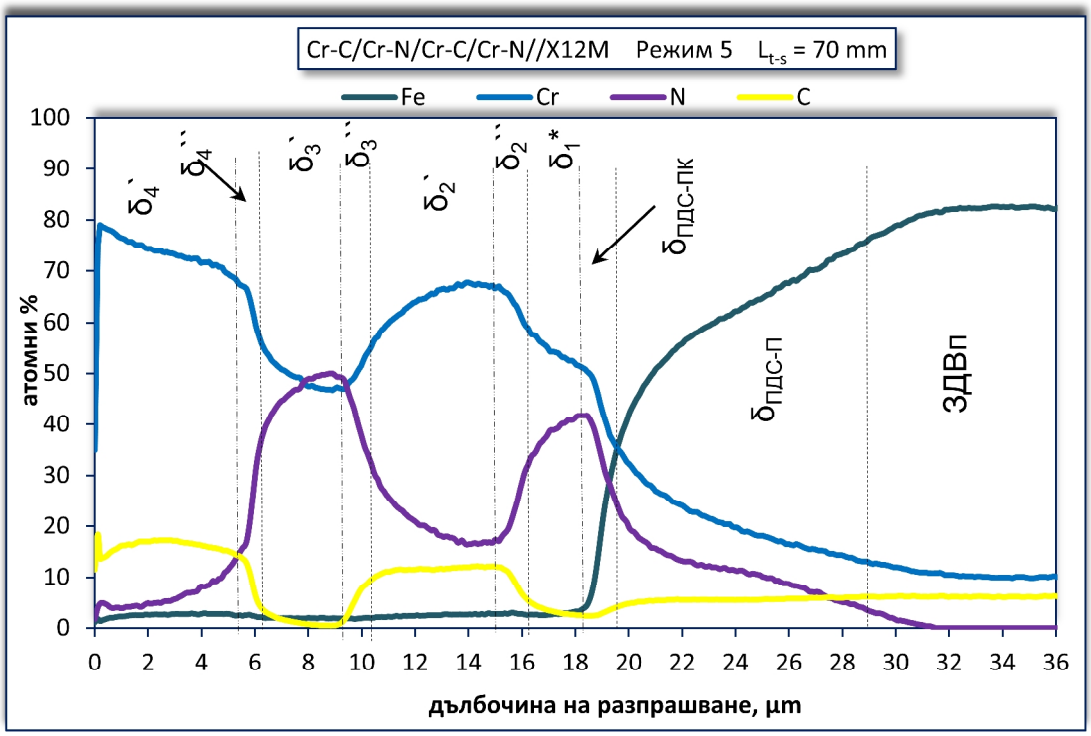


Фигура 5

GDOES анализът (фигура 6) на многослойните покрития разкрива, че слоевете в покритията са разслоени на подслоеве, и между отделните слоеве не се наблюдава рязка граница – нито в химичните, нито във фазовите състави. Това говори за дифузионен обмен на атоми между съседни слоеве, а наличието на желязо в покритията, и на азот и повишени количества въглерод и хром в повърхностните слоеве на подложките – за дифузионна връзка между покритията и подложките.

“Нитридните“ слоеве съдържат N_2 и Cr в съотношения, които съгласно равновесната диаграма “Cr-N“ при стандартни условия формират CrN – фаза,

която не се потвърждава от XRD. От специализираната литература е известно, че температурата на газоперитектоидната реакция, по която от Cr_2N и N_2 се формира мононитридът, се измества от 1049°C при стандартно налягане до 900°C при налягане 10^{-4} MPa. Използваните в настоящата работа налягания са от порядъка на 10^{-7} MPa и предполагат изместване към още по-ниски стойности на равновесните температури. Това, заедно с прегряването на израстващата повърхност в резултат от бомбардиране с частици от плазмата, обуславя условия на формиране на покритията, при които равновесни фази са Cr_2N и N_2, и тези фази впоследствие се запазват (таблица 2 - в прилежащите към подложките слоеве част от Cr атоми в карбидите, нитридите и карбонитридите са заместени от Fe).



Фигура 6 *Разпределение на елементите по дебелина на образец от стомана X12M с четирислойно Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N покритие (обр. 5.1)*
ЗДВп – зона на дифузионно влияние в подложката; а; $\delta_{ПДС-П}$ – преходен дифузионен слой в подложката; $\delta_{ПДС-ПК}$ – преходен дифузионен слой в покритието; δ^*_1 - вътрешен „нитриден“ слой; δ_2 – “карбиден“ слой, разслоен на $\delta``_2$ – с високо съдържание на $N_2$, в резултат на дифузия,и на $\delta`_2$ – с ниско съдържание на $N_2$; $\delta_3$ – „нитриден“ слой, съставен от $\delta``_3$ – с ниско съдържание на N_2 (дифузия) и $\delta`_3$ – с високо съдържание на N_2; δ_4 – външен „карбиден“ слой, разслоен на $\delta``_4$ – с високо съдържание на N_2 (дифузия) и на $\delta`_4$ – с ниско съдържание на N_2.

Сравнително ниските съдържания на въглерод и повишеното количество азот в „карбидните“ слоеве показват, че техният фазов състав трябва да се определи чрез съпоставяне на данните от XRD и GDOES анализите с диаграма Cr-C-N. Такова съпоставяне сочи, че “карбидните“ слоеве в покритията са получени при условия, които не позволяват образуване на високовъглеродни фази, и в тях присъстват в различни съотношения и съчетания (в зависимост от L_{t-s} и разположението на слоя) фазите Cr, $Cr_{23}C_6$, $Cr_2(C,N)$ и N_2.

Таблица 2

ре-жим	Покритие	Фазов състав		$K_{ДП}$ за X12M
1	**Cr-C 14 sccm CH_4**	**Cr + Cr_7C_3**		
2	**Cr-C 7 sccm CH_4**	**Cr + $Cr_{23}C_6$**		
0	Cr-N	$Cr_2N + N_2$		
3	**Cr-C/Cr-N**	**Cr + $Cr_{23}C_6$ + $Cr_2(C,N)$ / $Cr_2N + N_2$**	L_{t-s} = 70 mm	0,8
6	Cr-N/Cr-C	$Cr_2N + N_2$ / Cr + $Cr_{23}C_6$ + $Cr_2(C,N)$	L_{t-s} = 70 mm	
7	**Cr-C/Cr-N/Cr-C**	**Cr + $Cr_{23}C_6$ + $Cr_2(C,N)$ / $Cr_2N + N_2 + Cr_2(C,N)$ / $Cr_2(C,N)$ + Cr + $Cr_{23}C_6$**	L_{t-s} = 70 mm	0,6
		$Cr_2(C,N) + N_2 + Cr_{23}C_6$ / $Cr_2N + N_2 + Cr_2(C,N)$ / $Cr_2(C,N) + N_2$	L_{t-s} = 95 mm	
4	Cr-N/Cr-C/Cr-N	$Cr_2N + N_2$ / $Cr_2(C,N)$ / $Cr_2(C,N)$	L_{t-s} = 70 mm	0,7
		$Cr_2N + N_2$ / $Cr_2(C,N) + N_2$ / $Cr_2(C,N)$	L_{t-s} = 95 mm	
5	**Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N**	**Cr + $Cr_{23}C_6$ + $Cr_2(C,N) + N_2$ / $Cr_2N + N_2$ / $Cr_2(C,N) + N_2$ / $Cr_2N + N_2$**	L_{t-s} = 70 mm	0,5
		$Cr_2(C,N) + N_2$ / $Cr_2N + N_2$ / $Cr_2(C,N) + N_2$ / $Cr_2N + N_2$	L_{t-s} = 95 mm	
8	Cr-N/Cr-C/Cr-N/Cr-C	Cr_2N, $Cr_2(C,N)$, N_2, Cr, $Cr_{23}C_6$		

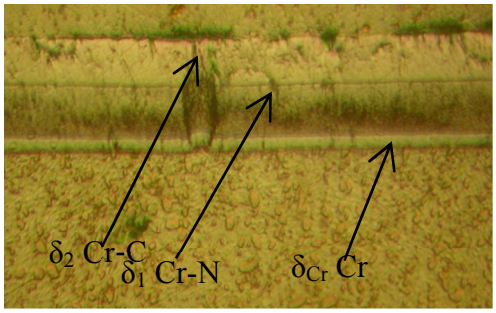
Разстоянието „мишена – подложка” влияе върху фазовия състав на покритията чрез промяна на количеството неметални атоми в слоевете, което нараства при по-голямото разстояние. Друг ефект, свързан с влиянието на разстоянието между мишената и подложката, е нарастването на обема от покритията, обогатен с елементи от подложката, наблюдавано при пробите от долно ниво (L_{t-s} = 95 mm). В таблица 2 са показани и изчислените коефициенти на дифузионност $K_{ДП}$. Стойностите им позволяват да се направи извода, че покритията спадат към вакуумно-дифузионните покрития с остатъчен кондензат. Съгласно модела на Thornton и определения фазов състав, всички покрития от серия I попадат в зона T, характеризираща се с колонна структура с празнини между кристалите.

3.1.2. Образци с междинен хромов слой (серия II)

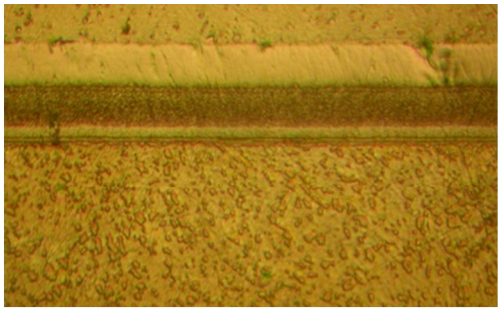
Микрошлифовете на образците с междинен хромов слой (фигури 7 и 8) показват, че при повишаване на температурата на отлагане структурата на покритията се изменя от колонна в зърнеста, което е резултат от рекристализационни процеси. Това се потвърждава и от XRD (фигура 11 и таблица 3) –съотношението между интензитетите на наблюдаваните пикове при повишаване на температурата на отлагане се променя към теоретичното.

Дебелините на покрития с междинен хромов слой върху 9ХС са показани на фигури 9 и 10. Близки стойности на дебелините са измерени и за останалите покрития от серия II. С повишаване на температурата на отлагане

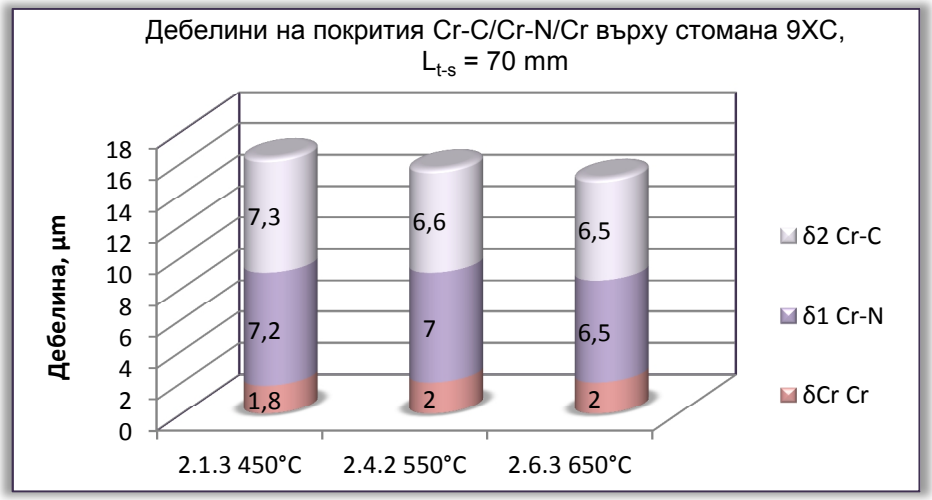
дебелината на покритията намалява поради ускоряване на реразпрашването. Този ефект е по-силно изразен за покритията, получени при L_{t-s} = 70 mm, тъй като прегряването на израстващата повърхност по-близо до мишената е по-голямо.



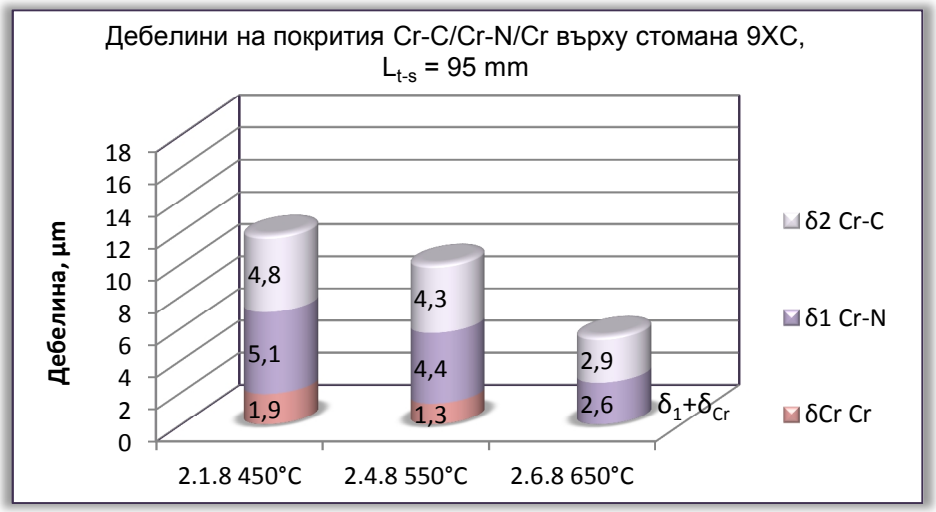
Фигура 7*Cr-N/Cr-C/Cr //9XC,, L_{t-s} = 70 mm, T = 550°C (обр.2.4.2)след 120 s с Мураками**



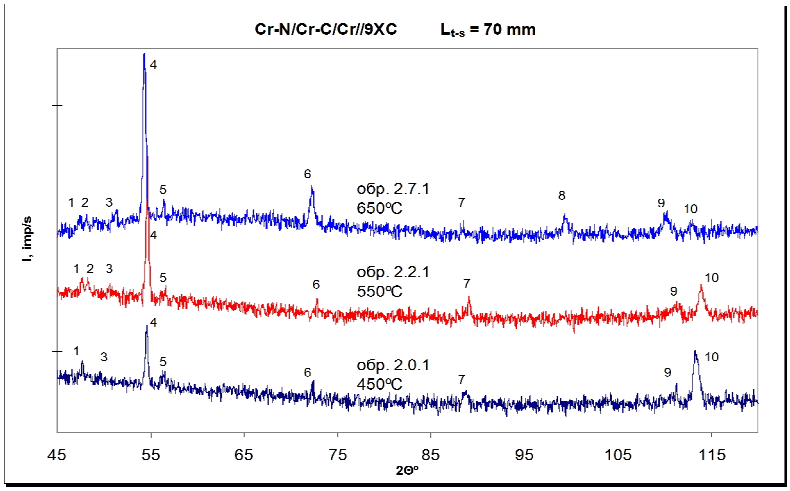
Фигура 8 *Cr-N/Cr-C/Cr//9XC, L_{t-s} = 70 mm, T = 650°C (обр.2.7.2) след 60 s Мураками**



Фигура 9



Фигура 10

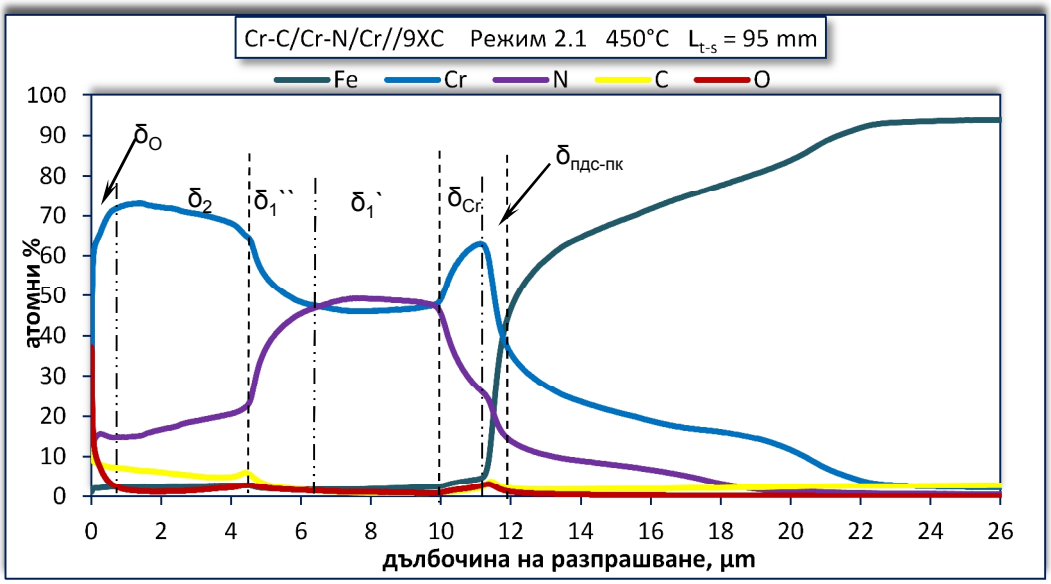


Фигура 11

Таблица 3

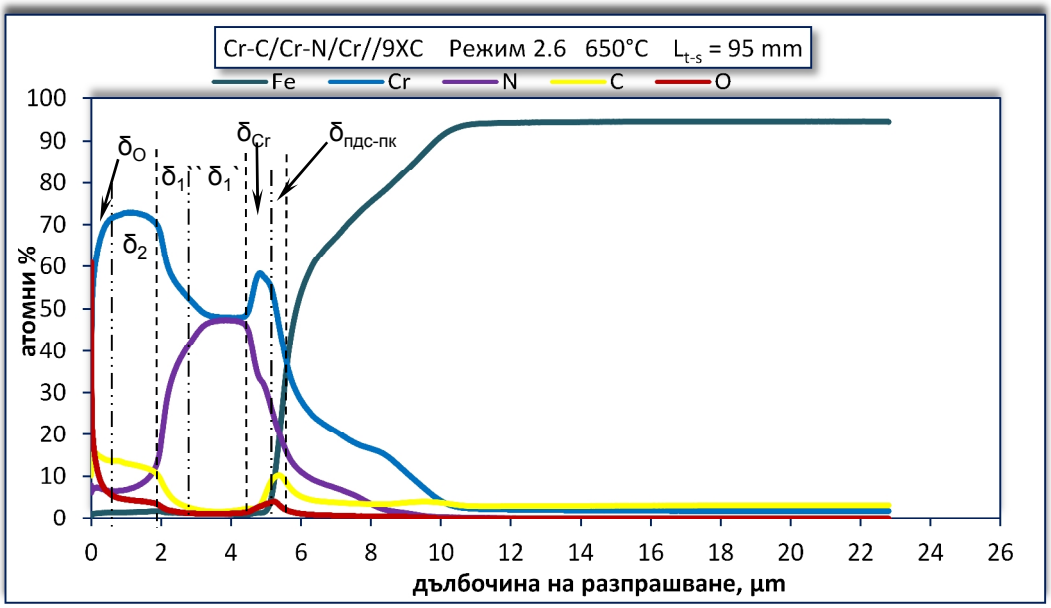
Данни от XRD на образци с Cr-N/Cr-C/Cr покрития върху стомана 9XC L_{t-s} = 70 mm											
№	Обр. 2.0.1 T_d = 450°C		Обр. 2.2.1 T_d = 550°C		Обр. 2.7.1 Td = 650°C		Таблични данни				
	$2\Theta_{изм.}$ °	$d_{изч.}$, Å	$2\Theta_{изм.}$ °	$d_{изч.}$, Å	$2\Theta_{изм.}$ °	$d_{изч.}$, Å	$2\Theta_{теор.}$ °	$d_{теор.}$, Å	$I_{теор.}$ %	hkl	Фаза
1	47.70	2.3941	47.75	2.3917	47.55	2.4012	47.58	2.4000	36	110	Cr_2N
2			48.30	2.3660	48.20	2.3707	48.09	2.3835	20	420	$Cr_{23}C_6$
3	49.80	2.2991	50.90	2.2527	51.40	2.2322	51.704	2.2200	33	002	$Cr_2N_{0.39}C_{0.61}$
4	54.60	2.1106	54.65	2.1038	54.35	2.1196	55.08	2.0937	100	111	Cr_2N
5	56.55	2.0435	56.60	2.0419	56.50	2.0452	56.66	2.0399	100	110	Cr
6	72.40	1.6390	72.85	1.6303	72.40	1.6390	72.35	1.6400	71	122	$Cr_2N_{0.39}C_{0.61}$
							72.45	1.6380	71	112	Cr_2N
7	88.60	1.3860	89.10	1.3799	88.50	1.3873	88.34	1.3892	23	300	Cr_2N
							88.46	1.3877	1	732	$Cr_{23}C_6$
8					99.30	1.2702	99.360	1.2696	22	113	Cr_2N
							99.963	1.2640	93	123	$Cr_2N_{0.39}C_{0.61}$
9	111.35	1.1722	111.60	1.1704	110.25	1.1799	110.38	1.1790	98	302	Cr_2N
							110.55	1.1777	30	211	Cr
							110.80	1.1760	100	401	$Cr_2N_{0.39}C_{0.61}$
10	113.50	1.1575	113.95	1.1546	113.18	1.1596	113.12	1.1600	80	211	Cr_2N

За тези образци също е извършен GODES анализ – фигури 12 и 13. Данните от него показват, че условията на отлагане на покритията от серия II обуславят насрещна дифузия между елементи от покритията и подложките и между елементи от различните слоеве. В резултат покритията са с многокомпонентен многофазов състав, който се променя плавно, а в границите на отделните слоеве съществуват подслоеве.



Фигура 12 *Разпределение на елементите по дебелина на образец от стомана 9XC с Cr-C/Cr-N/Cr покритие, отложено при разстояние «мишена – подложка» L_{t-s} = 95 mm и температура 450°C (обр. 2.1.6)*

δ_O – повърхностен окислен слой; δ_2 - «карбиден» слой; δ_1`` - «нитриден» слой с понижено съдържание на азот; $\delta_1$`«нитриден» слой с по-високо съдържание на азот; $\delta_{Cr}$ – междинен хромов слой; $\delta_{ПДС-ПК}$ – преходен дифузионен слой в покритието. С `` са означени подслоевете, за чиито химичен състав по-голямо влияние е оказала дифузията, отколкото дебитите на натичаните работни газове



Фигура 13 *Разпределение на елементите по дебелина на образец от стомана 9XC с Cr-C/Cr-N/Cr покритие, отложено при разстояние «мишена – подложка» L_{t-s} = 95 mm и температура 650°C (обр. 2.6.6)*

δ_O – повърхностен окислен слой; δ_2 - «карбиден» слой; δ_1`` - граница « карбиден – нитриден » слой; $\delta_1$`«карбиден» слой с по-високо съдържание на азот; $\delta_{Cr}$ – междинен хромов слой; $\delta_{ПДС-ПК}$ – преходен дифузионен слой в покритието. С `` са означени подслоевете, за чиито химичен състав по-голямо влияние е оказала дифузията, отколкото дебитите на натичаните работни газове

Съдържанието на въглерод в покритията нараства с повишение на температурата на отлагане, като това променя фазовия им състав, показан в таблици 4 и 5. Коефициентите на дифузионност $K_{DП}$ на тези покрития са в границите 0,6 до 0,9, т.е. те също са вакуумно-дифузионни покрития с остатъчен кондензат. Структурата на покритията, отложени при 450°C, се отнася към зона T от СЗМ на Thornton – колонна с междукристални празнини. При температура на отлагане 550°C е на границата между зони T и II, докато при 650°C съгласно модела на Thornton се формират покрития без междукристални празнини.

Таблица 4

Фазов състав на покрития Cr-N/Cr-C/Cr				
$T_{отл.}$, °C	слой δ_2 – Cr-N	слой δ_1 – Cr-C	слой δ_{Cr}	$\delta_{ПДС–ПК}$
450	N_2 + Cr_2N + $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$ + Cr	$Cr_2(C,N)$ + Cr	Cr(Fe) + $(Cr,Fe)_2(C,N)$
550	N_2 + Cr_2N + $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$ + Cr	$Cr_2(C,N)$ + Cr	Cr(Fe) + $(Cr,Fe)_2(C,N)$ + $(Cr,Fe)_{23}C_6$
650	N_2 + Cr_2N + $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$ + Cr + $Cr_{23}C_6$	$Cr_2(C,N)$ + Cr + $Cr_{23}C_6$	Cr(Fe) + $(Cr,Fe)_2(C,N)$ + $(Cr,Fe)_{23}C_6$

Таблица 5

Фазов състав на покрития Cr-C/Cr-N/Cr				
$T_{отл.}$, °C	слой δ_2 – Cr-C	слой δ_1 – Cr-N	слой δ_{Cr}	$\delta_{ПДС–ПК}$
450	Cr + $Cr_2(C,N)$	N_2 + Cr_2N + $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$	Cr(Fe) + $(Cr,Fe)_2(C,N)$
550	Cr + $Cr_2(C,N)$ + $Cr_{23}C_6$	N_2 + Cr_2N+ $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$	Cr(Fe) + $(Cr,Fe)_2(C,N)$
650	Cr + $Cr_2(C,N)$ + $Cr_{23}C_6$	N_2 + Cr_2N+ $Cr_2(C,N)$	$Cr_2(C,N)$	$(Cr,Fe)_2(C,N)$

3.2 Механични свойства на покритията

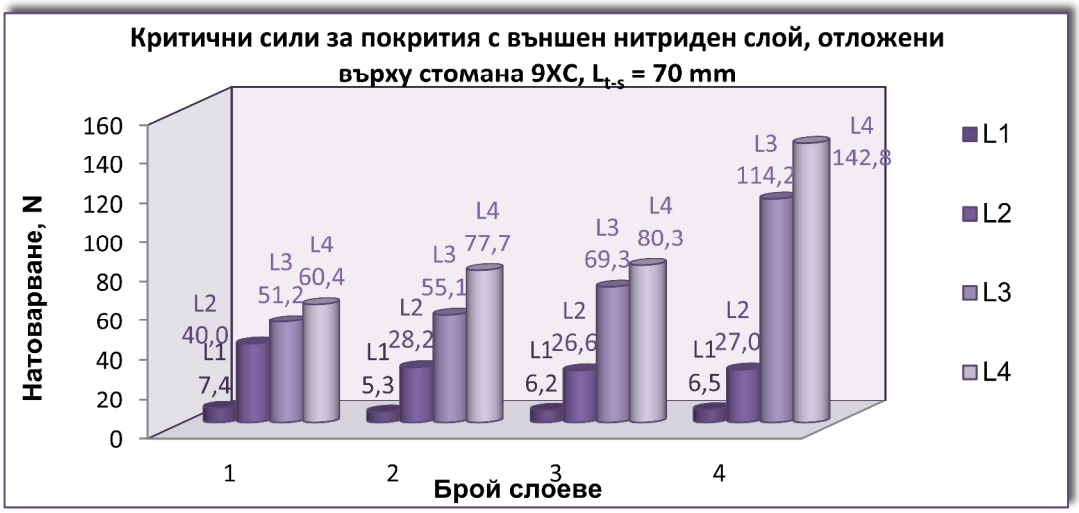
3.2.1 Тест на драскане (скрач-тест)

Тестът на драскане потвърждава, че образуването на пукнатини е улеснено в многослойните покрития, докато разпространението им в тях се спира от границите между отделните слоеве. За всички покрития се наблюдава крехко разрушение, като са определени четири критични сили: L_1 – поява на първо напукване по дебелина на покритието; L_2 – поява на първо отлющване; L_3– открива се малка част от подложката; L_4 – подложката се наблюдава по цялото сечение на следата, оставена от иглата. L_1 и L_2 характеризират кохезионната якост на покритията, а L_3 и L_4 – адхезионната. Критичните сили за част от покритията са показани на фигури 14 и 15.

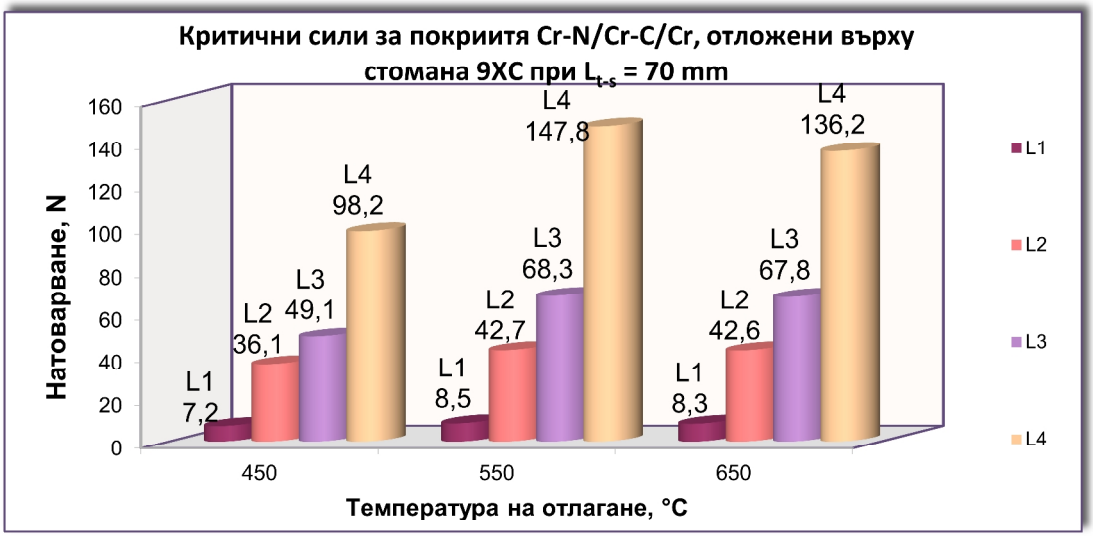
Резултатите показват, че критичните сили на разрушение и отделяне на покритията от подложките зависят от броя слоеве на покритията. Кохезионната якост на покритията без междинен хромов слой намалява с увеличаване броя на слоевете, докато по-големият брой слоеве затруднява

отделянето на покритията от подложките. За покритията от серия I, отложени по-далеко от мишената, силите, при които настъпва разрушение и отделяне от подложката, са по-малки от съответните за по-дебелите покрития.

Повишаването на температурата на отлагане, заедно с отлагането на междинен хромов слой, подобряват сцеплението на покритията към подложките. Порестата структура на покритията с външен нитриден слой улеснява разрушението им по време на теста на драскане, като обуславя и по-малки сили на загуба на връзка с подложката за покритията без междинен хромов слой. За покритията с външен нитриден и с междинен хромов слой обаче, наблюдаваното отделяне от подложката настъпва при по-големи сили от същото за покрития с външен карбиден слой. По-добри адхезия и кохезия показват покритията върху 9ХС.



Фигура 14



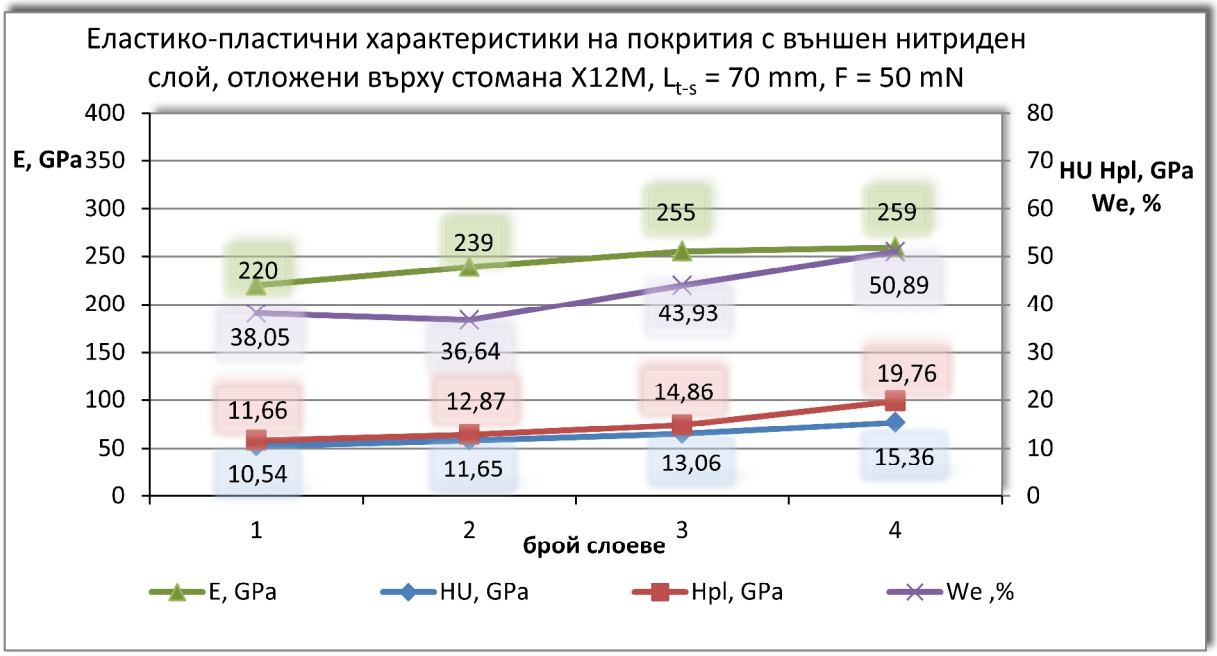
Фигура 15

3.2.2. Твърдост, модул на еластичност и енергия за деформация

3.2.2.1 Еластико-пластични характеристики на покрития без междинен хромов слой (серия I)

Универсалната и пластичната твърдости (H_{pl} и HU) и еластико-пластичните характеристики (ефективен модул на еластичност E* и енергия за еластична деформация W_e) на покритията са определени челно върху необработените повърхности на покритите образци при използване на две натоварвания – 50 и 1000 mN. Определени са свойствата на покритията от горно ниво (L_{t-s} = 70 mm) с цел удовлетворяване на изискването дълбочината на проникване на индентора да е най-много 1/10 от дебелината на покритията.

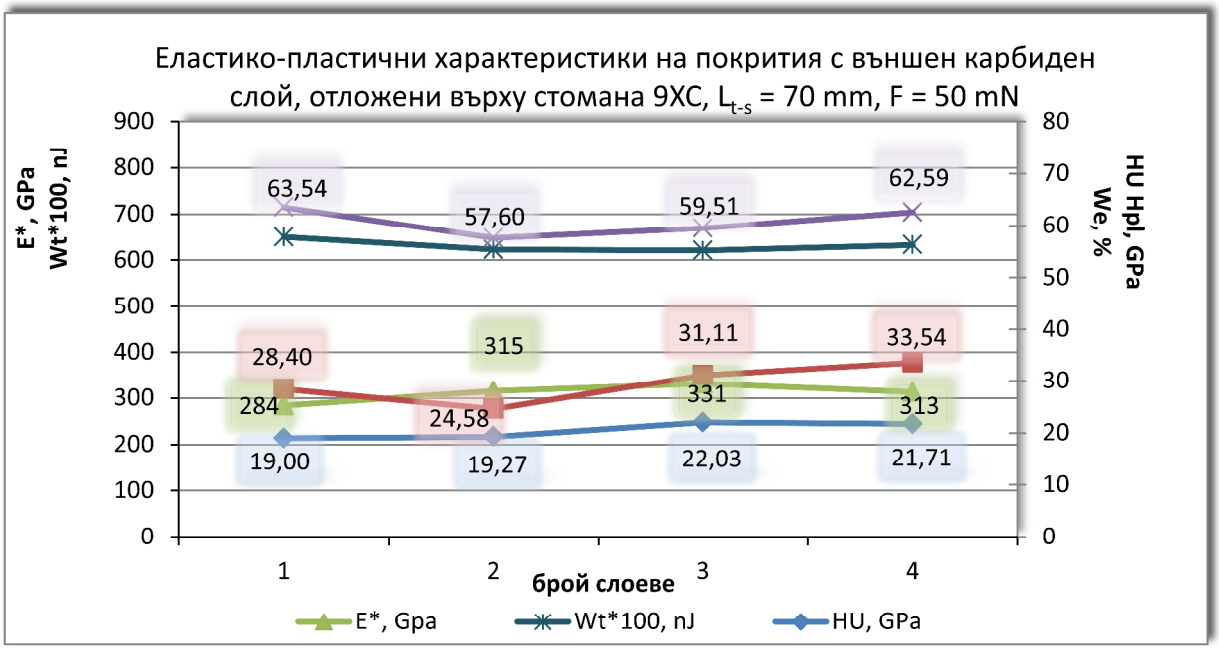
Нанотестът на образците от серия I показва, че видът на подложката не оказва значително влияние върху твърдостите на покритията. За по-голямата част от слоевете, отложени върху 9ХС, измерените твърдости имат малко по-високи стойности от същите за покритията върху Х12М (фигури 16 и 17).



Фигура 16

Измерените стойности сочат тенденция за повишаване на твърдостта с увеличаване броя на слоевете, но стойностите за различните покрития и на универсалната, и на пластичната твърдости, са близки.

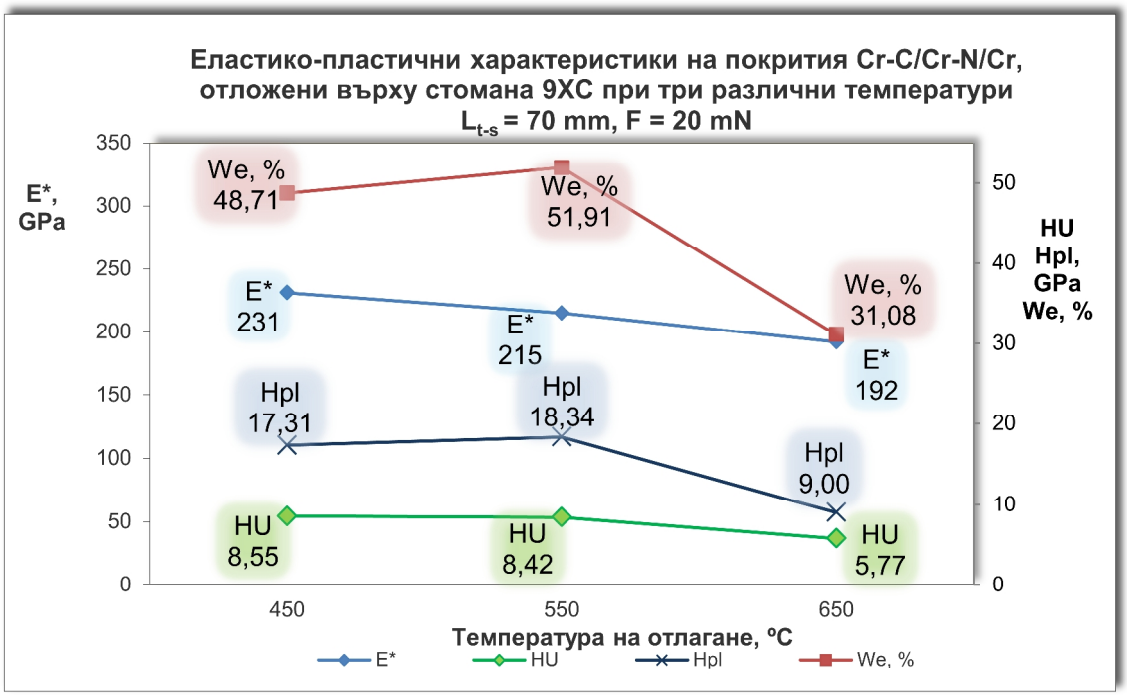
Покритията с външен нитриден слой са с по-ниски твърдости от тези с външен карбиден слой. Еднослойното покритие Cr-N демонстрира ниски твърдости и при двете натоварвания, като това е резултат от наличието на най-много празнини в него. Появата на плътен слой без фазата N_2 под външния нитриден води до повишаване на твърдостите на дву-, три – и четирислойните покрития.



Фигура 17

3.2.2.3. Еластико-пластични характеристики на покрития с междинен хромов слой(серия II)

Нанотестът на покритията от серия II е извършен с натоварвания 1000 mN и 20 mN върху необработените им повърхности (фигури 18 и 19).



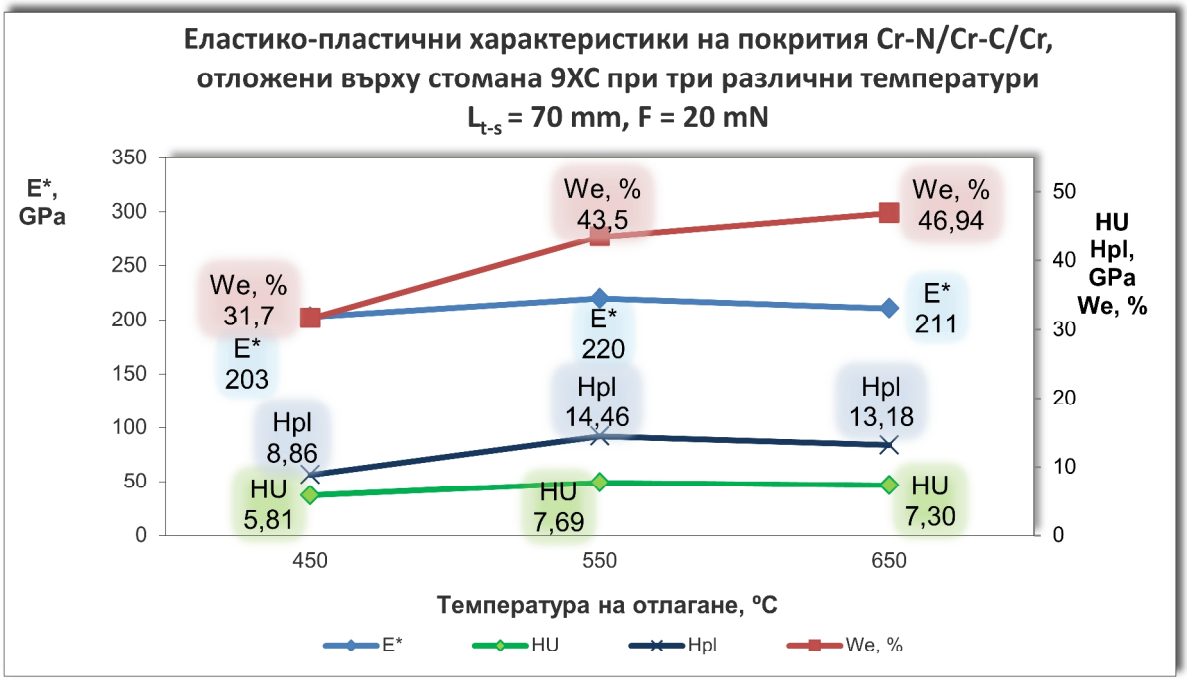
Фигура 18

Максимални стойности за еластичната и пластичната твърдости и при двете натоварвания са измерени за образците, обработени при 550°C. В резултат на рекристализационни процеси твърдостите на покритията Cr-C/Cr-N/Cr, получени при 650°C, са по-ниски от тези на покритията Cr-C/Cr-N/Cr, отложени при 450°C. Уплътняването на структурата на покритията Cr-N/Cr-

C/Cr, формирани при най-високата температура, повишава твърдостите им спрямо тези на отложените при 450°C.

Сравнението с двуслойните покрития от серия I показва намаляване на твърдостите за покритията от серия II, отложени при 450°C. Анализът на фазовия състав на покритията от серия I с външен Cr-C слой откри, че във външните им слоеве, освен фазите Cr и $Cr_2(C,N)$, присъства карбидът $Cr_{23}C_6$, който не се наблюдава във външните карбидни слоеве на покритията с междинен хромов слой. Като цяло, намаленото количество въглерод в покритията от серия II има за резултат по-ниски твърдости.

За сравняване на поведението на слоеве при експлоатация се използват съотношенията $\frac{H_{pl}}{E^*}$ и $\frac{H_{pl}^3}{E^{*2}}$. Първото отношение позволява да се оцени износоустойчивостта на покритията - по-високи стойности говорят за по-голяма способност за равномерно разпределение на външни сили върху покритите повърхности при контактно натоварване. В литературата за наноструктурирани Cr-N/Cr-C покрития са открити стойности на този параметър между 0,06 и 0,09. Получените от нас стойности за $\frac{H_{pl}}{E^*}$ са в границите 0,056 до 0,133, като за повечето покрития са в посочените от други автори граници. По-големият брой слоеве в покритията не винаги повишава съотношението $\frac{H_{pl}}{E^*}$.



Фигура 19

При оценка на свойствата на покритията $\frac{H_{pl}^3}{E^{*2}}$ се интерпретира като съпротивление на покритията срещу пластична деформация, и се използва широко от много автори. Стойностите на $\frac{H_{pl}^3}{E^{*2}}$ за покрития от серия I (таблица 6), показват, че увеличаването на броя на слоевете влияе благоприятно върху това съотношение. Отчита се и благоприятно влияние на температура на

отлагане 550°C върху комбинацията „пластична твърдост – модул на еластичност“ (таблица 7).

Таблица 6

Стойности на съотношението $\frac{H_{pl}^3}{E^{*2}}$,GPa				
Покритие	9XC, $L_{t\text{-}s}$ = 70 mm		X12M, $L_{t\text{-}s}$ = 70 mm	
	50 mN	1000 mN	50 mN	1000 mN
Cr-C//подложка 7 (режим 2)	0,059	0,066	0,053	0,052
Cr-C//подложка 14 (режим 1)	0,284	0,181	0,089	0,087
Cr-C/Cr-N//подложка (режим 3)	0,150	0,250	0,068	0,070
Cr-C/Cr-N/Cr-C//подложка (режим 7)	0,275	0,224	0,088	0,085
Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N//подложка (режим 5)	0,385	0,257	0,133	0,071
Cr-N//подложка (режим 0)	0,033	0,033	0,033	0,126
Cr-N/Cr-C//подложка (режим 6)	0,047	0,099	0,037	0,102
Cr-N/Cr-C/Cr-N//подложка (режим 4)	0,082	0,105	0,050	0,202
Cr-N/Cr-C/Cr-N/Cr-C//подложка (режим 8)	0,162	0,321	0,115	0,165

Таблица 7

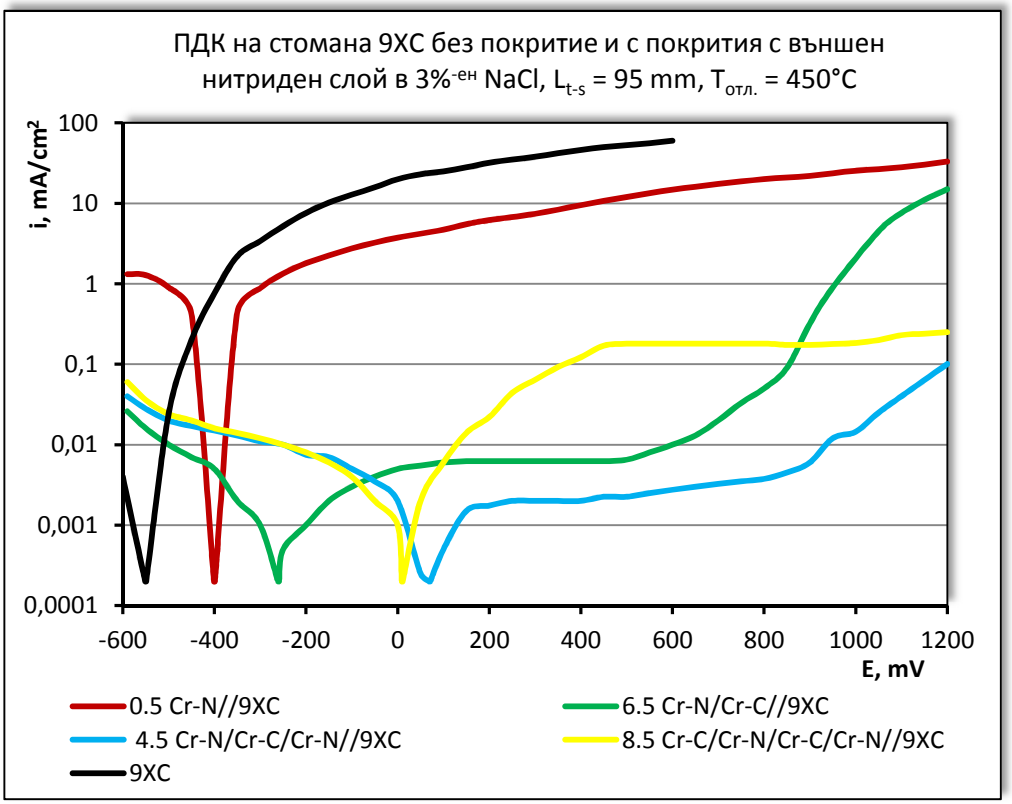
Стойности на съотношението $\frac{H_{pl}^3}{E^{*2}}$, GPa за образци с покрития с междинен хромов слой				
Покритие / температура на отлагане, °C	9XC, $L_{t\text{-}s}$ = 70 mm		X12M, $L_{t\text{-}s}$ = 70 mm	
	20 mN	1000 mN	20 mN	1000 mN
Cr-C/Cr-N/Cr 450 (режим 2.1)	0,097	0,060	0,083	0,080
Cr-C/Cr-N/Cr 550 (режим 2.4)	0,134	0,083	0,103	0,104
Cr-C/Cr-N/Cr 650 (режим 2.6)	0,020	0,020	0,015	0,021
Cr-N/Cr-C/Cr 450 (режим 2.0)	0,017	0,046	0,025	0,046
Cr-N/Cr-C/Cr 550 (режим 2.2)	0,062	0,084	0,077	0,065
Cr-N/Cr-C/Cr 650 (режим 2.7)	0,051	0,064	0,041	0,047

3.3 Корозионно-защитни свойства на покритията

Резултатите от сравнителното изследване на корозионно-защитните свойства на покритията (фигури 20 и 21) показват, че покритията, отложени върху стомани X12M и 9XC, защитават подложките от корозия в разтвори на H_2SO_4 и на NaCl, като ефективността на покритията е по-голяма в среди, в които стоманената подложка показва ниска поляризуемост.

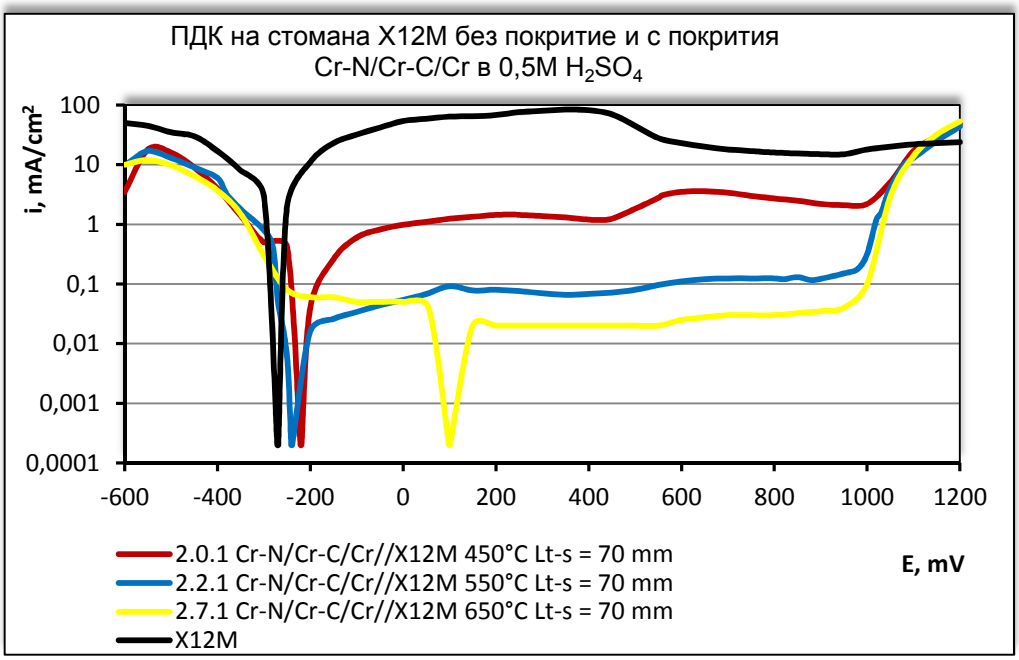
Покритията от серия I са с по-добри корозионно-защитни свойства в 3%$^{-ен}$ NaCl (понижават плътността на анодния ток с до 5 порядъка), където се показват предимствата на карбидните и нитридните фази да запазват пасивно състояние дори при въздействие на Cl^-. В същите среди, многослойните и еднослойните покрития от серия I с външен Cr-C слой демонстрират съизмерими защитни свойства. В 0,5 M H_2SO_4 покритията намаляват скоростта на корозия с до 4 порядъка. Най-добра защита от корозия и в сярно-кисела, и в неутрална среда, осигуряват трислойните

покрития Cr-N/Cr-C/Cr-N. Дебелината, при която се наблюдават най-добри защитни свойства, е между 8 и 14 µm.



Фигура 20

Еднослойните Cr-N покрития не защитават в достатъчна степен и двете подложки и в двете среди, а еднослойните покрития Cr-C, получени при дебит на CH_4 7 sccm, защитават по-добре подложките от покритията Cr-C, отложени при 14 sccm CH_4.



Фигура 21

По време на електрохимичните тестове покритията Cr-C/Cr-N/Cr демонстрират по-добри защитни свойства от покритията Cr-N/Cr-C/Cr. Повишаването на температурата на отлагане от 450°C до 550°C и 650°C подобрява защитните свойства на покритията Cr-N/Cr-C/Cr, отложени върху двете стомани и в двете среди. Благоприятното влияние на повишената температура на отлагане на покритията Cr-C/Cr-N/Cr върху защитните им свойства е изразено само за системите, в които подложката е от стомана Х12М. Ефектът от повишаване на температурата на отлагане върху електрохимичните характеристики е по-голям при по-малкото разстояние „мишена – подложка“ в резултат от по-голямата степен на прегряване на израстващата повърхност.

Покритията от серия II, показали най-добри защитни свойства в двете използвани среди и върху двете стомани, намаляват плътността на тока на анодно разтваряне с най-малко *три порядъка*.

От данните, получени за изследваните образци, не може да се направи заключение за влияние на междинния слой, отложен без реакционен газ, върху корозионно-защитните свойства на покрития без и с такъв слой, тъй като параметри им, определящи тези свойства (дебелина, състав и структура), са различни. И двата вида покрития променят корозионното поведение на системата „покритие – подложка“ в благоприятна посока. След електрохимичните тестове върху повърхностите на пробите с покрития, отложени по режимите и на серия I, и на серия II, не се наблюдават корозионни разрушения.

За катодните покрития, каквито са изучаваните тук, от литературата са известни ***два механизма на защита***: механична изолация на защитаваната повърхност и електрохимична защита (анодна поляризация на повърхността до пасивно състояние). В проведените в настоящата работа експерименти се наблюдава отместване на потенциала на корозия на стомани с покрития в положителна посока, силно намаляване (с три, четири и пет порядъка) на плътността на тока в анодните части на ПДК на образците с покрития, както и промяна в характера на ПДК спрямо непокритите стомани. Те, освен на механична изолация, се дължат и на промяна в електрохимичните свойства на защитаваната повърхност -- резултат от насищане на повърхностните слоеве в подложките със силнопасивиращия се компонент от покритието Cr. Съгласно правилото на Tammann, потенциалът на корозия на твърд разтвор нараства скокообразно при точно определено съдържание на повишаващия корозионната устойчивост компонент в разтвора. Тази концентрация е известна като граница на устойчивост на твърдия разтвор, и съответства на n/8 атомни части от по-устойчивия компонент в твърдия разтвор, където n е цяло число. За разтворите Fe-Cr границите на устойчивост в масови проценти са:

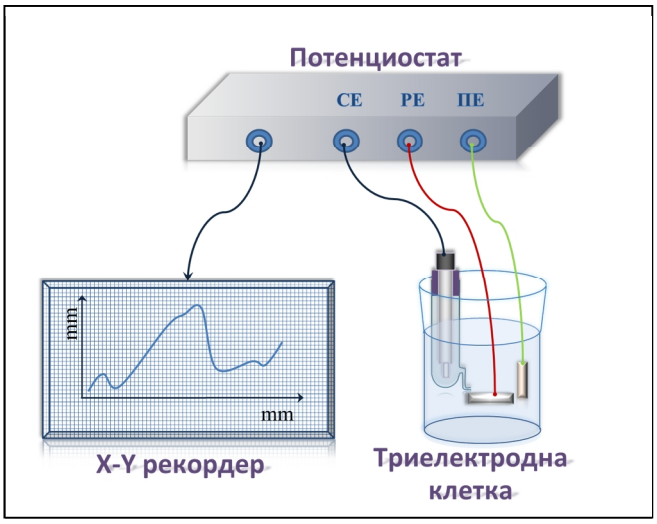
11,7% Cr при n = 1;
23,7% Cr при n = 2;
35,9% Cr при n = 3;

48,2% Cr при n = 4;
60,8% Cr при n = 5.

Резултатите от изследването на химичния състав на многослойните покрития показват, че след отлагане на покритията, повърхностите на подложките са със съдържание на Cr между 43 масови % и 50 масови % (30% ат. и 44 % ат. в зависимост от съдържанието на други елементи). Предвид участието на хрома в химични съединения с въглерода и азота, това съдържание отговаря най-малко на втората граница на устойчивост на твърдите разтвори Fe-Cr. Така се осъществява ***трети механизъм на защитно действие*** на катодно покритие с дифузионна връзка към подложката: чрез дифузионната връзка, повишаващ пасивируемостта елемент от покритието насища защитаваната повърхност до концентрации, които позволяват в твърдия разтвор да се достигне някоя от границите на устойчивост.

3.3.3 Компютъризирана система за ускорени електрохимични изследвания на корозионна устойчивост

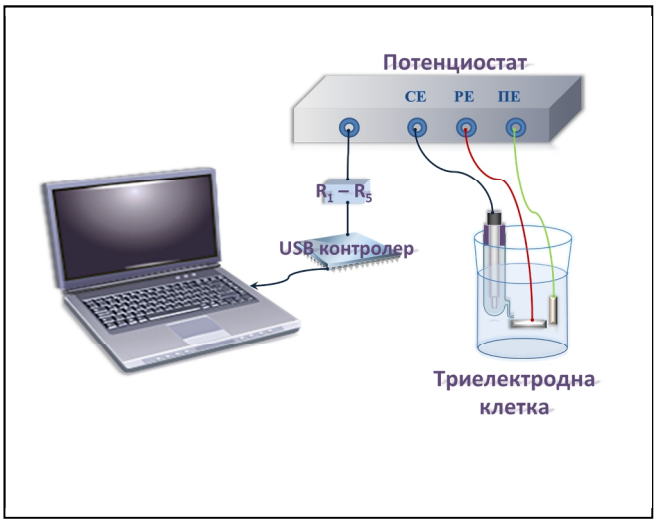
Ползваната методика на електрохимичните изследвания показва, че при снемането, въвеждането и обработката на експерименталните данни се крият много възможности за допускане на субективни грешки. Използваното X-Y записващо устройство (фигура 22) позволява при снемане на ПДК да се отчита с достатъчна точност ток с големина, не по-малка от 10^{-3} mA, което затруднява определянето на важните електрохимични характеристики ток на корозия и поляризуемост, а в случая на изследване на проби с покрития – и на порестостта на покритията.



Фигура 22 *Схема на използваната система за снемане на потенциодинамични криви (ПДК) на анодна поляризация*
CE – сравнителен наситен каломелов електрод, PE – работен електрод (изследван образец); ПЕ – платинов противоелектрод

Натрупаният по време на електрохимичните тестове опит разреши да се разработи алгоритъм за автоматизирано записване на данните. На основата на този алгоритъм в по проект на ФНИ № 2010 – МТФ – 02 е

разработена компютъризирана система за електрохимични изследвания с регистрация в реално време (фигура 23).



Фигура 23 *Схема на разработената система за снемане на потенциодинамични криви (ПДК) на анодна поляризация*
CE – сравнителен наситен каломелов електрод, PE – работен електрод (изследван образец); ПЕ – платинов противоелектрод; R1-R5 – блок чувствителност

В тази нова система събирането на данните от двата теста се осъществява с помощта на аналогово-цифров преобразувател (USB 6008 на National Instruiments), свързан към персонален компютър. Така при проследяване на изменението на свободния потенциал във времето не се налага ръчно записване на данните, които вече се отчитат през 0,5 s. При снемане на ПДК обхватът от стойности на тока, в който се измерват възпроизводими резултати, е от 10^{-5} до 10^{2} mA, и се избягва възможността от субективни грешки. Данните, постъпващи от аналогово-цифровия преобразувател, се събират с помощта на софтуер, създаден от колектива, работил по проекта, в работната среда на LabVIEW. Разработването на системата и доказването на възможностите ѝ за отчитане промяната на свободния потенциал и за снемане на потенциодинамични криви, са извършени в рамките на проект на ФНИ № 2010 – МТФ – 02, в който е развита и методика за математическа обработка на данните от ПДК.

Заключения и обобщени изводи

Получените експериментални резултати позволяват да се направят следните изводи:

1. Покритията, отложени при редуване на реакционните газове CH_4 и N_2, са с добре изразена многослойна структура.

2. При трите температури на отлагане 450°C, 550°C и 650°C се наблюдава дифузионна връзка между покритията и подложките, както и дифузионен обмен между отделните слоеве. Дифузионното взаимодействие между слоевете в покритията е най-силно в най-рано получените слоеве. Съгласно Единния модел за вакуумни кондензати и вакуумно-дифузионни

покрития, покритията спадат към вакуумно-дифузионните покрития с остатъчен кондензат.

3. При температура на отлагане 450°C покритията са с колонна структура с празнини между кристалите, а повишаването на температурата до 550°C и 650°C за покритията от серия II води до осъществяване на рекристализационни процеси и формиране на колонна структура без междукристални празнини.

4. Покритията и от серия I, и от серия II, са с многокомпонентен и многофазов състав:

- еднослойните Cr-C покрития от серия I, отложени при дебит на CH_4 14 sccm и при двете разстояния „мишена – подложка“, са с неравновесен фазов състав Cr + Cr_7C_3, а при намаляване на дебита на CH_4 на 7 sccm се формират покрития с фазов състав Cr + $Cr_{23}C_6$, отговарящ на равновесния;

- еднослойните Cr-N покрития от серия I, отложени и при двете разстояния „мишена – подложка“, са с неравновесен при стандартни условия фазов състав Cr_2N и N_2, запълващ порите;

- при многослойните покрития от серия I и II в слоевете Cr-N присъстват фазите N_2, Cr_2N или $Cr_2(C,N)$, и за тях също се наблюдава пореста структура;

- в „карбидните“ слоеве на покритията от серия I присъстват в различни съотношения и съчетания (в зависимост от L_{t-s} и разположението на слоя) фазите Cr, $Cr_{23}C_6$, $Cr_2(C,N)$ и N_2, в съответствие с тройната диаграма “Cr-C-N”.

5. Повишаването на температурата при режимите от серия II води до нарастване на съдържанието на въглерод в покритията, така че фазовият състав на „карбидните“ слоеве от серия II се променя от Cr + $Cr_2(C,N)$ при най-ниската температура на Cr + $Cr_2(C,N)$ + $Cr_{23}C_6$ при температури на отлагане 550°C и 650°C.

6. Междинните хромови слоеве в покритията от серия II с външен „карбиден“ слой се превръщат в $Cr_2(C,N)$, а в покритията с външен „нитриден“ слой - в смес от $Cr_2(C,N)$ и Cr при температури 450°C и 550°C, и в $Cr_2(C,N)$, Cr и $Cr_{23}C_6$ при температура на отлагане 650°C.

7. Дебелините на покритията нарастват при намаляване на дебита CH4 и на разстоянието „мишена – подложка“, и при понижаване на температурата на отлагане.

8. Силите, характеризиращи кохезията и адхезията на покритията от двете серии, са по-големи за покрития върху 9ХС и нарастват при намаляване на L_{t-s}.

9. При увеличаване на броя слоеве кохезията на покритията намалява, а адхезията нараства. Максимална кохезия демонстрира Cr-C покритието, отложено при L_{t-s} = 70 mm и дебит на CH_4 14 sccm върху 9ХС (7,6 N), а най-добра адхезия (146,6 N) – четирислойното Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N покритие, получено при L_{t-s} = 70 mm върху 9ХС.

10. При една и съща температура на отлагане 450°C покритията от серия II показват по-добра адхезия от двуслойните покрития от серия I. Повишаването на температурата на отлагане на покритията от серия II от

450°C до 550°C и 650°C подобрява кохезията и адхезията им. Най-добра кохезия е определена за покритието Cr-C/Cr-N/Cr, отложено върху 9XC при L_{t-s} = 70 mm и температура 550°C, а най-добра адхезия – за Cr-N/Cr-C/Cr покритие, отложено върху същата стомана при същите L_{t-s} и температура.

11. При увеличаване на броя слоеве в покритията от серия I се наблюдава тенденция за нарастване на универсалната и пластичната твърдости на покритията. Максимални H_{pl} = 33,5 GPa и HU = 21,7 GPa са измерени за четирислойно Cr-C/Cr-N/Cr-C/Cr-N покритие върху 9XC, отложено при L_{t-s} = 70 mm.

12. При температура на отлагане 450°C двуслойните покрития от серия I са с по-високи твърдости от покритията от серия II. Повишаването на температурата на отлагане доближава HU и H_{pl} на покритията от серия II (максимални H_{pl} = 20 GPa и HU = 12,7 GPa) до тези на двуслойните от серия I.

13. Покритията от серия I и от серия II защитават от корозия стомани 9XC и X12M в разтвори на H_2SO_4 и на NaCl. Различните дебелина, състав и структура на покритията от двете серии не позволяват корозионно-защитните им свойства да се сравняват и да се направи заключение за влиянието на междинния хромов слой върху електрохимичното поведение на системите „покритие – подложка“.

14. Най-добра защита от корозия и в сярно-кисела, и в неутрална среда, за покритията от серия I се наблюдава при трислойните Cr-N/Cr-C/Cr-N покрития с дебелина между 8 μm и 14 μm. Тези покрития понижават плътността на анодния ток в 3%$^{-ен}$ разтвор на NaCl до пет порядъка. Увеличаването на дебелината при намаляване на L_{t-s} слабо влошава корозионно-защитните свойства.

15. Покритията от серия II понижават плътността на тока на анодно разтваряне в двете моделни среди с три до четири порядъка, като тези с външен „карбиден“ слой защитават по-добре подложките от покритията с външен „нитриден“ слой. Степента на защита нараства с повишение на температурата на отлагане, ефектът от която е по-голям при по-малкото разстояние „мишена – подложка“. Покритията, отложени при 450°C са с неудовлетворителни защитни свойства.

16. Степента на насищане на повърхностните слоеве на подложките с Cr превишава втората граница на устойчивост на твърдите разтвори Fe-Cr, като по този начин катодните покрития с дифузионна връзка към подложката осигуряват допълнителен механизъм за защита на стомани от корозия чрез повърхностно легиране с лесно пасивиращ се елемент от покритието (Cr).

От направените изводи може да се заключи, че най-добро съчетание на механични и корозионно-защитни свойства притежават трислойните

Cr-N/Cr-C/Cr-N покрития, получени по режимите на серия I, с дебелина от 8 μm до 14 μm, както и покритията Cr-C/Cr-N/Cr, отложени по режимите на серия II при 550°C. При необходимост само от повишаване на механичните характеристики на повърхностите се препоръчват четирислойните покрития с външен „карбиден“ слой от серия I.

Резултатите от изследването на фазовия състав на покритията показват, че за получаване на Cr-N слоеве без пори, запълнени с N_2, е необходимо да се намали дебитът на азота под 8 sccm или да се увеличи мощността на разпрашване на мишената за получаване на Cr_2N слоеве, или да се намали температурата на отлагане под 450°C за формиране на CrN. За да може по време на отлагане на Cr-C слоеве да се образува еднофазна карбидна структура, дебитът на метан трябва да се повиши над 14 sccm или да се намали мощността на разпрашване на мишената.

Получените резултати от изследване влиянието на параметрите на отлагане върху състава и свойствата на покритията съставляват богата база експериментални данни, въз основа на които могат по-точно да се определят условията за получаване на различни по структура покрития от хромови карбиди, нитриди и карбонитриди. Те позволяват също така да се обсъжда възможността за съгласуване на условията за нанасяне на покрития със специфичните (конкретни) режими на термична обработка на изделия от различни стомани, и в частност от стоманите 9ХС и Х12М, с оглед съчетаването на двата процеса за постигане на оптимални експлоатационни характеристики. Това очертава и следващите насоки на работа, а именно проучване на промените в системите „покритие – подложка“, претърпели термична обработка, както и съчетаването на нанасяне на покрития с окончателната термична обработка.

Приноси

Формулиране или обосноваване на нов научен проблем (област) или нова теория (хипотеза)

1. Формулирана е хипотеза за нов механизъм на защитно действие на катодни покрития чрез дифузионна връзка с подложката.

Получаване и доказване на нови факти

2. Доказано е, че в хром-нитридни покрития, получени чрез реакционно магнетронно разпрашване, освен фазите Cr_2N и CrN, може да присъства и свободен азот.

3. Получени са нови данни за дифузионно взаимодействие между отделните слоеве в многослойни покрития на основата на карбиди и нитриди на хрома, в резултат на което в покритията се формират карбонитриди.

Получаване на потвърдителни факти

4. Потвърдено е, че твърдостта на многослойните покрития нараства при по-голям брой слоеве.

5. Потвърдено е, че отлагането на междинен слой подобрява адхезията на покритията.

6. Не е открито еднозначно потвърждение на хипотезата за подобряване на защитните свойства на многослойните Cr-C/Cr-N… и Cr-N/Cr-C… покрития с увеличаване на броя слоеве.

Приноси, свързани с практиката

7. Определени са механичните свойства и електрохимичните характеристики на стомани 9ХС и Х12М с многослойни покрития, съставени от карбиди, нитриди и карбонитриди на хрома, отложени при различни параметри, както и условията, при които се получават покрития с оптимално съотношение между механични характеристики и корозионно-защитни свойства.

8. Очертани са тенденциите в промените на условията на отлагане на покрития на основата на нитриди и карбиди на хрома с оглед повишаване на механичните и защитните свойства на покритията.

9. Усъвършенствана е експерименталната база в електрохимичната лаборатория на катедра МТМ в РУ „Ангел Кънчев", като е реализирана компютъризирана система за ускорени електрохимични изследвания, с която се определят важни електрохимични характеристики.

Списък с публикациите по дисертационния труд

1. **Илиева М.,** Д. Цанева, Р. Шишков, Изследване на многослойни покрития хромов карбид/хромов нитрид, Трудове на МНК AMTECH 2005 „Прогресивни машиностроителни технологии", РУ „А. Кънчев", том 44, серия 2, 2005, стр. 48 – 53, ISSN 1331-3321.

2**. Илиева М**., Д. Цанева, Р. Шишков, М. Балчева, Защитни многослойни хром-карбидни – хром-нитридни покрития, отложени чрез магнетронно разпрашване върху стомана Х12М, Нац. науч. конф. с международно участие „Технически системи и технологии '2006", изд. „Машиностроене и машинознание", Година I, Книга 1, изд. на ТУ-Варна, 2006, стр. 72 – 75, ISSN 1312-8612.

3. **Илиева М**., Корозионно-защитни свойства на еднослойни и многослойни хром-карбидни и хром-нитридни покрития, отложени върху стомана 9ХС, Научни трудове на РУ „А. Кънчев", том 45, серия 2.1, "Машиностроителни технологии и механика", 2006, стр. 42 – 47, ISSN 1311-3321.

4. **Илиева М.**, К. Станев, Защитни свойства на дву-, три- и четирислойни покрития Cr-N/Cr-C, отложени върху стомана 9ХС чрез магнетронно разпрашване, Научни трудове на Студентска научна сесия – Русе 2007, РУ „А. Кънчев", 2007, стр. 65 -69, ISSN 1311-3321.

5. **Илиева М.**, Д. Цанева, Е. Янков, Структура, микротвърдост и корозионно-защитни свойства на покрития Cr-C/Cr-N/Cr, отложени върху стомана 9ХС, изд. „Машиностроене и машинознание", Година V, Книга 3, изд. на ТУ-Варна, 2010, стр. 45 – 48, ISSN 1312-8612.

6. Minev R., **Ilieva M.**, J. Kettle, G. Lalev, S. Dimov, D. Tzaneva, I. Dermendjiev, R. Shishkov, Deposition and focused ion beam miling of anticorrosive CrC coatings on tool steel substrates, International Journal of Advanced Manufacturing and Technology (2010) 47 pp. 29 – 35.

7. **Илиева, М.**, В. Захариева, Защитни свойства на покрития Ti/Ti-C/Ti-N и Cr/Cr-C/Cr-N, отложени върху стомана 9ХС чрез магнетронно разпрашване, XXV Юб. Н. Конференция, МТФ, ТУ-София, Созопол, 2007, ISBN: 978-954-438-624-5.

Annotation

Objects of the present work are single, two, three and four layered chromium-carbide /chromium-nitride coatings deposited onto 9CrSi and Cr12Mo steels by unbalanced magnetron sputtering.

Two coatings types were deposited and investigated: without a chromium interlayer, deposited at 450°C (series I), and with a chromium interlayer, deposited at 450°C, 550°C and 650°C (series II).

These coatings were investigated in order to obtain a relationship between their structure, phase composition, adhesion, Martens hardness, plastic hardness and corrosion-protection abilities with deposition parameters.

Multilayered coatings showed a well-defined multilayered structure with smooth transition from layer to layer. That transition was brought by diffusion interaction between layers and led to carbonitrides formation. A diffusion interaction between coatings and substrates was also observed so the coatings present vacuum-diffusion coatings with residual condensate.

Experimental data for chemical and phase compositions of nitride layers with theoretical data for Cr-N system in low pressure conditions allowed proving the existence of N_2 phase in nitride layers that presents non-equilibrium in standard conditions phase for measured chromium and nitrogen concentrations.

Coatings hardness and adhesion increased with the number of layers related to the increased boundary volumes. When deposited with a chromium interlayer, coatings showed maximum hardness and adhesion at 550°C deposition temperature that corresponds with optimal conditions for recrystallization processes and boundary volumes strengthening.

Corrosion-protection properties showed no dependence on layers number but on their thickness and density, so the three-layered Cr-N/Cr-C/Cr-N coatings demonstrated maximum protection abilities in neutral and acid solutions – these coatings decreased the anodic dissolution rate of substrates up to five orders. Increasing deposition temperature for series II coatings from 450°C to 550°C and 650°C led to reduction in anodic dissolution rate up to four orders for Cr-C/Cr-N/Cr coatings.

As chemical composition of substrates surfaces after deposition showed increased chromium content that satisfies the Tammann law for corrosion potential positive shift, it can be assumed that enhanced electrochemical behavior of coated samples is due not only to mechanical insulation effect of cathodic coatings, but also to substrates surfaces saturation with an easy passivizing component from coating. In that way a new additional mechanism for corrosion protection is revealed.