

И.Л. Поболь, Я. Райчык

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ИНСТРУМЕНТЕ И ДЕТАЛЯХ МАШИН

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурированные покрытия успешно используются для упрочнения поверхности изделий и инструмента, подвергающихся одновременному воздействию высоких температур и различных видов износа. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, детали авиационных и автомобильных двигателей, газовых турбин и компрессоров.

Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурированных покрытий открываются с использованием вакуумно-плазменных технологий, в частности, метода вакуумно-дугового осаждения [1, 2]. Высокие степень ионизации, плотность потока и энергия осаждающихся частиц оказывают существенное влияние на кинетику образования покрытий и позволяют получать высококачественные композиции на основе тугоплавких металлов и их соединений при температурах, не превышающих 500°C. При этом возможно достаточно гибко регулировать плотность плазменного потока и энергию осаждающихся частиц; с высокой степенью точности управлять давлением и составом реакционного газа, степенью фокусировки плазменного потока и его сепарированием от микрокапельной фракции.

В своем развитии износостойкие покрытия прошли этапы от простых однокомпонентных, однослойных, создаваемых на основе металлов и их соединений до многокомпонентных и многослойных, включающих слои как простого, так и сложного состава [3]. Хорошо известно, что уже первыми исследованиями по нанесению на инструмент слоев TiN [4-6] была показана возможность повышения его стойкости. Началось масштабное использование оборудования и технологий в бывшем СССР, затем в других странах. Однако, как показал опыт, при этом должны неукоснительно соблюдаться несколько требований: правильно выбран материал основы (стали или твердого сплава) высокого качества; проведена соответствующая термическая обработка

стали; правильно выполнена заточка лезвия инструмента и обработаны кромки; выполнен весь регламент химической очистки инструмента; соблюдены режимы осаждения покрытия без перегрева инструмента; правильным образом назначены и выполнены режимы резания для конкретного типа покрытия и обрабатываемого материала; налажен тщательный контроль эффективности использования упрочненного инструмента для возможного корректирования технологического процесса. К сожалению, в 1970-1990-х годах на предприятиях далеко не все из перечисленных требований выполнялись. Это привело к частичной дискредитации метода упрочнения изделий посредством нанесения на них покрытий.

Перспективы создания покрытий с улучшенными характеристиками связаны с использованием новых видов многослойных структур, слои которых выполняют разнообразные функции - адгезионную, барьерную, противозносную, антифрикционную. Особый интерес представляют многослойные композиции с наноразмерной структурой, т.к. такие покрытия удовлетворяют гамме зачастую противоречивых требований (обеспечение низкого трения, высокой износостойкости, барьерных функций диффузии, тепловым потокам при соблюдении высокой прочности межслойной адгезии и снижении уровня внутренних напряжений). Соединения металлов с кислородом, азотом, углеродом, имеющие высокую температуру плавления и высокую термическую стабильность, по-видимому, станут основными компонентами тонкопленочных материалов будущего, поскольку позволят создавать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации.

Нами разработана серия многослойных, многокомпонентных, наноконпозиционных покрытий толщиной 0,2-3,0 мкм. Варианты структур покрытия представляют собой различные комбинации тонкопленочных слоев или наноконпозиции из тугоплавких металлов, их нитридов, карбидов, карбонитридов, оксикарбонитридов и алмазоподобного углерода [7, 8].

В работе приводятся результаты исследования структуры, состава и механических свойств двух вариантов металл-азот-углерод - содержащих многослойных покрытий в зависимости от параметров процесса вакуумно-дугового осаждения.

1. Экспериментальная методика

Разработанные нами покрытия представляют собой многослойные композиции, состоящие из чередующихся слоев Ti-TiCO и Ti-TiN-TiNCO-TiCO. Нанесение покрытий осуществлялось на вакуумной установке УВНИПА-1-001 с использованием стационарного источника вакуумно-дуговой плазмы с катодом из титана, распыляемого в атмосфере реакционных газов (азота и углекислого газа) при пониженном давлении с сепарированием плазмен-

ного потока от микрокапельной фракции. Покрытия наносили на подложки с размерами 9x9 мм из монокристаллического кремния (для определения химического состава и структуры покрытий) и быстрорежущей стали Р6М5 с размерами 20x20 мм (для измерения микротвердости и проведения трибологических исследований). Для проведения промышленных испытаний проводилась упрочняющая обработка режущего металлообрабатывающего инструмента из быстрорежущих сталей Р6М5 и близкой ей по составу HS 6-5-2, а также деревообрабатывающего инструмента из твердого сплава Т04F. Инструмент и подложки подвергались двухстадийной очистке в вакууме: сначала потоком ионов инертного газа (аргона), а затем потоком ионов титана в прерывистом режиме. Такой режим очистки позволяет удалить практически все загрязнения с поверхности, исключить возникновение на ней микродуг, а также избежать перегрева и отпуска режущих кромок инструмента. При этом дополнительно осуществляется нагрев инструмента до 200-400°C, положительно влияющий на адгезию покрытия. Давление газов изменяли в диапазоне 0,02-1 Па. Толщина слоев составляла 0,1-0,5 мкм; общая толщина покрытий - до 2-3 мкм.

Структура, состав покрытий исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-200СХ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (электронный спектрометр ЭС-2402), энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 с приставкой для определения элементного состава Genesis 2000). Морфология поверхности сформированных покрытий изучалась методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIA. Микротвердость покрытий определялась методом восстановленного отпечатка на твердомере ПМТ-3 с помощью пирамиды Кнупа. Измерение трибологических характеристик покрытий проводилось в режиме сухого трения скольжения на трибометре, работающем по схеме «палец-диск». Скорость вращения образца - 60 об/мин, в качестве контртела использовался шарик радиусом 5,515 мм из стали ШХ-15, нагрузка - 1,0 Н.

2. Результаты исследования и их обсуждение

Разработанные многослойные композиции имеют высокодисперсную поликристаллическую структуру со средними размерами зерен ~ 15-50 нм (рис. 1).

Исследования химического состава поверхностного слоя покрытий показали, что в рентгеновских фотоэлектронных спектрах C1s кроме основной линии с энергией связи $(284,6 \pm 0,1)$ эВ, соответствующей C-C-связям, при разложении спектра на составляющие наблюдаются дополнительные пики (рис. 2а). Наличие максимума в области 282-283 эВ

может указывать на присутствие связей атомов титана с атомами углерода в соединениях типа карбидов, стехиометрического TiC (282,3 эВ) и нестехиометрического TiC_x (283,6 эВ). Максимумы в области энергии связи 286-288 эВ соответствуют связям C–O, C=O и характеризуют образование оксифункциональных групп углерода (CO, CO_x). Максимум пика $Ti2p_{3/2}$ (рис. 2б) приходится на энергию (458,2±0,1) эВ, который соответствует стехиометрическому TiO_2 . Кроме того, наблюдается четкий максимум в области (454,5±0,1) эВ, близкий к энергии связи в стехиометрическом карбиде титана TiC . Разложение спектра титана позволяет выделить еще пики в области 456-457 эВ, которые можно отнести к оксидам титана TiO_x , где $x < 2$. Спектры O1s соответствуют химическому состоянию кислорода в оксидах титана TiO_2 и TiO_x .

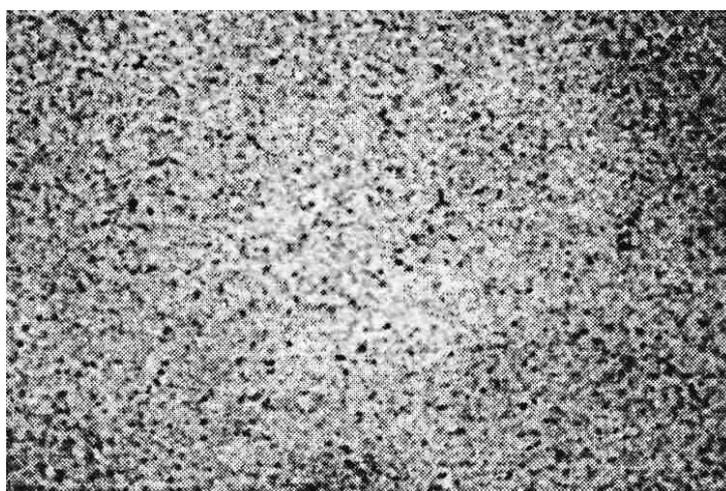


Рис. 1. Микроструктура покрытий $Ti-TiN-TiNCO-TiCO$, $\times 60\ 000$

Соотношение элементов в покрытии практически не меняется при изменении давления реакционных газов (рис. 3а). Соотношение фаз (карбида и оксидов титана) меняется при изменении величины давления углекислого газа. В зависимости от режимов нанесения доля карбидной фазы составляет 15–30% для композиции $Ti-TiN-TiNCO-TiCO$ и 6–20% для композиции $i-TiCO$ (рис. 3б). С ростом давления реакционного газа от 0,02 до 0,5 Па содержание стехиометрического карбида титана в покрытиях уменьшается (рис. 3в).

Исследованные композиции имеют развитый рельеф поверхности. Среднеквадратическая шероховатость поверхности составляет 50–120 нм, однако встречаются участки с более развитым рельефом с шероховатостью 150–230 нм. Возможно, неоднородность рельефа связана с присутствием макродефектов на поверхности и ростом в покрытиях карбидной фазы.

Наименьшей шероховатостью ~ 50 нм обладают многослойные композиции, полученные при давлении реакционного газа $\sim 0,2-0,3$ Па.

В зависимости от режимов осаждения микротвердость покрытий составляет 12-20 ГПа. С увеличением доли карбидной фазы в поверхностном слое покрытий их микротвердость возрастает. Наибольшая микротвердость композиции Ti-TiCO наблюдается при давлении углекислого газа 0,2 Па и доле карбидной фазы титана 20,6 ат.%. Максимальная твердость композиции Ti-TiN-TiNCO-TiCO обнаруживается при давлении газа 0,25-0,3 Па и составляет ~ 20 ГПа.

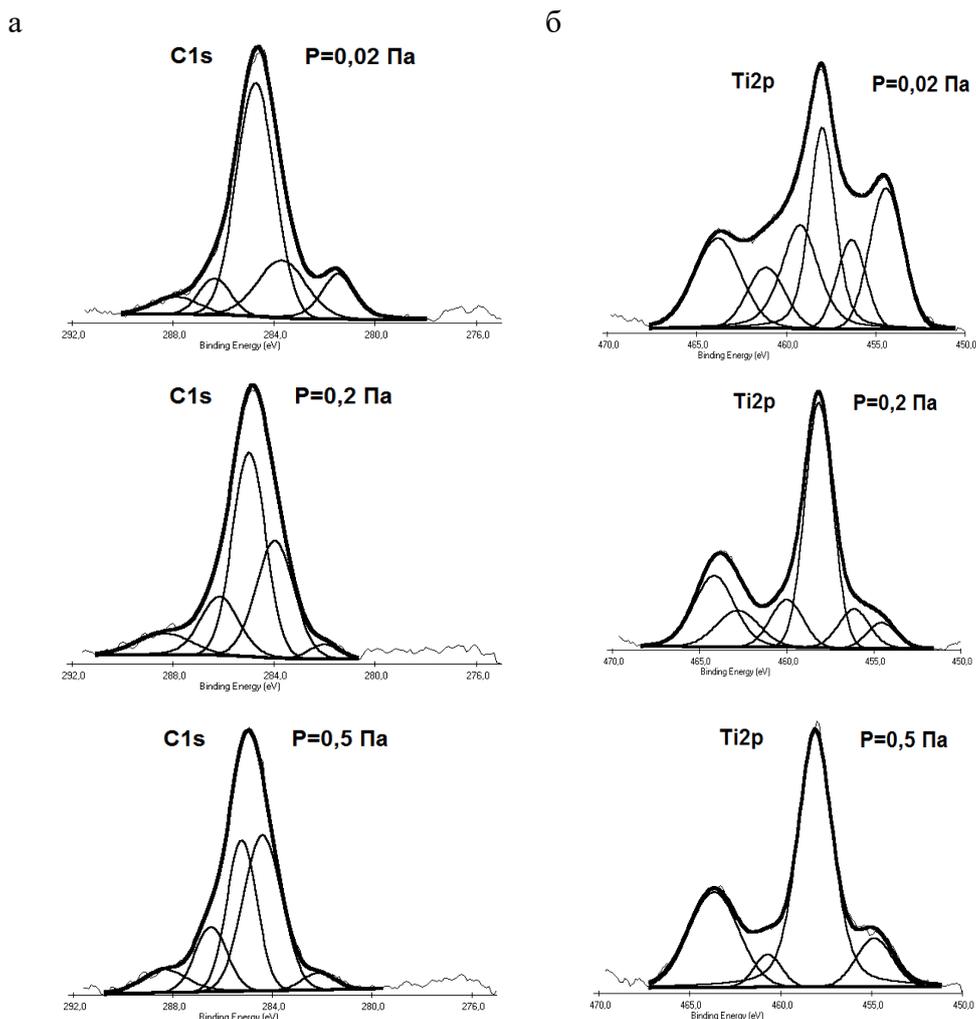
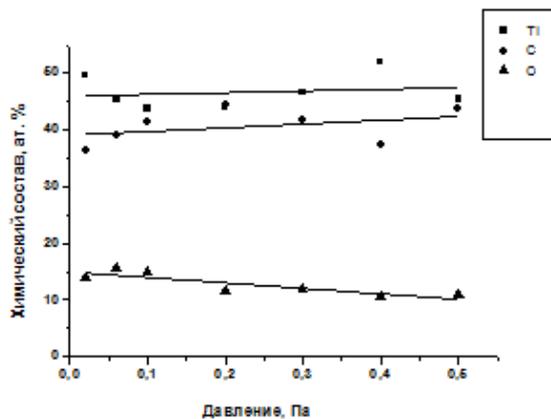
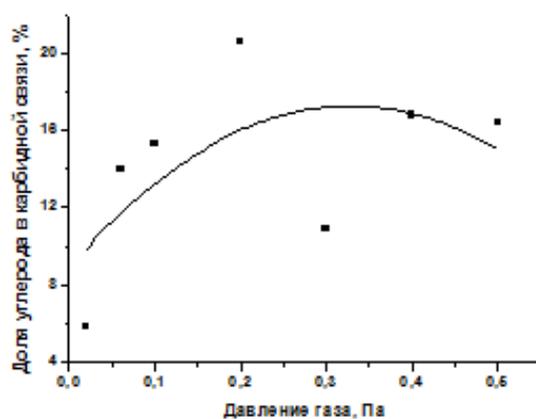


Рис. 2. Разложение РФЭ спектра C1s (а) и Ti2p (б) покрытий Ti-TiCO, полученных при различных давлениях углекислого газа

а



б



в

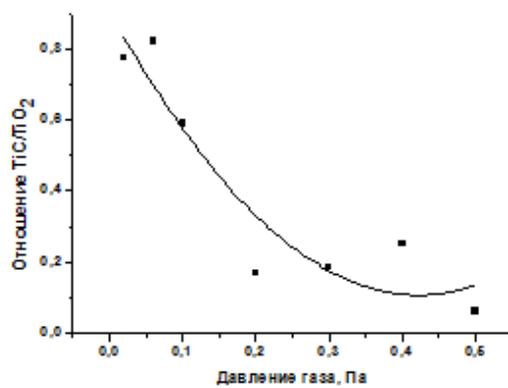


Рис. 3. Зависимости химического состава (а), доли углерода в карбидной связи (б) и доли стехиометрического карбида углерода в покрытии Ti–TiCO (в) от давления углекислого газа

Износостойкость обоих типов покрытий находится в диапазоне 10^{-6} - 10^{-7} мм³/Н·м. Наблюдается зависимость коэффициента трения и износостойкости от параметров осаждения и толщины слоев. С увеличением давления реакционного газа от 0,02 Па до 0,3 Па коэффициент трения уменьшается и достигает минимального значения $\sim 0,1$. Дальнейшее увеличение давления углекислого газа до 1,0 Па приводит к увеличению коэффициента трения до 0,4. Максимальной износостойкостью обладают многослойные Ti-TiN-TiNCO-TiCO покрытия, у которых слой TiN в два раза толще слоев TiNCO и TiCO.

При трибологических испытаниях в режиме сухого трения скольжения на ранних стадиях испытаний регистрируется равномерный износ поверхностного слоя. В зависимости от условий осаждения коэффициент сухого трения после выхода на режим достигал значения $\sim 0,12$ - $0,58$ для композиции Ti-TiCO (рис. 4а) и $\sim 0,2$ - $0,4$ для композиции Ti-TiN-TiNCO-TiCO (рис. 4б), затем не изменялся, что свидетельствовало о стабильности поведения образцов и их высокой износостойкости. На более поздних стадиях испытаний после пути трения > 500 м интенсивность износа заметно возрастает, что, по нашему мнению, связано с утонением покрытий и выходом в поверхностные слои структурных микронеоднородностей. Повышенные трибологические характеристики многослойных покрытий, по-видимому, обусловлены формированием в них структуры с размером элементов 20-50 нм.

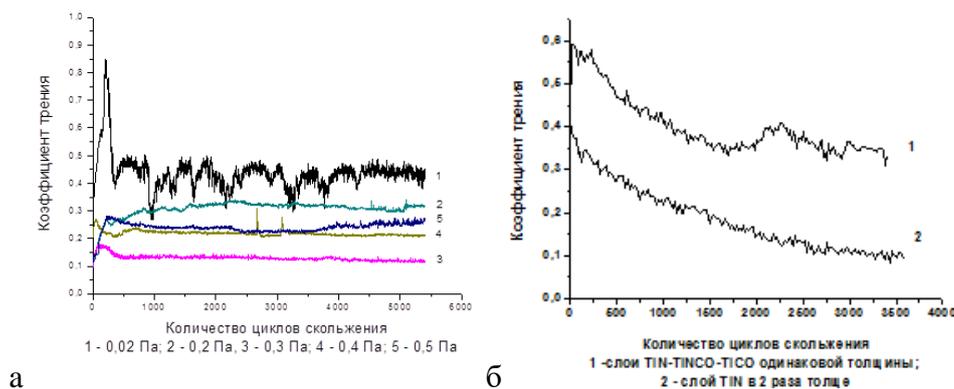


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от количества циклов скольжения покрытий Ti-TiCO (а) и Ti-TiN-TiNCO-TiCO (б)

3. Производственные испытания инструмента

Производственные испытания инструмента (рис. 5) с разработанными покрытиями, проведенные на ряде предприятий Республики Беларусь, в том

числе ОАО «ТАИМ» (г. Бобруйск), ОАО «Барановичдрев» и ОАО «Лагуна» (г. Барановичи), подтвердили их высокую работоспособность (табл. 1).

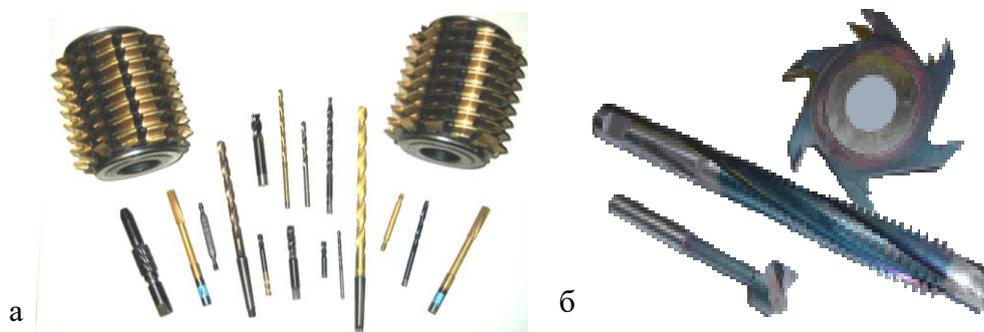


Рис. 5. Износостойкие покрытия на режущем инструменте для металлообработки (а) и деревообработки (б)

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний инструмента с покрытием

Марка инструмента	Обрабатываемый материал	Количество обрабатываемых деталей на единицу инструмента		Увеличение срока службы, раз
		контрольный образец	образец с покрытием	
Метчик М10х1,5, сталь Р6М5	сталь 35 ГОСТ 1050-88	230-260	580-600	2,4
Метчик, сталь Р6М5	сталь 35 ГОСТ 1050-88	100	300	2-3
Сверла MWS 1400 MB, Ø 13 мм, сталь HS 6-5-2	сталь 40X ГОСТ 4543-71	100	290	3
Сверла MZE, 13000 SA, Ø 14 мм, сталь HS 6-5-2	сталь 40X ГОСТ 4543-71	100	150	1,5
Резец профильный призматический, сталь Р6М5	сталь 40X ГОСТ 4543-71	5000	50000	10
Режущие пластины, твердый сплав T04F	Древесина, дверные панели ель, сосна,	100	540	5,4

Из полученных результатов видно, что во всех случаях стойкость инструмента с покрытиями, полученными вакуумно-дуговым осаждением, выше, чем стойкость неупрочненного инструмента. Эксплуатационная

стойкость инструмента с покрытием при обработке деталей из стали 35, 40, 40X возрастает в 3 и более раз. Улучшается качество обработки (отсутствие налипания фрагментов обрабатываемого материала; повышение качества отверстий и фрезеруемых дорожек), уменьшается время обработки, время на переналадку оборудования.

Изучение характера разрушения покрытий после проведения испытаний инструмента позволило установить, что выход инструмента из строя (изнашивание его режущей кромки) происходит за счет его истирания в процессе резания. Инструмент с многослойной композицией Ti–TiN–TiNCO–TiCO имеет наименьший износ режущей кромки. Положительные результаты испытаний обусловлены достаточной адгезией покрытий к инструментальной основе, их высокими микротвердостью, износостойкостью и возможностью целенаправленно формировать многослойные наноструктурированные композиции.

Формирование в покрытиях мелкодисперсной структуры может явиться фактором, сдерживающим зарождение и рост усталостных трещин в объеме материала покрытия. При наноструктурировании поверхностного слоя его прочность будет определяться долей наноструктурной составляющей и средним размером нанозерен. Чем больше доля наноструктурной составляющей и меньше размер нанозерен в покрытии, тем выше его прочность. Кроме того, присутствующий в поверхностном слое покрытия карбид титана повышает твердость и износостойкость системы, а фаза оксида титана обеспечивает стойкость к диффузии кислорода в глубь покрытия.

Выводы

При выбранных условиях проведения процесса вакуумно-дугового осаждения (диапазоне давлений реакционных газов) можно целенаправленно формировать многослойные наноструктурированные композиции Ti–TiCO и Ti–TiN–TiNCO–TiCO со стабильными физико-механическими характеристиками на изделиях из быстрорежущей стали и твердых сплавов. В поверхностном слое покрытий присутствуют карбид и оксиды титана. Соотношение фаз меняется при изменении величины давления реакционного газа. Максимальное содержание углерода в карбидной связи достигается при давлении углекислого газа $0,2 \div 0,25$ Па. С увеличением доли карбидной фазы в покрытиях возрастает их микротвердость. Максимальная микротвердость $\sim 15 \div 20$ ГПа достигается при давлении газа $0,2 \div 0,3$ Па. В зависимости от условий осаждения коэффициент трения составляет $0,1 \div 0,6$. Минимальный коэффициент сухого трения обеспечивается при давлении реакционного газа $\sim 0,3$ Па.

Разработанные наноструктурированные многослойные композиции Ti–TiCO и Ti–TiN–TiNCO–TiCO, имеющие мелкодисперсную структуру, высокие твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, весьма

перспективны в качестве упрочняющих покрытий на металло- и деревообрабатывающем инструменте, деталях машин. Наиболее благоприятное сочетание микротвердости и прочности сцепления с инструментальной основой способствует повышению работоспособности режущего инструмента с покрытием.

Создание покрытий нового поколения для упрочнения инструмента и деталей машин наиболее эффективно осуществлять с использованием концепции многослойных наноструктурированных композиций различного состава и многофункционального назначения. Повышение работоспособности обрабатываемых инструментов, деталей машин и механизмов с наноструктурированными вакуумно-плазменными покрытиями за счет увеличения износостойкости, надежности и производительности является одним из главных факторов повышения эффективности в целом всего производства.

Перечень ссылок

- [1] Точицкий Э.И., Получение износостойких алмазоподобных углеродных покрытий из импульсных потоков дуговой плазмы и их промышленное применение, Химическая техника 2005, 5, 22-26.
- [2] Точицкий Э.И., Авдейчик С.В., Кравченко В.И. и др., Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения, под ред. В.А. Струка. Гродненский государственный университет, Гродно 2006, 404 с.
- [3] Локтев Д.А., Ямашкин Е.А., Основные виды износостойких покрытий, Наноиндустрия 2007, 5, 24-30.
- [4] Внуков Ю.Н., Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент, Техника, Киев 1992, 144 с.
- [5] Верещака А.С., Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями, Машиностроение, М.: 1993, 336 с.
- [6] Андреев А.А., Гаврилов А.Г., Падалка В.Г., Прогрессивные технологические процессы в инструментальном производстве, Машиностроение, М.: 1981, 214 с.
- [7] Поболь И.Л., Селифанов С.О., Станкевич Е.В., Райчик Я., Вакуумно-дуговые многослойные покрытия для повышения рабочего ресурса металлообрабатывающего инструмента, Пленки и покрытия - 2011: труды 10-й международной конференции (Санкт-Петербург, 31 мая - 3 июня 2011 г., под ред. В.Г. Кузнецова, Изд-во Политехн. ун-та, СПб: 2011, с. 302-304.
- [8] Smyaglikov I.P., Chekan N.M., Akula I.P., Pobol I.L., Rajczyk J., Spectroscopic diagnostics of a pulsed arc plasma in the presence of acetylene. Vacuum, 2012, article in press, doi:10.1016/j.vacuum.2012.03.044.

Nanostrukturalne trudnościeralne pokrycia narzędzi obróbczych nanoszone w komorze próżniowo-plazmowej

Streszczenie

W pracy została zbadana struktura składu oraz właściwości fizykomechaniczne trudnościeralnych pokryć wytworzonych metodą plazmowego osiadania wielowarstwowych kompozycji Ti-TiCO oraz

Ti–TiN–TiNCO–TiCO w zmiennych warunkach osiadania. Pokrycie charakteryzuje się nanostrukturą z rozmiarami ziarna $15\div 50\ \mu\text{m}$ z rozwiniętym profilem powierzchni o wysokiej chropowatości. Proporcje faz są zmienne w zależności od zmiany ciśnienia gazu redukcyjnego. Nowe nanopokrycia osiągają wysoką twardość i ścieralność. Wielowarstwowe kompozyty nanoszone na narzędzia robocze ze stali narzędziowej oraz stopów twardych, np. łopatki tarczy do zacierania powierzchni betonowych, zwiększają trzykrotnie ich żywotność. Pokrycia nowego pokolenia wykorzystywane w obróbce detali zespołów roboczych i elementów obróbczych są wysoce efektywne.

Abrasion-resistant nanostructured coatings of processing tools applied in vacuum plasma chamber

Abstract

This study investigates the composition structure and physical and mechanical properties of abrasion-resistant coatings produced by plasma settlement of multilayer composition of Ti–TiCO as well as Ti–TiN–TiNCO–TiCO under varying conditions of the settlement. Nanostructured coating has a grain size of $15\div 50$ microns with a developed surface profile with high roughness. The proportions of phases are variable depending on the change in gas pressure reduction. New nano-coatings achieve high hardness and abrasion resistance. Multilayer composites applied to working tools from tool steel and hard alloys, such as blades for concrete floating, triple their life. A new generation of coatings used in treatment of working parts and machining components are highly effective.