

УДК 621.793.72:621.9.02

**Д-р техн. наук И. Л. Поболь, А. Г. Дениженко,
Е. В. Станкевич, С. О. Селифанов**

*Научный инженерный центр «Плазмотег» Физико-технического института
Национальной академии наук Беларуси, г. Минск*

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ИНСТРУМЕНТЕ И ДЕТАЛЯХ МАШИН

Исследованы структура, состав и физико-механические свойства полученных методом вакуумно-дугового осаждения многослойных композиций Ti-TiCO и Ti-TiN-TiNCO-TiCO в зависимости от условий осаждения. Покрытия характеризуются наноструктурой с размерами зерен 15×50 нм и развитым рельефом поверхности с шероховатостью 50–120 нм. В поверхностном слое покрытий присутствуют карбид и оксиды титана. Соотношение фаз меняется при изменении величины давления реакционного газа. Покрытия обладают твердостью 12–120 ГПа, износостойкостью 10^6 – 10^7 мм³/Н·м, коэффициентом трения 0,12–10,58. Покрытия, нанесенные на инструмент из быстрорежущей стали и твердых сплавов, повышают его работоспособность в 3 и более раз. Для упрочнения инструмента и деталей машин наиболее эффективно использовать многослойные наноструктурированные покрытия различного состава и многофункционального назначения.

Ключевые слова: покрытие, вакуумно-дуговое осаждение, многослойные наноструктурированные покрытия, структура.

Введение

В настоящее время 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 °С. 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 (и на некоторых современных, даже достаточно крупных и использующих вновь приобретенное импортное оборудование) 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, противоизносную, 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 позволяют создавать наноматериалы, стабильно работающие и не меняющие свои свойства в течение всего срока эксплуатации.

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

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.

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 плазменного потока от микрокапельной фракции. Покрытия наносили на подложки из монокристаллического кремния размерами 9×9 мм (для определения химического состава и структуры покрытий) и быстрорежущей стали Р6М5 размерами 20×20 мм (для измерения микротвердости и проведения трибологических исследований). Для проведения промышленных испытаний проводилась упрочняющая обработка режущего металлообрабатывающего инструмента из быстрорежущей стали Р6М5 и деревообрабатывающего инструмента из твердо-

го 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 $200\text{--}400$ °С, положительно влияющий на адгезию покрытия. Давление газов изменяли в диапазоне $0,02\text{--}1$ Па. Толщина слоев составляла $0,1\text{--}0,5$ мкм; общая толщина покрытий – до $2\text{--}3$ 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 твердом теле 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.

Результаты исследования и их обсуждение

Разработанные покрытия имеют высокодисперсную поликристаллическую структуру со средними размерами зерен $\sim 15\text{--}50$ 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

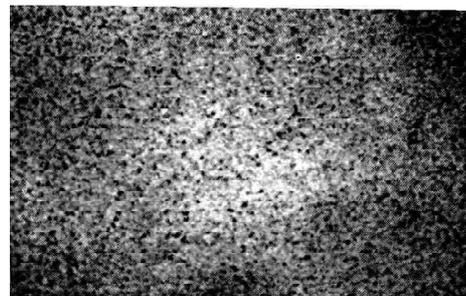


Рис. 1. Микроструктура покрытий Ti-TiN-TiNCO-TiCO, $\times 60000$

спектра на составляющие наблюдаются дополнительные пики (рис. 2, *а*). 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. 2, *б*) приходится на энергию (458,2±0,1) эВ, который соответствует стехиометрическому TiO₂. 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 TiO₂ и TiO_x.

Соотношение элементов в покрытии практически не меняется при изменении давления реакционных газов (рис. 3, *а*). 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 Ti–TiCO (рис. 3, *б*). С ростом давления реакционного газа от 0,02 до 0,5 Па содержание стехиометрического карбида титана в покрытиях уменьшается (рис. 3, *в*).

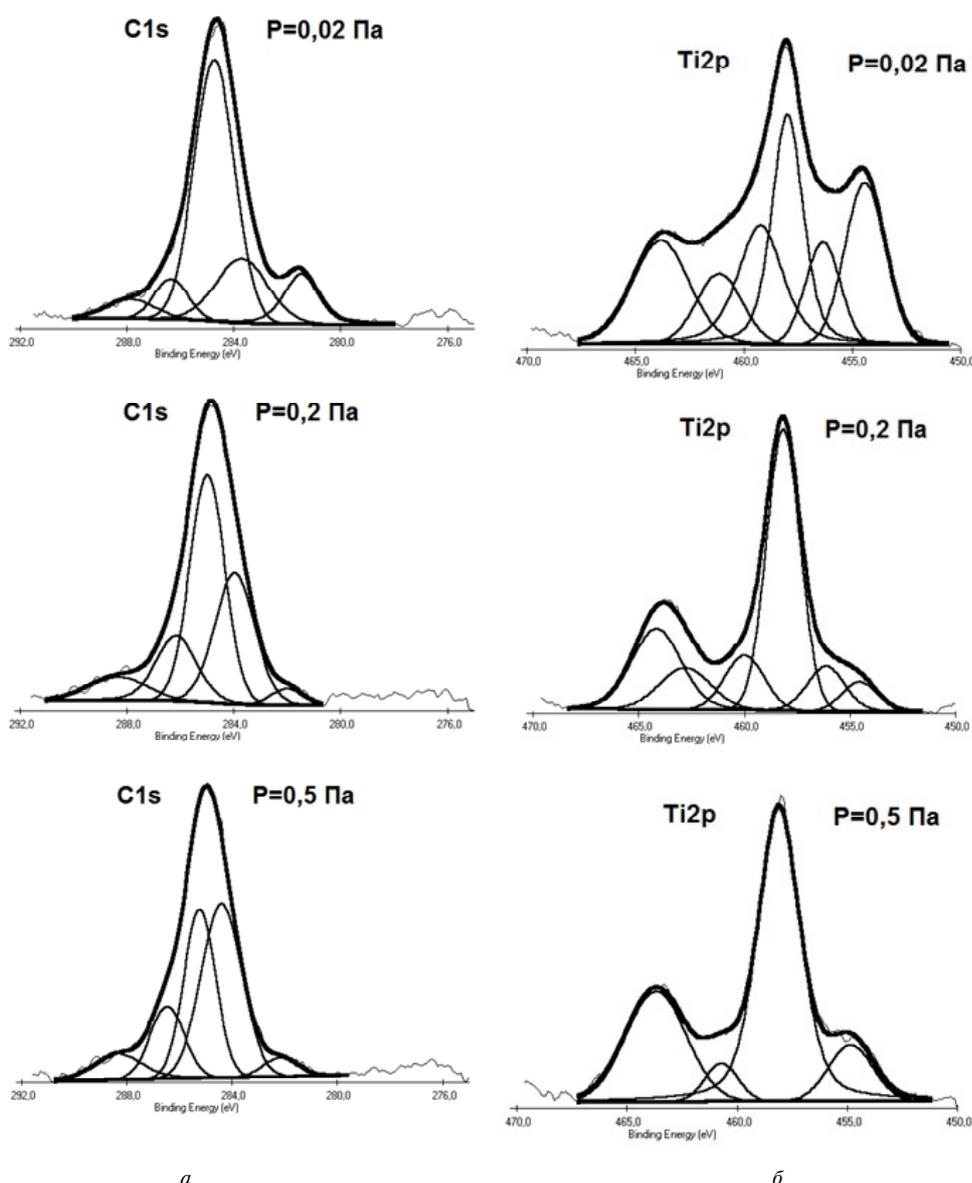


Рис. 2. Разложение РФЭ спектра C1s (*а*) и Ti2p (*б*) покрытий Ti–TiCO, полученных при различных давлениях углекислого газа

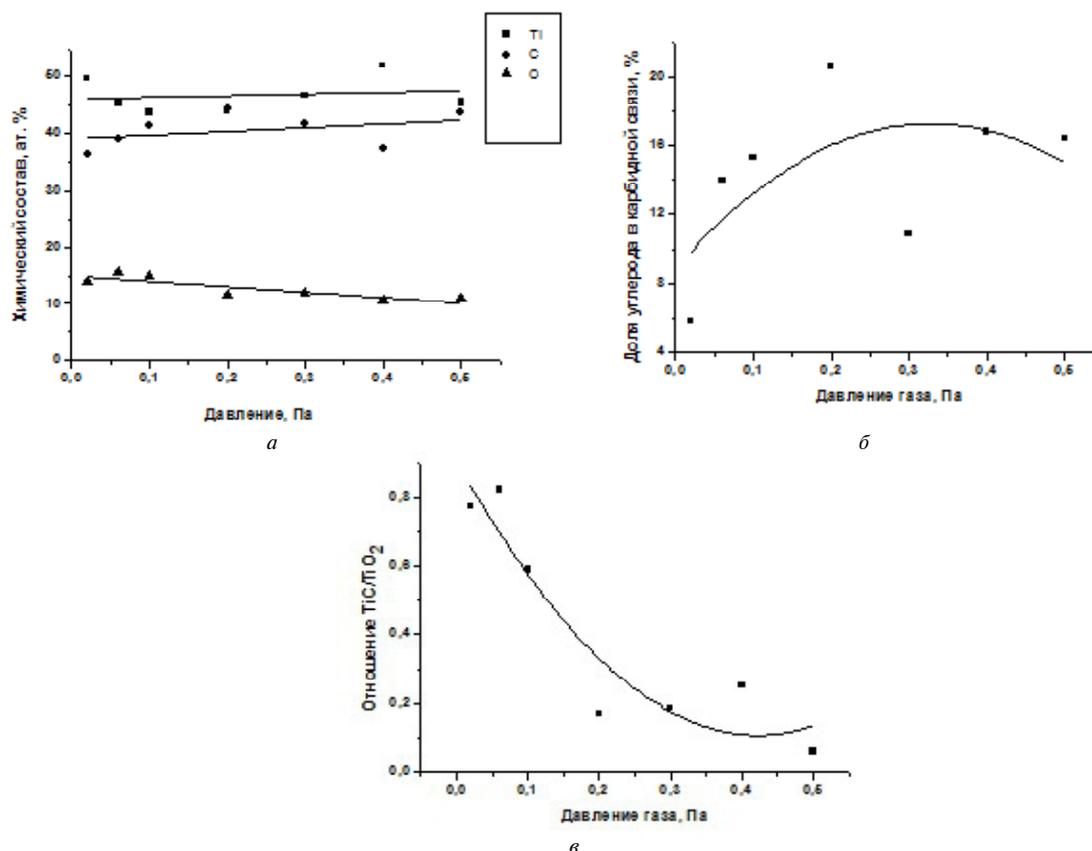


Рис. 3. Зависимость химического состава (а), доли углерода в карбидной связи (б) и доли стехиометрического карбида углерода в покрытии Ti-TiCO (в) от давления газа

Исследованные покрытия 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 ~ 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.

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 ~ 0,1. Дальнейшее увеличение давления углекислого газа до 1,0 Па приводит к увеличению коэффициента трения до 0,4. Максимальной износостойкостью обладают многослойные композиции Ti-TiN-TiNCO-TiCO, 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 ~ 0,12–0,58 для композиции Ti-TiCO (рис. 4, а) и ~ 0,2–0,4 для композиции Ti-TiN-TiNCO-TiCO (рис. 4, б), 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 микро-неоднородностей. Повышенные трибологические характеристики многослойных покрытий, по-видимому, обусловлены формированием в них структуры с размером элементов 20–50 нм.

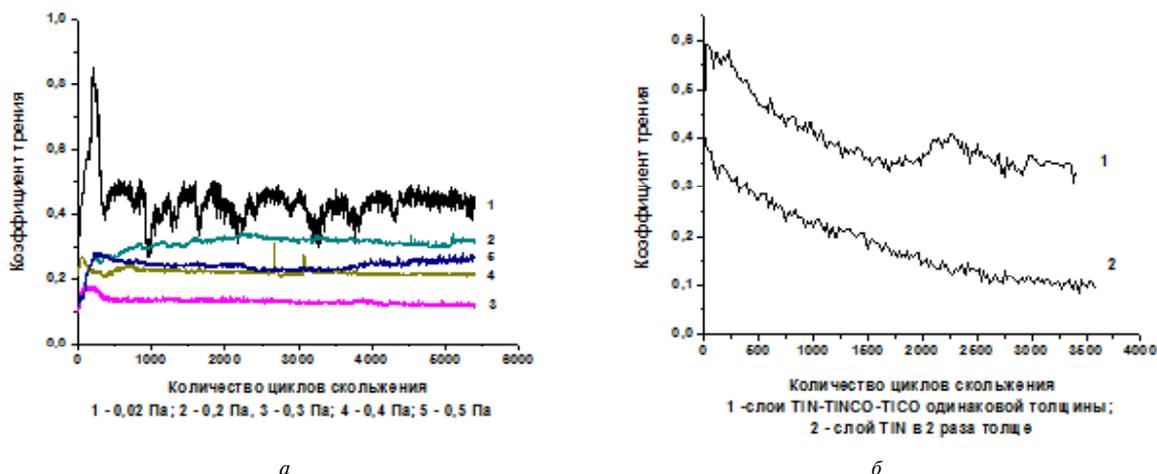


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от количества циклов скольжения покрытий Ti-TiCO (а) и Ti-TiN-TiNCO-TiCO (б)

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). 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, 40Х 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) про-

исходит 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.



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 одну единицу инструмента (контрольный образец) | Количество обрабатываемых деталей на одну единицу инструмента (образец с покрытием) | Увеличение срока службы, раз |
|--|---|---|---|------------------------------|
| Метчик M10x1,5, сталь P6M5 | сталь 35 ГОСТ 1050-88 | 230-260 | 580-600 | 2,4 |
| Метчик, сталь P6M5 | сталь 35 ГОСТ 1050-88 | 100 | 300 | 2-3 |
| Сверло MWS 1400 MB Ø 13 мм, сталь HSS | сталь 40X ГОСТ 4543-71 | 100 | 290 | 3 |
| Сверло MZE 13000 SA Ø 14 мм сталь HSS | сталь 40X ГОСТ 4543-71 | 100 | 150 | 1,5 |
| Резец профильный призматический, сталь P6M5 | сталь 40X ГОСТ 4543-71 | 5000 | 50000 | 10 |
| Твердосплавные режущие пластины 13×12×0,5 мм, твердый сплав T04F | Древесина, дверные панели, ель, сосна | 100 | 540 | 5,4 |

Выводы

Таким образом, 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 0,2–0,25 Па. С увеличением доли карбидной фазы в покрытиях возрастает их микротвердость. Максимальная микротвердость ~15–20 ГПа достигается при давлении газа 0,2–0,3 Па. В зависимости от условий осаждения коэффициент трения составляет 0,1–0,6. Минимальный коэффициент сухого трения обеспечивает при давлении реакционного газа ~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 многослойных наноструктурированных вакуумно-плазменных композиций различного состава и многофункционального назначения.

Список литературы

1. Точицкий Э. И. Получение износостойких алмазоподобных углеродных покрытий из импульсных потоков дуговой плазмы и их промышленное применение / Точицкий Э. И. // Химическая техника. – 2005. – № 5. – С. 22–26.
2. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / [Точицкий Э.И., Авдейчик С.В., Кравченко В.И. и др.] ; под ред. В. А. Струка. – Гродно : ГрГУ. – 2006. – 403 с.
3. Локтев Д. А. Основные виды износостойких покрытий / Локтев Д.А., Ямашкин Е.А. // Наноиндустрия. – 2007. – № 5. – С. 24–30.
4. Внуков Ю. Н. Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент / Внуков Ю. Н. – К. : Техника, 1992. – 143 с.
5. Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями / Верещака А. С. – М. : Машиностроение, 1993. – 336 с.
6. Андреев А. А. Прогрессивные технологические процессы в инструментальном производстве / Андреев А. А., Гаврилов А. Г., Падалка В. Г. – М. : Машиностроение, 1981. – 214 с.

7. Вакуумно-дуговые многослойные покрытия для повышения рабочего ресурса металлообрабатывающего инструмента / [Поболь И. Л., Селифанов С. О., Станкевич Е. В., Райчик Я.] // Пленки и покрытия – 2011 : труды 10-й

международной конференции (Санкт-Петербург, 31 мая – 3 июня 2011 г. ; под ред. В. Г. Кузнецова. – СПб : Изд-во Политехн. Ун-та, 2011. – С. 302–304.

Поступила в редакцию 18.04.2014

Поболь И.Л., Дениженко А.Г., Станкевич Е.В., Селифанов С.О. Наноструктуровані зносостійкі вакуумно-плазмові покриття на інструменті і деталях машин

Досліджено структуру, склад та фізико-механічні властивості, отриманих методом вакуумно-дугового осадження багатощарових покриттів Ti-TiCO і Ti-TiN-TiNCO-TiCO в залежності від умов осадження. Покриття характеризуються наноструктурою з розмірами зерен 15×50 нм і розвиненим рельєфом поверхні з шорсткістю 50–120 нм. У поверхневому шарі покриттів присутні карбід і оксиди титану. Співвідношення фаз змінюється при зміні величини тиску реакційного газу. Покриття мають твердість 12–20 ГПа, зносостійкість 10^{-6} – 10^{-7} мм³/Н·м, коефіцієнт тертя 0,12–0,58. Покриття, нанесені на інструмент з швидкорізальної сталі і твердих сплавів, підвищують його працездатність в 3 і більше разів. Для зміцнення інструменту і деталей машин найбільш ефективно використовувати багатощарові наноструктурні покриття різного складу і багатofункціонального призначення.

Ключові слова: покриття, вакуумно-дугове осадження, багатощарові наноструктуровані покриття, структура.

Pobol I., Denizhenko A., Stankevich E., Selifanov S. Nanostructured durable vacuum-plasma coatings the tool and machine parts

Structure, composition and physico-mechanical properties of multilayer Ti-TiCO and Ti-TiN-TiNCO-TiCO coatings was investigated depending on deposition parameters. Coatings characterized by the nanostructure with a grain size of 15×50 nm and a developed surface relief with a roughness of 50–120 nm. There are titanium carbide and titanium oxides in the surface layer of the coatings. Phase ratio changes with changing pressure value of the reaction gas. Coatings have a hardness of 12–20 GPa, wear 10^{-6} – 10^{-7} mm³/N·m, friction coefficient 0,12–0,58. Coatings deposited on high-speed steel and carbide-tipped tools improve its efficiency in 3 or more times. For hardening tools and machine parts it is most efficient to use multilayer nanostructured coatings of different composition and multifunctional purposes.

Key words: coating, vacuum-arc deposition, nanostructured multilayer coating structure.