

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Научный руководитель – доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры материалов реакторостроения и физических технологий Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина и ведущий научный сотрудник НФТЦ Береснев Вячеслав Мартынович

Покрытие является эффективным методом повышения производительности и долговечности материалов. Благодаря совершенным механическим свойствам и термической стабильности, защитный слой может поддерживать функциональность инструментов в тяжелых условиях эксплуатации в течение длительного времени. Защитные покрытия призваны обеспечивать на рабочей поверхности изделий высокую твердость, низкий коэффициент трения, хорошую адгезию к подложке, стойкость к окислению и износостойкость. Наиболее часто используемые методы получения защитных покрытий: вакуумно-дуговое осаждение, ионная металлизация, магнетронное распыление.

С 1980-х годов, нитриды переходных металлов широко используются в качестве защитных покрытий для промышленного применения. Среди бинарных систем нитридов, нитрид титана (TiN) является наиболее широко используемым материалом в связи с характерными высокими показателями механических свойств и коррозионной стойкостью. В последнее десятилетие широкое применение получил титано-алюминиевый нитрид ($Ti_{1-x}Al_xN$), применяемый с целью повышения твердости и стойкости лезвийного инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того присутствие алюминия приводит к повышению стойкости материала к окислению в интервале температур от 500 °С до 800 °С, в связи с формированием на поверхности плотного слоя оксида алюминия. К положительным эффектам совершенствования функциональных свойств материалов приводит добавление хрома или циркония с образованием тройной системы. Таким образом, переход от двухэлементных покрытий к более сложным за счет легирования соответствующими элементами нитридов переходных металлов является эффективным способом в значительной степени изменить свойства покрытий.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов стало создание многослойных периодических систем, а также получение четырех и пятиэлементных покрытий, в которых, соответственно было 3 и 4 составляющих переходных металлов и азот, в качестве компонента наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи.

В последние несколько лет получила развитие концепция высокоэнтропийных (или, называемых в ряде работ, просто – многоэлементных) сплавов.

Стабильность структуры и состава, а также высокие эксплуатационные характеристики высокоэнтропийных систем создают весьма

привлекательную возможность формирования на их основе покрытий с целью совершенствования характеристик поверхности или применения их в качестве защитных пленок, препятствующих попаданию вредных примесей в приповерхностные слои изделия (искажение кристаллической решетки твердого раствора замещения связано с наличием разнородных атомов с разными радиусами).

В высокоэнтروпийных сплавах в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Кроме того значительные искажения решетки, вызванные замещением нескольких металлических элементов с различными атомными размерами, приводят к снижению скорости диффузии атомов и усиливает эффект образования и стабилизации твердого раствора, а также способствует (из-за существенных искажений) уменьшению скорости роста кристаллитов, тем самым вызывая образование наноразмерной и даже аморфной структуры. В результате высокой энтропии смешивания таких сплавов, деформации решетки и уменьшения диффузии в высокоэнтропийных сплавах происходит образование твердорастворных фаз с простой ГЦК или ОЦК структурой, а не двойные или тройные интерметаллические соединения. Высокая энтропия многокомпонентных сплавов приводит к особым структурным состояниям, в частности к структурам с равномерно распределенными наноразмерными включениями или к аморфным структурам, и, таким образом, к уникальным функциональным свойствам: высокая твердость даже после отжига при температурах выше 1000 °С, высокая термическая стабильность, гидрофобность, сверхэластичность, повышенная устойчивость к износу, коррозии и окислению, высокая жесткость, прочность и ударная вязкость, а также хорошее сопротивление усталости в высокотемпературной водной среде.

Кроме того, высокие функциональные свойства продемонстрировали и соединения (нитриды, карбиды и оксиды) на их основе по сравнению с используемыми в настоящее время двойными или тройными соединениями.

В период 2010 – 2012 годов Научным физико-технологическим центром МОН и НАН Украины выполнена фундаментальная научно-исследовательская работа «Формирование нанокompозитных систем Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Zr-Si-N из потоков металлической плазмы» - научный руководитель В.М. Береснев, ответственный исполнитель – П.В. Турбин

В работе изучены процессы, происходящие на поверхности твердых тел при формировании наноструктур из потоков металлической плазмы с применением импульсной высокочастотной стимуляции. Осуществлена разработка, изготовление и наладка импульсного высокочастотного генератора мощностью в импульсе 12,5 кВт для осуществления ВЧ стимуляции процесса формирования наноструктурированных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения в экспериментальной установке типа

«Булат». Экспериментальные исследования позволили разработать новую технологическую схему получения покрытий из потоков металлической плазмы с использованием импульсного ВЧ генератора.

При выполнении научно-исследовательской работы получены следующие результаты.

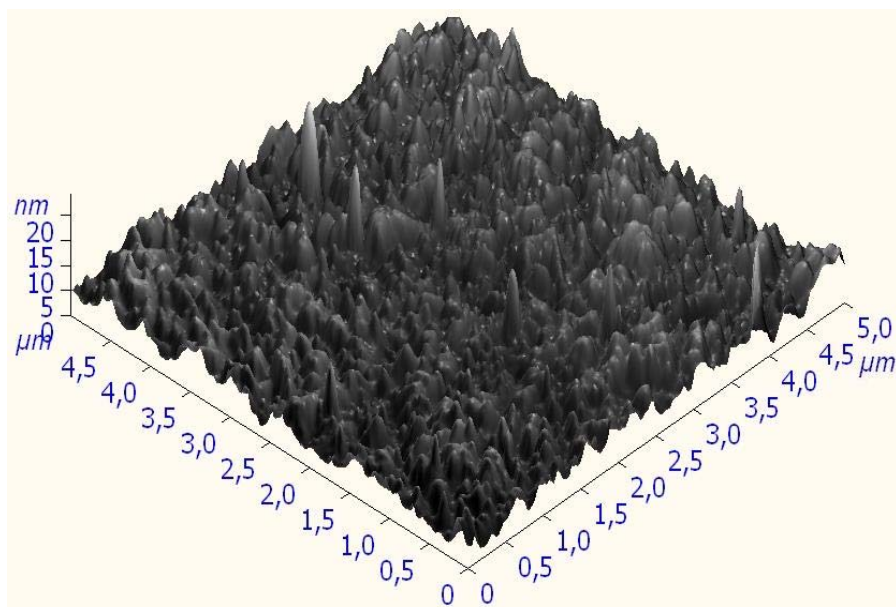
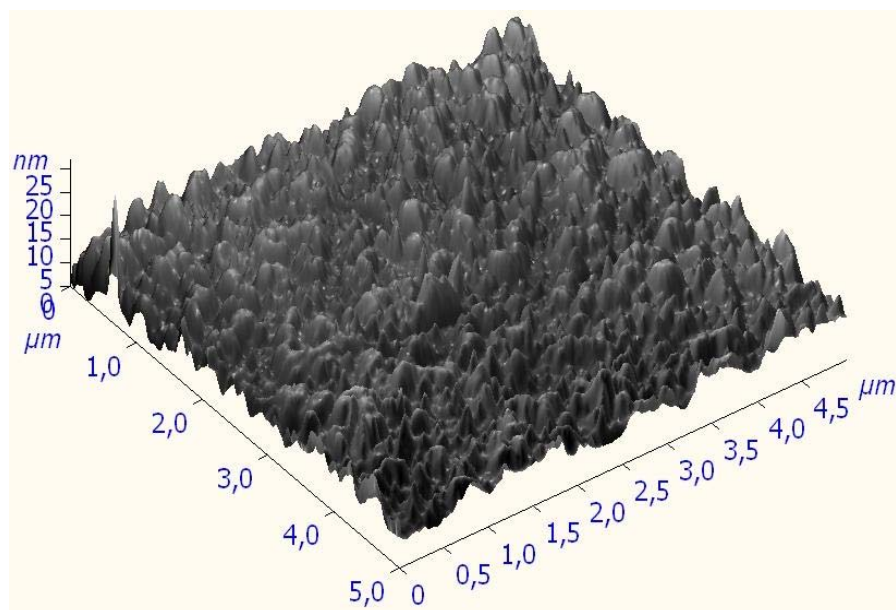
1. Показано, что в покрытиях на основе Zr, Ti, Si и N, полученных в интервале давлений азота от $P = 0,3$ Па до $P = 0,7$ Па и импульсных ВЧ потенциалах смещения ($U = -100$ В и $U = -200$ В), образуются кристаллиты твердого раствора (Zr, Ti)N.
2. Установлено, что при получении покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с импульсной ВЧ стимуляцией наблюдается уменьшение размера кристаллитов покрытия на основе Zr, Ti, Si и N от 60 нм до 15 – 25 нм.
3. Установлено, что сжимающие напряжения, возникающие в покрытиях твердого раствора (Zr, Ti)N стимулируют формирование текстуры в направлении (111). Степень текстурированности повышается с увеличением модуля импульсного потенциала смещения от 100 В до 200 В.
4. Установлено, что при вакуумном отжиге в интервале температур от 570 до 1450 К уменьшается параметр кристаллической решетки твердого раствора (Zr, Ti)N от 0,4552 до 0,4506 нм и снижается модуль величины микро- и макродеформаций от 2,91 % до 1,05 %. Процесс отжига сопровождается ростом вероятности образования деформационных дефектов упаковки.
5. Обнаружено, что при вакуумном отжиге в интервале температур от 570 до 1450 К изменяется фазовый состав покрытия за счет частичного распада твердого раствора и формирования аморфной фазы Si_3N_4 , что вызывает повышение твердости покрытий от 40 ГПа до 48 ГПа и изменение механических свойств.

Практическое значение полученных результатов при выполнении НИР состоит в разработке физических основ управляемого изменения напряженного состояния материала покрытия в процессе его формирования. Это позволило создать новые сверхтвердые материалы и существенно расширить представления о структурных основах создания сверхтвердых нанокompозитных покрытий. Результаты проведенного исследования закономерностей формирования элементного и фазового состава, структуры и напряженного состояния покрытий может служить основой для создания теории формирования и эволюции нанокompозитных покрытий. Практическая ценность работы заключается также в том, что полученные результаты являются научной основой для выбора оптимальных режимов осаждения покрытий с необходимым составом, структурой, напряженным состоянием и свойствами. Результаты исследований используются при выполнении курсовых и дипломных работ бакалавров, специалистов и магистров.

Полученные результаты фундаментальных исследований находят применение в разработке технологий упрочнения и повышения термина стойкости режущего инструмента (получен патент Украины) для точения

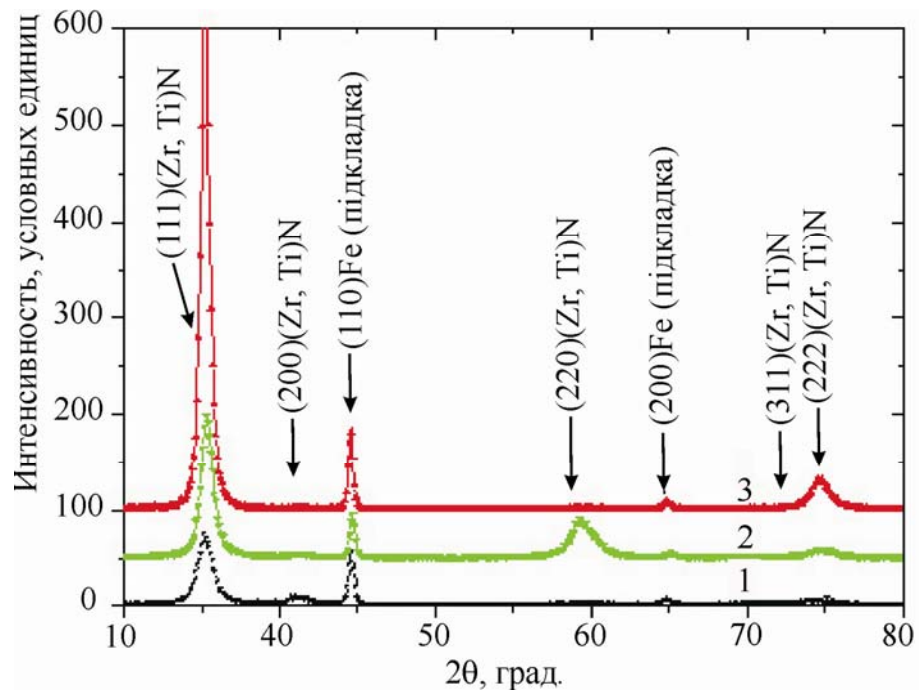
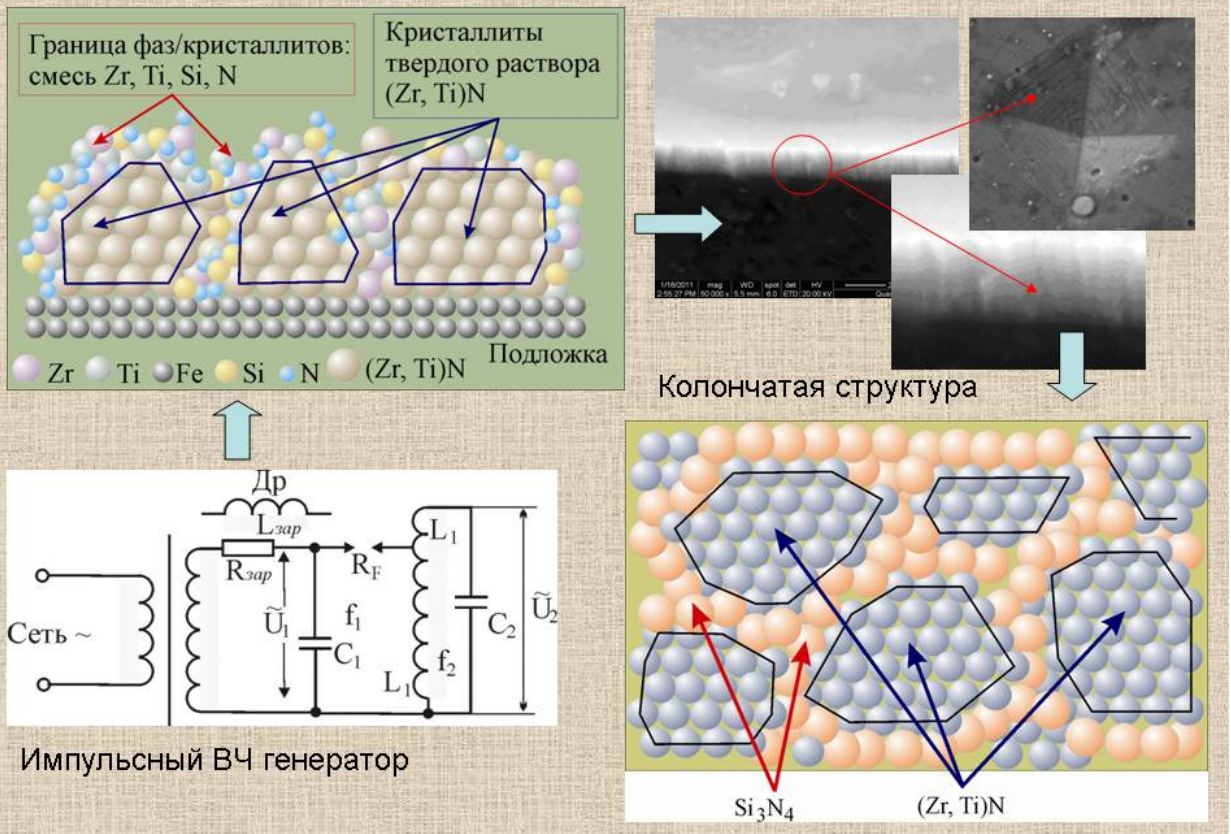
материалов, трудно поддающихся обработке и для улучшения эксплуатационных характеристик пар трения деталей машин.

Разработана технологическая схема получения покрытий из потоков металлической плазмы с применением импульсной высокочастотной стимуляции. Угасающие ВЧ колебания в течение одного импульса создают условия для очистки (бомбардировки) обрабатываемой поверхности, энергетическими ионами в начале импульса, а затем и осаждения их на поверхность при соответствующей в течение импульса величине ниспадающего напряжения. Таким образом, в течение одного импульса автоматически появляются условия для нанесения покрытий, независимо от рабочих характеристик установки (парциального давления рабочего газа, режима работы источника плазмы и т. п.).



Морфология поверхности синтезированных покрытий, изображение получено методом атомно-силовой микроскопии

Феноменологическая модель нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N



Фазовый анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N

Разработаны физико-технологические основы формирования методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ генератора на основе ударного контура новых твердых нанокомпозитных покрытий системы Ti, Hf, Si и N. Изучены их физико-механические и триботехнические характеристики. Показано, что при использовании прямого режима плазменного потока без сепарации формируются нетекстурированные поликристаллические покрытия с достаточно большой относительной интенсивностью пиков. С увеличением модуля ВЧ потенциала смещения от 100 до 200 В при $P = 0,7$ Па элементный состав покрытий изменяется. По данным элементного микроанализа при $U = 100$ В в покрытии Ti-Hf-Si-N содержится Ti – 40 ат. %; Hf – 9 ат. %; Si – 8 ат. %; N – 43 ат. %, а при $U = 200$ В в покрытии Ti-Hf-Si-N содержится Ti – 25 ат. %; Hf – 12,5 ат. %; Si – 12,5 ат. %; N – 50 ат. %.

При сепарации пучка формируются покрытия с разной степенью текстурированности. Структура покрытия состоит из текстурированных и нетекстурированных кристаллитов. Подача на подложку невысокого потенциала (~ 100 В) формирует текстуру с осью [110]. Объемное содержание текстурированных кристаллитов составляет около 40 % от общего числа, а их период решетки по сравнению с нетекстурированными кристаллитами увеличивается. В нетекстурированной фракции кристаллитов средний размер составляет 7 нм, в то время как в текстурированной заметно выше и равен 10 нм.

В случае повышения модуля напряжения на подложке до 200 В формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов до 5 нм и значительно уменьшается фракция текстурированных кристаллитов (менее 20 об. %), причем в этом случае ось текстуры [001]. Повышение модуля ускоряющего напряжения от 100 до 200 В (т.е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к одинаковому значению периода как для текстурированной, так и для нетекстурированной фракций. Однако по своей величине период решетки в этом случае превышает период для нетекстурированной фракции при подаче низкого потенциала на подложку и составляет 0,4337 нм.

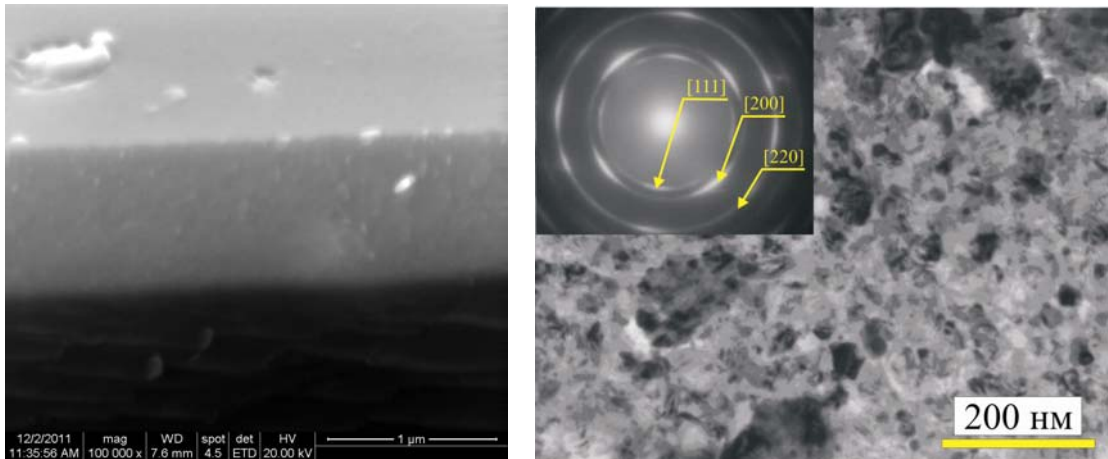
Влияние температуры на морфологию и шероховатость покрытий, полученных в прямом режиме, исследовались в среде аргона. С увеличением температуры отжига начиная с 800 °С структура поверхности становится однородной, снижается степень шероховатости от $R_a = 0,34$ до 0,12.

С помощью РОР-метода определялся состав покрытий по глубине от поверхности до межфазной границы покрытие – подложка. Получено следующую стехиометрию пленок: Ti – 28 ат. %; Hf – 18 ат. %; Si – 9 ат. %; N – 45 ат. %.

Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича позволили установить, что в зависимости от структурно-фазового состава твердость изменяется от $H = 42,7$ ГПа; $E = (390 \pm 17)$ ГПа, до $H = (48,4 \pm 1,4)$ ГПа, модуль упругости $E = (520 \pm 12)$ ГПа.

Трибомеханические испытания в воздушной среде показали, что коэффициент трения равен 0,265. По всей глубине истирания пленки Ti-Hf-Si-N коэффициент трения не изменяется, но резко возрастает при полном истирании пленки.

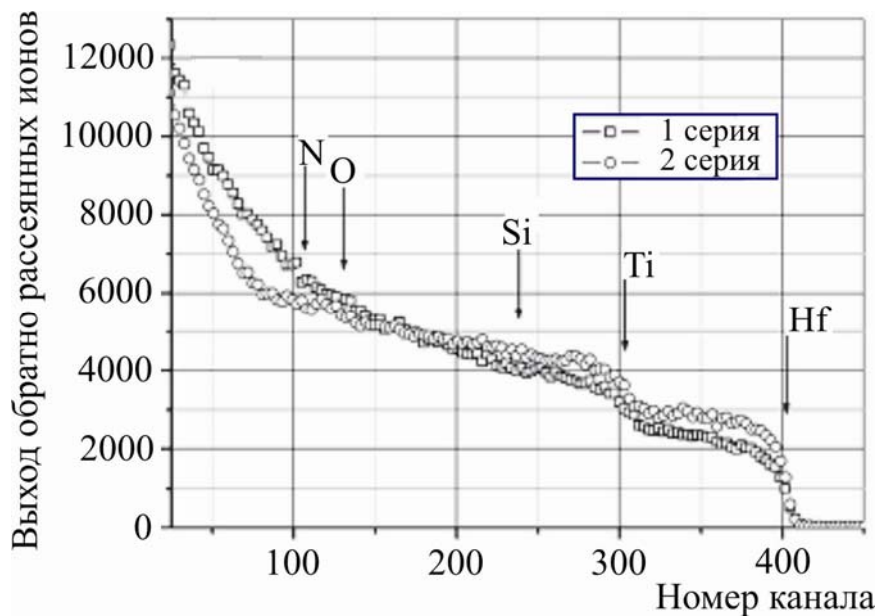
Адгезионная прочность покрытий составляет $L_c = 55,2$ Н. Покрытия при испытаниях истираются, но не отслаиваются.



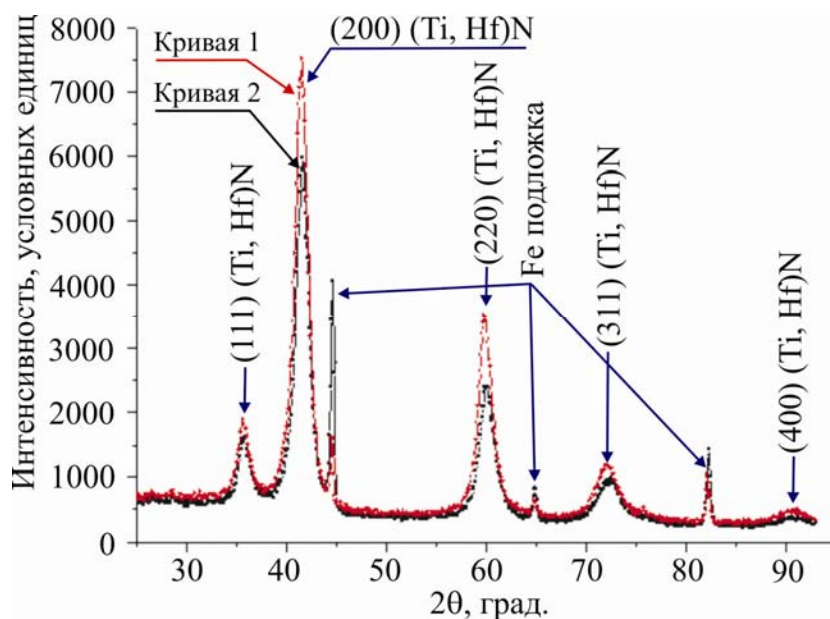
а

б

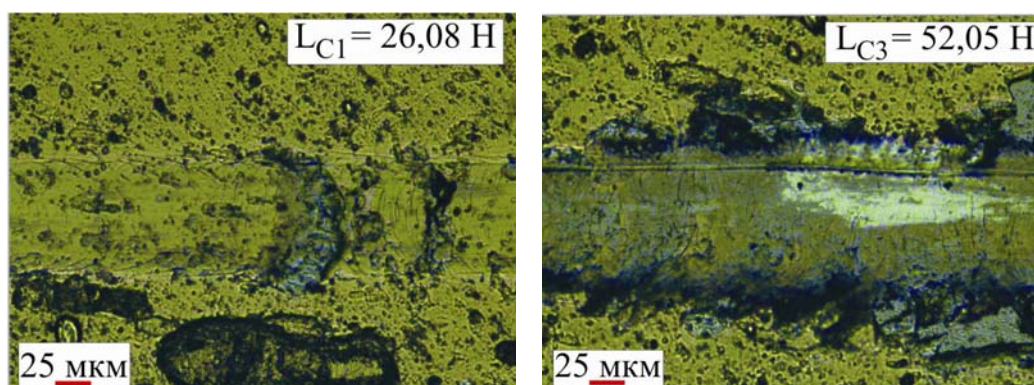
Микрофотография cross-section покрытия Ti-Hf-Si-N, полученная с помощью сканирующего микроскопа Quanta 600 3D (а); темнопольное изображение нанозеренной структуры покрытия Ti-Hf-Si-N (б)



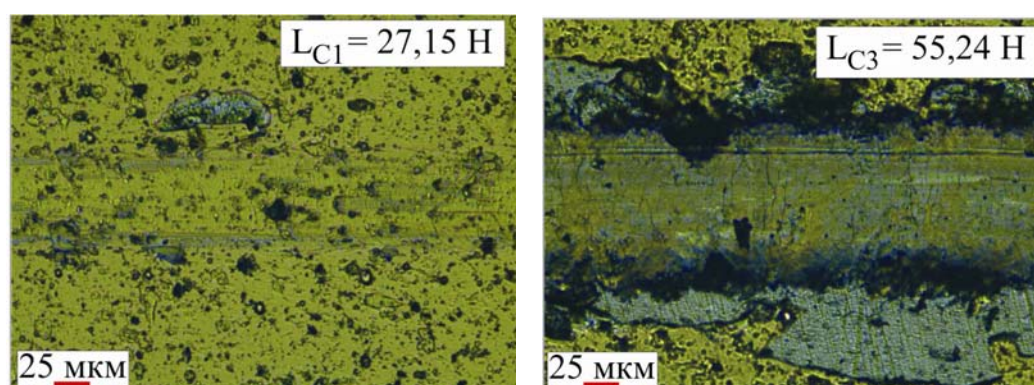
Энергетический спектр обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1,3 МэВ, полученный от образца стали с пленкой Ti-Hf-Si-N:
 потенциал 100 В, $P = 0,7$ Па (кривая 1);
 потенциал 200 В, $P = 0,7$ Па (кривая 2)



Фрагменты рентгенограмм для определения деформации кристаллической решетки кристаллитов в сепарированном покрытии Ti-Hf-Si-N ($P = 0,7$ Па) путем наложения кривых для образцов с потенциалом смещения -100 В (кривая 1), потенциал смещения -200 В (кривая 2)



а



б

Фотоснимки зон разрушения нанокompозитных покрытий в зависимости от нагрузки: покрытия системы Ti-Zr-Si-N (а), покрытия Ti-Hf-Si-N (б)

Изучались функциональные двухслойные покрытия на основе систем TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B и TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B, формируемых путем комбинации плазменно-детонационного, вакуумно-дугового и магнетронного методов осаждения. Использование комбинированной модификации с применением материалов с различными физико-химическими и механическими свойствами выбрано с целью получения поверхности с комплексом запрограммированных характеристик (коррозионная стойкость в агрессивных средах, износостойкость, твердость и т.п.), поскольку отдельные виды обработки (вакуумно-дуговым или магнетронным методом) не всегда приводят к желаемому результату.

Трибологические испытания двухслойных покрытий TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B и TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B показали высокую износостойкость и высокое значение адгезии покрытия с подложкой. Исследование процесса разрушения покрытий свидетельствует, что в зависимости от элементного состава покрытий адгезионная прочность изменяется. В случае покрытий TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B первые трещины возникают при нагрузке 65,19 Н, адгезионное разрушение происходит при нагрузке $F = 137,25$ Н, в случае покрытия TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B трещины появляются при нагрузке 64,49 Н, а разрушение наступает при $F = 118,73$ Н. Удельный объемный износ покрытий TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B при трении всухую по сравнению с покрытиями TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B снижается в 5 раз за счет образования на поверхности дорожек трения пленок, обладающих дисперсно-упрочненной структурой на основе (Al, γ -Al₂O₃) и обеспечивающих низкую изнашивающую способность.

В результате коррозионных испытаний двухслойных покрытий на основе TiCrN и TiAlN было обнаружено, что данные покрытия имеют высокую коррозионную стойкость в 2 % водном растворе NaCl, а также в кислотных (H₂SO₄) и щелочных (NaOH) средах. Повышенная коррозионная стойкость комбинированных покрытий обусловлена формированием плотной микроструктуры и отсутствием в них сквозных дефектов. Это приводит к значительному уменьшению проникновения коррозионной среды как в покрытие, так и к подложке.

Полученная структура рассмотренных в данной работе двухслойных TiCrN/Ni-Cr-Fe-Si-B и TiAlN/Ni-Cr-Fe-Si-B покрытий имеет хорошее качество, о чем свидетельствуют результаты механических испытаний. Показано уменьшение износа при трении цилиндра по поверхности комбинированных покрытий, увеличение коррозионной стойкости защитных покрытий в соленой среде по сравнению с подложкой из нержавеющей стали, а также высокая твердость и адгезия покрытий между собой. Поэтому их можно использовать в качестве защитных покрытий для повышения эксплуатационных характеристик и срока службы деталей.

По результатам исследований получено 4 Патента Украины на изобретение, опубликовано 4 монографии и 3 учебных пособия.

