

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ И ТРИБОАДАПТИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ В ИНДУСТРИИ НАНОСИСТЕМ

Т.А. Лобова, вед. науч. сотр. Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», д-р техн. наук

А.О. Волхонский, инж. Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», канд. техн. наук

И.В. Блинков, проф. Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», д-р техн. наук

В статье рассмотрено современное состояние исследований в области создания функциональных ионно-плазменных покрытий для повышения эксплуатационных свойств изделий, работающих в различных областях техники. Представлена классификация покрытий по их структуре и функциональным характеристикам. Приведены данные о технологиях получения и свойствах PVD-покрытий.

Ключевые слова: PVD-покрытие, триботехника, режущий инструмент, нитрид, халькогенид.

Введение. Модифицирование поверхности конструкционных материалов для повышения их физико-механических и эксплуатационных свойств находит все большее применение в машиностроении, как в России, так и за рубежом, в том числе для упрочнения обрабатываемого инструмента и различных трибосистем. Наиболее эффективным методом направленного улучшения свойств рабочих поверхностей деталей является формирование на этих поверхностях функциональных покрытий различными методами и их вариациями: PVD (Physical vapor deposition), PLD (Physical laser deposition), CVD (Chemical vapor deposition). Наиболее широкое распространение получили ионно-плазменные методы нанесения покрытий mgs-PVD, arc-PVD. Изменяя параметры нанесения, можно регулировать состав, структуру и архитектуру покрытий (однослойных, многослойных и мультислойных). Благодаря этому могут варьироваться их физико-механические, трибологические и функциональные свойства.

В настоящее время PVD-покрытия широко применяются как в России, так и за рубежом для нанесения на режущий и штамповый инструмент, различные трибосистемы.

Однако, несмотря на то, что полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования этих покрытий в различных областях техники, остаются нерешенными технологические проблемы, связанные с качеством получаемых покрытий: плотностью, воспроизведением заданного состава, структурой при определенных параметрах нанесения и др.

Основная часть. Сегодня существуют два главных направления улучшения свойств PVD-покрытий, заключающиеся в совершенствовании аппаратной базы и формировании требуемой структуры и состава покрытий путем варьирования параметров их нанесения.

Одной из разновидностей метода PVD является магнетронно-ионное распыление (mgs-PVD). Его действие основано на распылении материала катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномально тлеющего разряда. Возникающая при этом вторичная эмиссия поддерживает разряд и обуславливает распыление материала мишени-катода.

Магнетронное распыление позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов, обеспечивает высокую скорость нанесения покрытия и хорошую воспроизводимость состава распыляемого материала. В зависимости от состава рабочей атмосферы (доли кислорода, азота, диоксида углерода, сернистых газообразных соединений) можно получать покрытия на основе оксидов, нитридов, карбидов,

сульфидов различных материалов, в том числе и таких, которые невозможно получить методом термического испарения.

Возможности этого метода ограничены низкими значениями энергий конденсирующихся атомов, что обуславливает невысокую адгезионную прочность между покрытием и подложкой [1]. Для устранения этого недостатка требуется применение достаточно сложных и энергозатратных схем ассистирования [2].

Другим широко используемым методом нанесения PVD-покрытий является метод конденсации и ионной бомбардировки (arc-PVD), который основан на испарении материала катода низковольтной электрической дугой в вакууме [3]. Характерной особенностью процесса arc-PVD является высокая степень ионизации потока низкотемпературной плазмы (может достигать 90–95 %). Вследствие того, что подложка и осаждаемый конденсат подвергаются интенсивной бомбардировке ионами испаряемого металла, резко возрастает подвижность атомов на поверхности подложки, происходит дополнительная активация осаждаемого конденсата, формируется прочная адгезионная связь между покрытием и подложкой. Процессы arc-PVD отличаются высокой производительностью, в десятки раз превышающей производительность процессов CVD и mrs-PVD.

Однако для вакуумно-дуговых процессов arc-PVD характерны и недостатки, связанные с генерацией микрокапельной составляющей паро-ионного потока, особенно при испарении материала катодов с низкой температурой плавления (например Al, TiAl-сплавы). Это связано с перегревом материала в катодном пятне [4]. Для устранения этого недостатка необходимо использование сепарирующих устройств различного принципа действия [5].

В последние годы [6, 7] активно развиваются гибридные технологии нанесения покрытий, сочетающие методы mrs-PVD и arc-PVD. Это позволяет формировать многослойные наноструктурные покрытия, слои которых резко отличаются по физико-химическим, механическим свойствам и функциональному назначению. Применение гибридного метода нанесения покрытий позволяет использовать плюсы каждого метода (такие как высокая степень ионизации испаряемого вещества и скорость нанесения покрытий в методе arc-PVD, возможность нанесения покрытий из полупроводниковых мишеней, отсутствие капельной фазы при распылении материалов с низкой температурой плавления в методе mrs-PVD).

В работе [8] показано, что многослойные гибридные PVD-покрытия TiN/CrN обладают комплексом высоких свойств. Так, большая адгезионная прочность обеспечивается за счет того, что в начальный период времени формируется слой TiN методом arc-PVD, что обеспечивает его высокую адгезионную прочность с подложкой. Комбинация чередующихся очень тонких слоев TiN и CrN (14 и 5 нм соответственно) методом arc-PVD и mrs-PVD обеспечивает формирование более однородного по структуре покрытия. В процессе эксплуатации оно разрушается более равномерно без отделения крупных фрагментов. Аналогичные результаты были получены в [7].

Для оптимизации свойств функциональных покрытий, полученных PVD-методами, определяющее значение имеют технологические параметры нанесения, ответственные за процессы структуро- и фазообразования в покрытии, которые в свою очередь определяют свойства покрытия. Такими параметрами являются ток испаряющей дуги, отрицательный потенциал смещения, подаваемый на подложку, давление реакционного газа.

В зависимости от параметров нанесения покрытий, реализованных в каждом методе, можно направленно регулировать состав и структуру покрытий, что и определяет их эксплуатационные характеристики.

Помимо пути модернизации установок для получения покрытий с высокими эксплуатационными свойствами другим путем совершенствования их свойств является направленное изменение состава и структуры за счет рационального легирования и формирования сложного архитектурного строения покрытий.

В зависимости от «архитектурного» строения покрытия можно условно разделить на три группы.

Монослойные – по составу отвечающие индивидуальному соединению (однофазные карбиды, нитриды, карбонитриды и дихалькогениды переходных металлов), а так же многофазные, например, Me_1X-Me_2 , Me_1X-Me_2X с равномерным распределением компонентов по всей толщине покрытия. Такие соединения широко используется для увеличения износостойкости трибосопряжений и режущего инструмента благодаря их физико-механическим и трибологическим свойствам.

По существующей в настоящее время классификации покрытия, предназначенные для снижения трения и износа, подразделяются на твердые и мягкие (твердость выше или ниже 10 ГПа соответственно). К мягким покрытиям относятся полимеры, мягкие металлы и т. д., а также хорошо известные твердые смазки на основе дихалькогенидов переходных металлов и графита. К твердым – карбиды, нитриды, карбонитриды переходных металлов.

Исследования последних лет показали, что модифицирование однофазных металлоидных покрытий металлами (Cr, W, Ni, Mo и др). существенно улучшает их трибологические и физико-механические характеристики. Примером таких покрытий могут быть покрытия в системе Ti-Cr-N. При определенных условиях формирования покрытий Ti-Cr-N из твердого раствора (Ti,Cr)N может происходить выделение самостоятельных фаз бинарных нитридов [9]. Это ограничивает возможность роста структурных элементов покрытия в процессе его формирования, что приводит к измельчению зерен и субзерен внутри них (рис. 1) [10]. Таким образом, введение в состав бинарного нитрида TiN дополнительного компонента хрома является одним из способов создания в покрытиях наноструктуры [11]. Наноструктурированные покрытия в сравнении с микрокристаллическими имеют повышенную износостойкость, сопротивляемость окислению и коррозии в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред, обладают более высоким пределом усталостной прочности и высокой надежностью при функционировании в различных условиях. Так, например, износостойкость покрытий Ti-Cr-N приблизительно в два раза выше TiN.

В настоящее время наиболее широко исследованы и успешно применяются в промышленности покрытия ZrN, CrN, TiN, BN, Mo(W)S₂ и модифицированные TiAlN [12], TiAlCrN [13] и др.

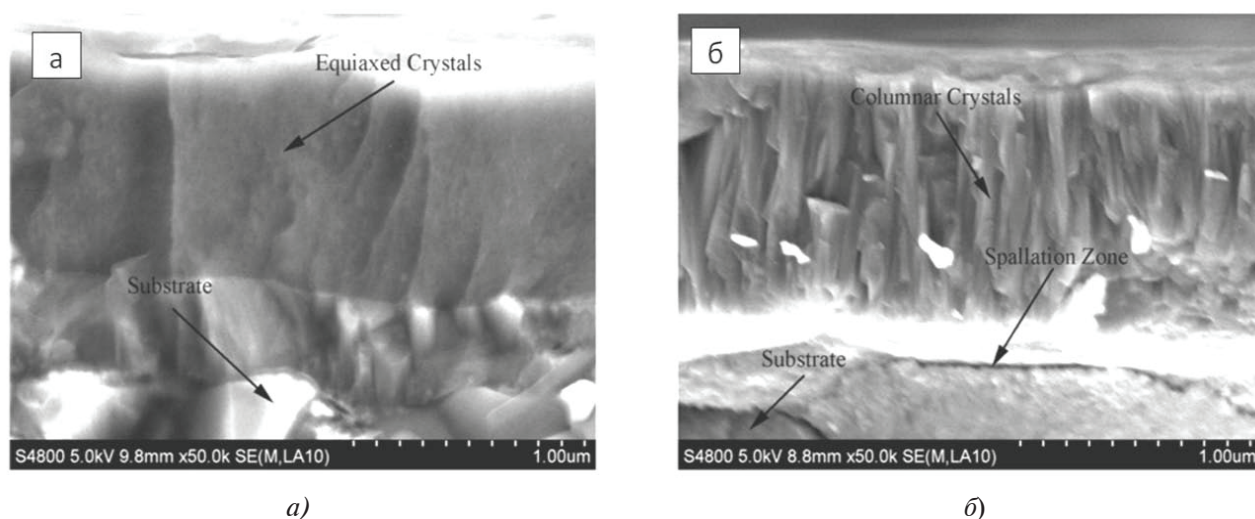


Рис. 1. Равноосная (а) и столбчатая (б) структура покрытий, полученная на растровом электронном микроскопе

Многослойные – представляют собой периодически повторяющиеся структуры слоев двух или более соединений толщиной от одного до десятков микрометров. Преимущества комбинирования нескольких структур и композиций в одном покрытии заключаются в возможности контроля напряжений в них для исключения возникновения и развития трещин, а также управления их функциональными свойствами в зависимости от условий эксплуатации. Применительно к изделиям, работающим в условиях повышенного износа и циклических термомеханических напряжений, многослойные покрытия, в отличие от однослойных, способны удовлетворять ряду зачастую противоречивых требований к поверхностным (высокие твердость, износостойкость, высокие антифрикционные свойства) и объемным (высокие прочность, ударная вязкость) свойствам конструкционных материалов.

Примером архитектуры многослойных покрытий могут быть покрытия для режущего инструмента [14], в состав которых входят:

- адгезионный подслой для обеспечения прочной связи между покрытием и подложкой;

- твердый слой для обеспечения высокой несущей способности и износостойкости;

- верхний слой для обеспечения необходимых трибологических характеристик.

Мультислойные – представляют собой комбинацию наноразмерных слоев соединений тугоплавких металлов. Такая структура покрытий позволяет сочетать в них высокую твердость и вязкость (рис. 2). Как видно из рисунка, работа пластической деформации (W_p), по величине которой можно проводить оценку вязкости разрушения в методе наноиндентирования, для покрытий TiN/CrN имеет значения, близкие покрытиям CrN, но существенно превосходит их в твердости [15].

Высокие значения твердости и стойкости к пластической деформации определяют повышенную прочность адгезии этих покрытий с различными подложками по сравнению с покрытиями, где многослойная наноструктура отсутствует.

Изменяя параметры нанесения таких покрытий, можно регулировать состав, размер зерен, морфологию, а также толщину и количество отдельных слоев. Формирование кристаллитов с заданным размером в наномасштабе путем создания мультислойной структуры достаточно легко контролировать и прогнозировать в отличие от случая формирования наноструктуры в однослойных покрытиях. Благодаря этому они могут быть легко адаптированы для получения оптимальных физико-механических свойств в соответствии с их функциональным назначением.

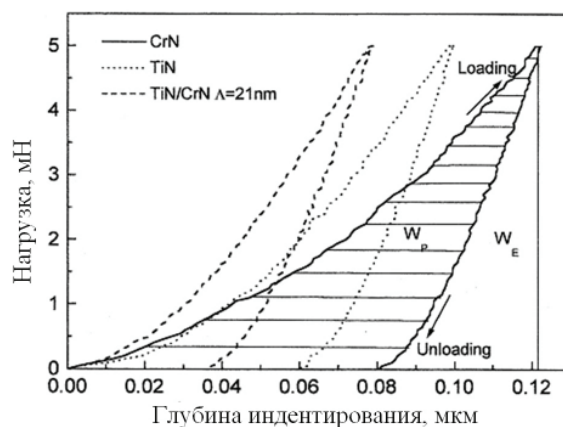


Рис. 2. Кривая нагружения/разгружения, полученная в методе наноиндентирования

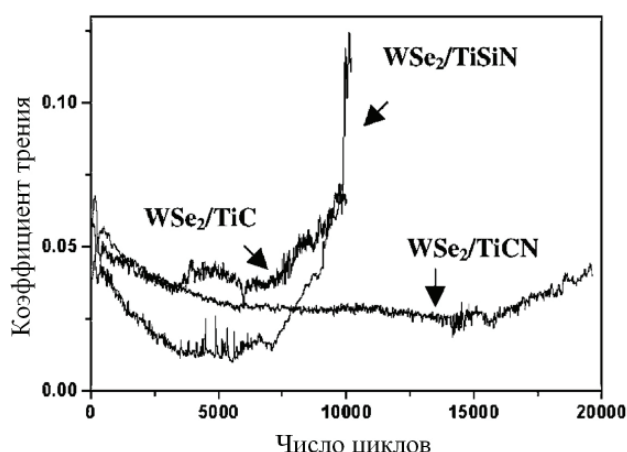


Рис. 3. Изменение коэффициента трения в ходе трибологических испытаний [17]

В последнее время активно исследуется возможность применения мультислойных покрытий, состоящих из нанослоев TiN, CrN, TiAlN, TiAlCrN, для улучшения эксплуатационных свойств режущего инструмента. Кроме того, в работе [16] показано, что такие покрытия могут быть универсальными, т. е. успешно применяться на режущем инструменте, работающем в условиях как прерывистого, так и непрерывного резания.

Мультислойные покрытия, состоящие из мягких наноразмерных слоев Mo(W)S₂, Mo(W)Se₂ в сочетании с твердыми слоями из нитридов и карбонитридов тугоплавких металлов, находят широкое применение в различных трибосистемах [17, 18]. Это связано с тем, что такие покрытия обладают чрезвычайно низкими значениями коэффициента трения (рис. 3), при этом сохраняя удовлетворительный уровень физико-механических свойств.

Заключение. Интенсивное развитие физики плазмы, вакуумной и лазерной техники как в России, так и за рубежом существенно расширило технологии модифицирования и нанесения покрытий с заданными трибологическими и физико-механическими свойствами, которые используются в узлах трения, на режущем инструменте и других изделиях.

Разработка нового поколения покрытий многоцелевого назначения наиболее эффективно может быть реализована при использовании концепции создания многослойных наноразмерных структур с чередующимися композиционными слоями различного функционального назначения, формируемыми на рабочих поверхностях изделий.

Список литературы

1. Данилин Б.С., Неволин В.К., Сырчин В.К. Исследование магнетронных систем ионного распыления материалов // Электронная техника. Сер. «Микроэлектроника». 1977. Вып. 3(69).
2. Pulsed-plasma assisted magnetron methods of depositing TiN coatings / J. Walkowicz, K. Miernik, A. Zykov, S. Dudin, V. Farenik // Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 125.
3. Саблев Л.П., Долотов Ю.И., Ступак Р.И. и др. Электродуговой испаритель с магнитным ограничением катодного пятна // Приборы и техника экспериментов. 1976. № 4.
4. The architecture and performance of compositionally gradient and multilayer PVD coating / Vetter J., Burgmer W., Dederichs H., Perry A. // Material Science Forum. 1994. Vol. 163–165.
5. Review of the filtered arc process and materials deposition / Martin P.J., Bendavid A. // Thin Solid Film. 2001. Vol. 394.
6. Properties of nano-multilayered hard coatings deposited by a new hybrid coating process: Combined cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering / Kenji Yamamoto, Susumu Kujime, Kazuki Takahara // Surface and coating technology. 2005. Vol. 200.

7. **Блинов И.В., Аникин В.Н., Соболев Н.А. и др.** Разработка «гибридного» процесса получения износостойких покрытий на основе ионно-плазменного дугового и магнетронного распыления // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 4.
8. **Nordin M., Larsson M.** Deposition and characterization of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide // Surface and coatings technology. 1999. Vol. 116–119.
9. **Tribological** adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions / G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, A.I. Kovalev, G.K. Dosbaeva // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 200.
10. **Effect** of interlayers on the structure and properties of TiAlN based coatings on WC-Co cemented carbide substrate / Hao Dua, Haibo Zhaob, Ji Xionga, Guang Xiana // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012.
11. **Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J.** Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // Физика твердого тела, 2003. Т. 45. № 6.
12. **Ion-plasma** Ti-Al-N Coatings on a Cutting Hard-Alloy Tool Operating under constant and Alternating-Sign loads / V.N. Anikin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, N.A. Sobolev, S.G. Tsareva // Russian Journal of Non_Ferrous Metals. 2009. Vol. 50.
13. **Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Anikin V.N., Konukhov Yu.V.** Nanostructured wear-resistant coatings based on multicomponent nitrides and produced by vacuum-arc ion-plasma deposition // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2012. Vol. 48.
14. **Верещака А.С.** Работоспособность инструмента с износостойким покрытием. М.: Машиностроение, 1993.
15. **Hardness** anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers / Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-Hyo Soe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi // Wear. 1999. Vol. 236.
16. **Volkhonskii A.O., Blinkov I.V.** Influence of deposition parameters of the Ti–Al–N/Zr–Nb–N–Cr–N multilayered nanostructured coating obtained by the arc-PVD method on their physico-mechanical, tribological, and operational properties // Russian Journal of Non_Ferrous Metals. 2012. Vol. 53.
17. **Structure** and tribological properties of WSe_x, WSe_x/TiN, WSe_x/TiCN and WSe_x/TiSiN coatings / D.V. Shtansky, T.A. Lobova, V.Yu. Fominski, S.A. Kulinich, I.V. Lyasotsky, M.I. Petrzhih, E.A. Levashov, J.J. Moore // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 183.
18. **Structure** and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets / D.V. Shtansky, A.N. Sheveyko, D.I. Sorokin, L.C. Lev, B.N. Mavrin, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202.