

УДК 621.793 + 669.295

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-Al-N, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ПОТОКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

**В.М. Береснев, В.Т. Толок, В.И. Гриценко, А.Г. Чунадра,
 А.И. Федоренко¹, И.А. Савченко²**

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

¹Харьковский институт социального прогресса

²ОАО "ТУРБОАТОМ"

Поступила в редакцию 26 января 2004 г.

Методом вакуумного осаждения из двух независимых регулируемых испарителей получены покрытия Ti-Al-N. Изменяя соотношения между составляющими потоками, можно менять фазовый состав покрытий. Исследовано влияние содержания алюминия в покрытии Ti-Al-N на износостойкость твердосплавных режущих пластин при обработке легированных сталей. Показано, что покрытия Ti-Al-N с содержанием алюминия от 10 до 20% (мас.) обеспечивают повышение стойкости режущих пластин по сравнению с исходными в 3,8 раза в исследованной области режимов обработки. Полученные покрытия обладают высокой термостойкостью по сравнению с покрытиями TiN.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вакуумно-дуговой метод, покрытия Ti-Al-N, термостойкость.

Одним из перспективных путей повышения эксплуатационных характеристик работы изделий является нанесение на рабочие поверхности покрытий, обладающих рядом существенных физико-механических свойств. Широкое применение для повышения износостойкости режущих инструментов нашли покрытия из простых химических соединений, главным образом на основе нитрида титана. Стойкость инструмента с покрытием из нитрида титана конструкционных сталей увеличивается от 2 до 5 раз [1]. Однако к основным недостаткам покрытий на основе TiN следует отнести низкую термостойкость – температура окисления составляет 400...500 °C, что делает их малоэффективными при обработке легированных сталей, когда температура в зоне резания достигает 700...900 °C. Поэтому необходимо выбрать такой состав покрытий, а также технологию их получения, которые в комплексе с основным материалом (подложкой) обеспечили бы высокую износостойкость, жаростойкость, а также надежность их в работе.

Среди известных методов нанесения покрытий наибольшее распространение получил метод вакуумно-дугового осаждения [2]. Вакуумно-дуговая технология позволяет получать покрытия из различных материалов, а также создавать новые композиционные материалы за счет их легирования другими элементами [3, 4]. Существуют 2 метода получения многокомпонентных покрытий: во-первых, нанесение покрытий из сплавов, во-вторых – одновременное распыление двух или нескольких материалов.

Исследования формирования многокомпонентных электродуговых вакуумных покрытий из сплавов [5] показывает, что при осаждении имеет место несоответствие катода и покрытия, поэтому большой интерес представляет легирование покрытий различными элементами путем одновременного распыления нескольких материалов. Приведенные в работе [6] результаты исследований показали, что в зависимости от количества легирующих элементов в покрытии существенно изменяются физико-механические свойства, а значит и служебные характеристики работы изделий с покрытиями.

Приведенные выше соображения положены в основу настоящей работы, в которой экспериментально получены покрытия Ti-Al-N, осаждаемые из потоков металлической плазмы вакуумной дуги при одновременном распылении в среде азота двух материалов: титана и алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методом вакуумно-дугового осаждения из двух независимо регулируемых испарителей на установке “Булат” были получены покрытия Ti-Al-N. В качестве испаряемых материалов (катодов) применялся титан марки ВТ-1-00 и алюминий вакуумного переплава чистотой 99,999; реакционным газом являлся азот чистотой 99,98. Ионная очистка поверхности образцов проводилась титаном при $U = 1,5 \text{ kV}$, $t = 3 \text{ мин}$. Покрытия осаждались на образцы из стали Р6М5 (HRC = 62), размером 10x10x10 мм при таких параметрах: парциальное давление азота $p = 0,1 \text{ Па}$, ток дуги титана $I = 90 \text{ A}$, ток дуги алюминия $I = 90 \text{ A}$, потенциал смещения $U = 100 \text{ V}$. Толщина покрытий составляла 10 мкм. Микроструктурные исследования проводились на световом и растровом микроскопах. Структурные исследования поверхностных слоев образцов проводились на серийном электронографе ЭГ-100 М при ускоряющем напряжении 100 кВ. Фазовый рентгеновский анализ проводился на установке Дрон-3 в излучении СиКа с графитовым монохроматором. Определение алюминия в покрытиях осуществлялось на рентгеновском микроанализаторе МАР-2 с абсолютной погрешностью 0,1% (мас.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Известно [7], что на формирование структуры и фазового состава покрытий существенное влияние оказывают технологические параметры осаждения – эрозия катода (ток дуги), давление реакционного газа, а также потенциал смещения (энергия ионов) на подложке.

Основными продуктами эрозии катодов вакуумной дуги являются ионы и капли. Параметры капельной составляющей в процессе эрозии катода стационарной вакуумной дуги изменяются при наличии в объеме разрядного промежутка химически активных газов.

Так как процесс формирования структуры покрытий происходит в неравновесных условиях, то стабильность физико-механических свойств невелика. Высокий уровень остаточных макронапряжений ($\sigma_\phi = 5000 \text{ MPa}$) [8] свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры, что и является причиной изменения свойств покрытий во времени. За счет процессов распада пересыщенных твердых растворов и релаксации макронапряжений микротвердость покрытий с течением времени падает [9]. Введение легирующих элементов приводит к стабилизации свойств – фазовый состав и микротвердость не изменяются, и такие материалы обладают высокой термостойкостью.

В качестве основных технологических параметров осаждения были выбраны оптимальные условия осаждения нитрида титана, так как он наиболее устойчив к изменению параметров процесса нанесения [10]. В качестве легирующего материала нами был выбран алюминий.

Путем изменения технологических параметров осаждения регулировалась скорость поступления Al на подложку. Скорость поступления Al регулировалась специальным технологическим устройством, которое обеспечивало, с одной стороны, оптимальные условия для прохождения ионов на выходе системы, с другой – очистку плазмы от макрочастиц испаряемого материала. На рис.1 а, б приведены фотографии микроструктуры поверхности покрытий Ti-Al-N.

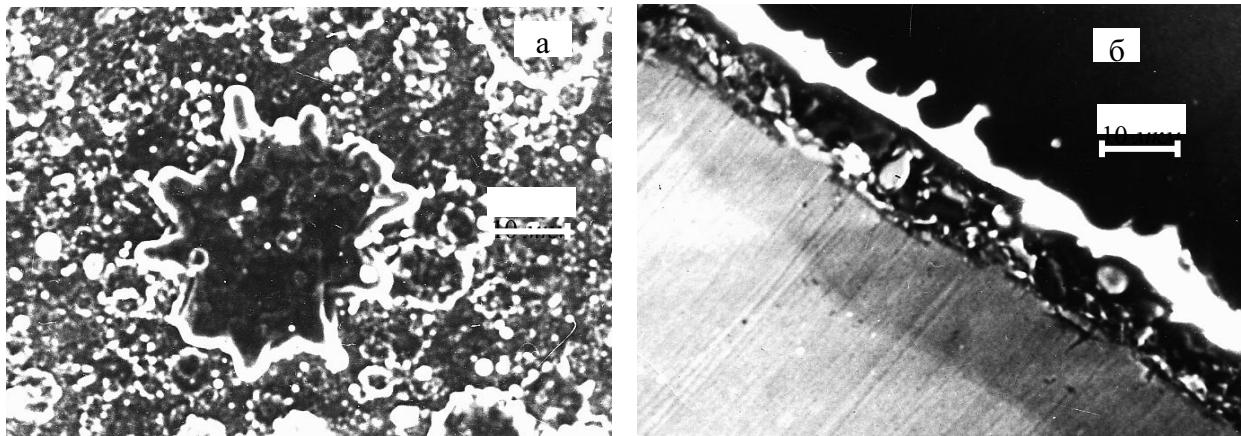


Рис.1. Микроструктура поверхности покрытий Ti-Al-N.

$v_{Ti} = 0,5 \text{ мкм/мин}$, $v_{Al} = 0,7 \text{ мкм/мин}$, $p = 0,1 \text{ Па}$, $U_{CM} = 100 \text{ В}$.

а) общий вид поверхности покрытия, б) поперечный шлиф.

Как видно из рисунка, на поверхности покрытий находится большое количество капель алюминия. Сопоставление формы капель, имеющихся на поверхности покрытий и наблюдаемых на фотографиях шлифов, свидетельствуют о том, что капли, попавшие на поверхность, растекаются на ней. Покрытия при этом пористые за счет преобладания капельного механизма роста покрытий, и это подтверждается анализом фотографии, приведенной на рис.1 б, снятой с поперечного шлифа.

Одним из путей устранения пористости, вызванной капельной составляющей, является обеспечение эрозии катода без капельной фазы. На рис.2 а, б приведены фотографии микроструктуры поверхности и поперечного шлифа покрытий Ti-Al-N, полученных при значительно меньшей скорости осаждения Al. Из анализа этих фотографий можно сделать заключение, что в этом случае покрытия более плотные, количество капель Al не более 10%.

Однако пористость нельзя рассматривать как негативный фактор. Наличие пор имеет существенное значение для термобарьерных покрытий, при этом снижается теплопроводность. Пористость также обеспечивает гидрофильность покрытий (задержку смазки), что позволяет использовать ее в качестве антифрикционного покрытия [11]. Исследование плотности сквозных пор электрохимическим методом [12]

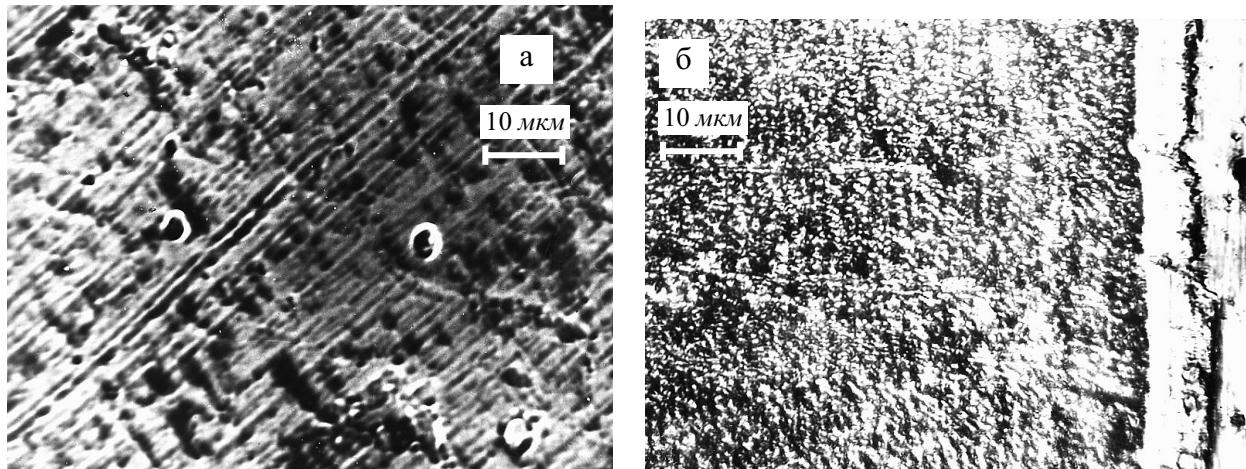


Рис.2. Микроструктура поверхности покрытий Ti-Al-N.
 $v_{Ti} = 0,5 \text{ мкм/мин}$, $v_{Al} = 0,1 \text{ мкм/мин}$, $p = 0,1 \text{ Па}$, $U_{cm} = 100 \text{ В}$.
 а) общий вид поверхности покрытия, б) поперечный шлиф.

покрытий Ti-Al-N показывает, что при $v_{Al} = 0,7 \text{ мкм/мин}$ ($p = 0,1 \text{ Па}$, $U_{cm} = 100 \text{ В}$) $n = 40 \text{ см}^{-2}$, а при $v_{Al} = 0,1 \text{ мкм/мин}$ ($p = 0,1 \text{ Па}$, $U_{cm} = 100 \text{ В}$) $n = 5\dots8 \text{ см}^{-2}$. Полученный результат свидетельствует, что с уменьшением скорости поступления алюминия на подложку плотность сквозных пор уменьшается, так как происходит очистка плазменного потока алюминия от макрочастиц.

Расчет электронограмм покрытий Ti-Al-N показал, что полученная фаза имеет ГЦК-решетку, типичную для нитрида титана. Параметр решетки изменяется от 0,416 до 0,413 нм в зависимости от содержания алюминия. Фазовый анализ полученных покрытий показывает, что все они состоят главным образом из твердого раствора алюминия в нитриде титана, о чем свидетельствует, во-первых, отсутствие других линий, соответствующих другим фазам, во-вторых, уменьшение периода решетки TiN по сравнению с покрытием, в котором алюминия нет.

Как было нами ранее установлено [10], в легированных покрытиях Ti-Al-N зависимость сил трения от концентрация алюминия до 10% и выше 20% (мас.) соответствует большей адгезионной активности покрытий по сравнению с нелегированным TiN. Наличие Al от 10 % до 20 % (мас.) уменьшает адгезионную активность, при этом обеспечиваются высокие физико-механические свойства (микротвердость при нагрузке 0,5 Н достигает 38 ГПа).

Большой интерес представляет изучение сопротивляемости окислению покрытий Ti-Al-N, что в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками могут быть использованы в качестве

покрытий для режущих инструментов, работающих при высоких скоростях (температурах). Окисляемость образцов с покрытиями Ti-Al-N изучали при нагреве в воздушной среде при температурах 300...1200 °C в течение 2...4 часов. Образцы нагревали в печи (погрешность при измерении температуры $\pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$), затем их взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Состояние поверхности образцов до и после окисления изучали на растровом электронном микроскопе. На рис.3 приведены результаты исследования окалиностойкости системы Ti-Al-N (толщина покрытий 10 мкм) в зависимости от концентрации алюминия.

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов установлено, что на поверхности покрытий Ti-Al-N происходит селективное окисление алюминия с образованием защитного слоя, состоящего из Al_2O_3 , переходящего в смешанную оксинитридную фазу. Процесс окисления покрытий является реакцией, контролируемой

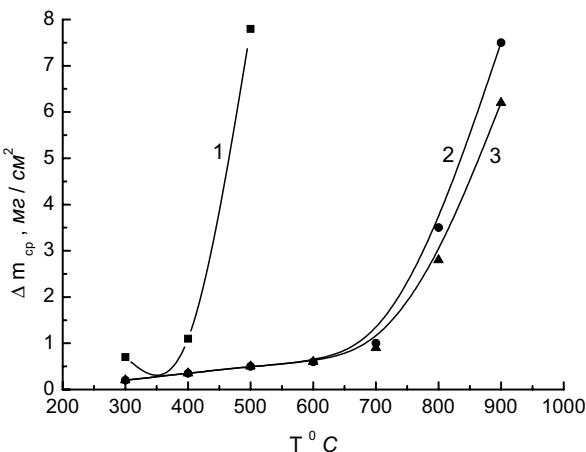


Рис.3. Влияние температуры на окисляемость покрытий Ti-Al-N в зависимости от концентрации алюминия.
 1 – TiN, 2 – Al 10% (мас.), 3 – Al 20% (мас.).

диффузионными процессами. В процессе окисления происходит диффузия алюминия к поверхности, изменения концентрации титана при этом не происходит. Полученный результат свидетельствует о том, что за счет введения алюминия в покрытие нитрида титана удается регулировать высокотемпературную стабильность системы. Оксид алюминия стабильнее оксида титана (свободная энергия Гиббса при $T = 500^{\circ}\text{C}$ для $\text{Al}_2\text{O}_3 \Delta G = 954 \text{ кДж}\cdot\text{мол}$, для $\text{TiO}_2, \Delta G = 765 \text{ кДж}\cdot\text{мол}$) [13], этим и можно объяснить, что термостойкость покрытий на основе нитрида титана, легированного алюминием, выше термостойкости покрытий на основе нитрида титана.

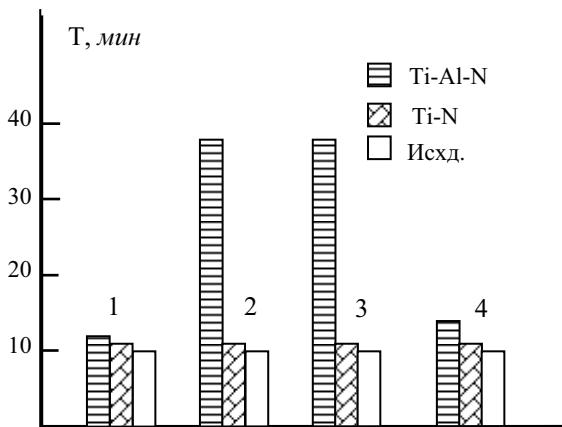


Рис.4. Зависимость периода стойкости от концентрации алюминия в покрытии Ti-Al-N ($V = 196 \text{ м/мин}$, $S = 0,5 \text{ мм/об.}$, $t = 0,2 \text{ мм}$) при точении стали 38ХН3МФА твердосплавными пластинами ВК6.
1 – Al 5% мас., 2 – Al 12% мас., 3 – Al 20% мас.,
4 – Al ≈39% мас.

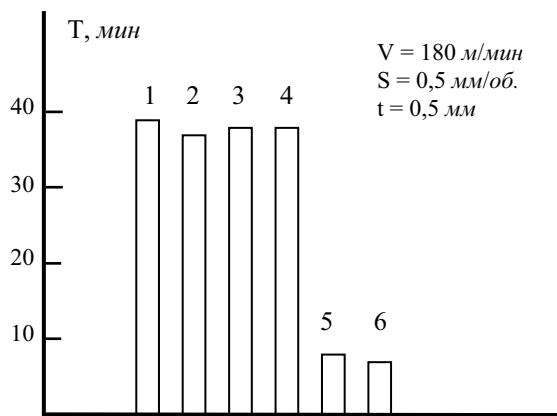


Рис.5. Зависимость периода стойкости при фиксированных значениях скорости резания, подачи и глубины резания при точении стали 1Х18Н10Т пластинами ВК6 с композиционными покрытиями.
1 – Ti-Al-N (Al 15% мас.), 2 – Ti-Mo-N, 3 – Ti-Nb-N,
4 – Ti-Zr-N, 5 – Ti-N, 6 – Исходный.

Испытания режущих пластин (ВК 6) с содержанием алюминия в покрытии от 10% до 20% (мас.) при обработке легированных материалов (рис.4, 5) показали высокую работоспособность при высоких скоростях (температурах) по сравнению с покрытиями Ti–Mo–N, Ti–Zr–N, Ti–Nb–N [14]. Критерием стойкости служил износ по задней поверхности.

Таким образом, можно считать, что покрытия системы Ti–Al–N, образуют энергетически устойчивые структуры за счет легирования, которое обеспечило сопротивление как к механическим нагрузкам, так и к высокотемпературному окислению.

ВЫВОДЫ

- Методом вакуумно-дугового осаждения из двух независимых источников (титана и алюминия) в среде реакционного газа получены покрытия Ti–Al–N. Регулируя соотношение между составляющими потоками, можно менять фазовый состав покрытий.
- Полученные покрытия Ti–Al–N, по сравнению с TiN, обладают более высокой термостойкостью при содержании алюминия в покрытии от 10% до 20% (мас.).
- Целенаправленное легирование улучшает эксплуатационные характеристики покрытий, что позволяет использовать их в качестве износостойких материалов (покрытий), нанесенных на рабочие поверхности режущих инструментов при обработке легированных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борушко М.С., Крюков В.К., Береснев В.М и др. Влияние покрытий на механизм резания и стойкость инструментов // Док. АН УССР, Сер А. – 1980. – №4. – С. 89-92.
- Толок В.Т., Падалка В.Г. Разработка и внедрение новых методов вакуумно-плазменной технологии высоких энергий // Вестник АН УССР. – 1979. – №4. – С. 40-50.
- Мрочек Ж.А., Эйзнер Б.А., Марков Г.В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. Минск: Навука і Тэхніка– 1991.– 96 с.
- Белаш Н.Н., Таран В.С., Татаринов В.Р. Исследование влияния предварительной обработки и состава композиционных покрытий на стойкость твердосплавных режущих пластин // Физическая инженерия поверхности. – 2003. - Т.1. – №2. – С. 184-187.
- Бельй А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991, с. 126-144.

6. Beresnev V.M. Ion-plasma multicomponent films layers // International Conf. Modification of Properties of Surface Layers of Non-semiconducting Materials Using Particle Beams MPSL– 1993– Sumy– Ukraine– P 43.
7. Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент // Под ред. Внукова Ю.Н и др.– Киев: Техника, 1992. – 187 с.
8. Береснев В.М., Перлов Д.А., Федоренко А.И. Экологически безопасные вакуумно-плазменные оборудование и технологии нанесения покрытий, Харьков: ХИСПИ – 2003.– 292 с.
9. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (Способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ. – 1979. - Т.24. - №4. - С. 515-525.
10. Береснев В.М., Борушко М.С., Любченко А.П. и др. Плазменная конденсация нитрида титана на сталь Р18 и твердый сплав // Электронная обработка материалов.– 1979. – №3. – С. 30-33.
11. В.М. Береснев, А.И. Федоренко, В.И. Гриценко, Д.Л. Перлов. Исследование фрикционных свойств композиционных покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом. Физическая инженерия поверхности.– 2003. – №2. – С. 180-183.
12. Аршавский В.И., Наумович А.И., Селимов Н.А. и др. Коррозионные характеристики вакуумных титановых покрытий, осаждаемых из эрозионной плазмы // Защита металлов. – 1989. – Т. 25. – №6. – С. 920-923.
13. Войтович Р.Ф., Пугач Э.В. Окисление тугоплавких соединений (Справочник) – Киев: Наукова думка, 1968. – 218 с.
14. Береснев В.М., Черняк А.А., Рябов В.В. Эффективность использования покрытий при точении трудно обрабатываемых материалов // Судовое машиностроение.– 1989. – №17. – С. 44-48.

**RECEIVING AND EXAMINATION OF COATS ON A BASIS
TI-AL-N PRECIPITABLE FROM STREAMS OF VACUUM ARC METAL PLASMA**

V.M. Beresnev, V.T. Tolok, V.I. Gritsenko, A.G. Chunadra,

A.I. Fedorenko¹, I.A. Savchenko²

Kharkov National University by V.N. Karazin

¹*Kharkov Institute of social advance*

²*OAO “TURBOATOM”*

Coats Ti-Al-N from two independent adjustable evaporators by the method of a vacuum deposition was obtained. Changing relations between components of streams, it is possible to change a phase composition of coats. The influence of the content of aluminum in a coat Ti-Al-N on wear hardness hard alloyed of cutting plates is explored at handling doped steels. Is shown, that coats Ti-Al-N with the content of aluminum from 10 up to 20 % (mass) ensures pinch of stability of cutting plates in comparison with initial in 3,8 times in explored field of handling modes. The obtained coats have high thermo stability in comparison with coats TiN.

KEY WORDS: a vacuum-arc method, Ti-Al-N coats, thermostability.