

УДК621.22:538.975

Е.В. Овчинников, канд. техн. наук, доц., **Н.М. Чекан**, канд. физ.-мат. наук
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь
Тел./Факс: +375 (152) 484421; E-mail: ovchin_1967@mail.ru

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Исследовано влияние технологических параметров формирования покрытий на функциональные характеристики. Установлено, что покрытие представляет собой двухфазную систему. Количество второй фазы в матрице покрытия зависит от условий формирования покрытия и с увеличением давления в объеме рабочей камеры происходит уменьшение процентного содержания включений в покрытии. Покрытия TiAlN могут успешно применяться в металлообработке при высоких скоростях обработки металлов. Перспективным направлением является применение многослойных покрытий для формирования гетероструктур.

Ключевые слова: покрытие, алюминий, титан, нитриды, структура, свойства, плазма.

Введение. Повышение эксплуатационных характеристик металлообрабатывающего инструмента достигается путем формирования на его рабочих поверхностях, так называемых твердых и сверхтвердых антифрикционных, антиадгезионных покрытий. Примерно до 30 % металлообрабатывающего инструмента эксплуатируется при повышенных температурах без подвода внешней смазки. Однако и смазочно-охлаждающие жидкости в большинстве случаев не в состоянии отвести мгновенно тело от локальных источников, возникающих на поверхности металлообрабатывающего инструмента при эксплуатации. Таким образом повышенная термостойкость является, также одним из определяющих факторов, отвечающих за работоспособность металлообрабатывающего инструмента [1].

Широко применяются плазмохимические покрытия на базе нитрида титана, карбида титана, карбонитрида титана, нитрида циркония и т.д. Однако температурный диапазон эксплуатации данных покрытий не превышает 973 К. Увеличение температуры приводит к протеканию термоокислительных процессов, сопровождающихся образованием новых структурных составляющих с низкими антифрикционными и адгезионными характеристиками. В настоящее время ведутся исследования по получению покрытий на базе интерметаллических соединений AlTiN, которые обладают высокой температурной и способны эксплуатироваться до температур, превышающих 1073 К. Согласно имеющимся в литературе данным и проведенным исследованиям данные покрытия обладают высокой твердостью порядка до 40 ГПа. Согласно данным, изложенным в работах [2-3, 4], свойства и структура соединений на базе AlTiN существенно зависят от условий формирования и химического состава.

Исследование химического состава покрытий методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) показало, что изменение соотношения токов разряда магнетронов может изменять его в значительной мере (таблица). При этом концентрация азота в покрытии остаётся на постоянном уровне (55 ± 1) % ат. Прохождение всего диапазона вариации токов разряда магнетронов приводит к уменьшению концентрации титана в покрытии в ~ 3 раза, и к увеличению алюминия – в ~ 10 раз [3]. Таким образом, иссле-

двумя методом напыления можно получить многоэлементные покрытия в интервале составов от почти чистого TiN, а точнее от $Ti_{0,42}Al_{0,03}N_{0,55}$, до $Ti_{0,15}Al_{0,31}N_{0,54}$. Метод МСВИ обладает низкой чувствительностью к ионам кремния, а поскольку их относительная концентрация в ~ 10 раз ниже концентрации алюминия, то она оказывается за порогом обнаружения при исследовании фазового состава [3]. По литературным данным [2-3, 4, 5] в покрытиях состава $Ti_{1-x}Al_xN$ максимальная твердость (до 40 ГПа) достигается, когда значение параметра x в формуле нитрида составляет 0,5–0,6. В неравновесных условиях вакуумно-дугового осаждения именно такое соотношение Ti/Al является критическим с точки зрения растворимости элементов в решетке нитридов. При более низком содержании Al формируется твердый раствор на базе кубического TiN со структурой типа NaCl. При более высоком – гексагональная структура вюрцита, характерная для AlN [5]. Одним из эффективных способов увеличения прочностных характеристик покрытий на базе соединений AlTiN является термообработка. Так согласно данным работ [6-7] в процессе отжига $Ti_{0,34}Al_{0,66}N$, осажденного вакуумно-дуговым методом, при повышении температуры до 900 °C наблюдалось увеличение твердости с 32 ГПа до 37 ГПа. Авторы связывают этот факт с выделением нанокристаллических куб- AlN доменов в результате спинодального распада твердого раствора $Ti_{1-x}Al_xN$ с B1 структурой. Твердость возрастает вследствие затруднения движения дислокаций через эти домены [6-7]. Дальнейшее повышение температуры приводит к выделению гекс- AlN фазы, характеризующейся значительно меньшей твердостью, и снижению твердости покрытия. Подобный эффект наблюдался также в [8, 9] при отжиге $Ti_{0,34}Al_{0,66}N$ покрытий в более широком диапазоне температур. Авторы [6-7] в частности отмечают, что этот эффект повышения твердости покрытий на режущем инструменте в результате самоорганизации структуры при нагреве режущей кромки инструмента в процессе интенсивного резания, наряду с повышенной стойкостью к окислению, способствовал коммерческому успеху Ti-Al-N покрытий. В [6, 9] наблюдали снижение коэффициента трения с 1,5 до 0,88 (схема: шарик из нержавеющей стали - плоский образец с покрытием) при повышении температуры от комнатной до 700 °C. Покрытия наносили магнетронным напылением, использовали мишени $Ti_{1-x}Al_x$ с $x = 0,5, 0,6, 0,67$ и $0,75$, т.е. с повышенным содержанием алюминия. Увеличение относительного содержания Al приводит к снижению твердости с 33 ГПа до 19 ГПа. Напротив, износостойкость при этом возрастает, т.е. она лучше у двухфазных покрытий и у покрытий с гексагональной фазой (обогащенных Al), чем у покрытий с кубической структурой. Исследование влияния относительного содержания Al на трение и износ Ti-Al-N покрытий различного состава: Ti/Al = 0,4/0,6, 0,58/0,42, 0,7/0,3 проведено в [6, 10]. Наименьший износ при повышенной температуре (600 °C) показало покрытие с наибольшим содержанием алюминия – $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$.

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки на энергетические параметры и физико-механические характеристики покрытий AlTiN.

Методика исследований. Для исследования свойств покрытия осаждались на пластины из инструментальной стали Р6М5 предварительно закаленные и имеющие твердость HRC 60. Нанесение покрытий осуществлялось в вакуумной установке УВНИПА-1-001, оборудованной катодно-дуговым испарителем с системой электромагнитной фильтрации плазмы, а также ионным источником ИИ-4-0,15.

Для удаления тонкого приповерхностного слоя толщиной порядка 100-300 нм, содержащего загрязнения, перед нанесением покрытия образцы подвергались интенсивной обработке высокоэнергетическими ионами аргона. При этом происходит нагрев поверхностей до 450 С, разрушение окисных пленок и частичное удаление растворенных

в металле газов. Обработка проводилась при следующих параметрах: давление аргона в вакуумной камере $1,5 \times 10^{-2}$ Па; ток фокусирующего соленоида 3,0 А; ускоряющее напряжение 3500 В при токе 0,06 А. Время ионно-лучевой обработки составляло 30 минут. Для повышения эффективности ионно-лучевой очистки и увеличения глубины проникновения ионов аргона на обрабатываемые изделия подавался отрицательный электрический потенциал 800-1500 В. Осаждение покрытия проводилось при токе стабилизирующей катушки 1,7 А, токе управляющей катушки 2,0 А и токе дуги 90 А. Давление реакционного газа (азот) находилось в пределах $(0,87-5) \cdot 10^{-2}$ Па. Во время осаждения покрытия на подложку подавалось напряжение смещения -100 В. Определение влияния термообработки на энергетические параметры и физико-механические характеристики проводили путем выдержки образца с покрытием при заданной температуре в течение 60 минут в муфельной печи. Температуру термообработки варьировали от 293К до 1093К. В ходе испытаний на термостойкость проверялась устойчивость характеристик тонкопленочного материала после отжига. Образцы подвергались нагреву в муфельной печи СНОЛ модели 25/12 до температур $+350...+850^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева около $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдерживались при требуемой температуре в течение 30 минут. Затем они охлаждались, находясь в выключенной печи. Критерием влияния термообработки на характеристики покрытия было изменение микротвердости поверхности и коэффициента трения после проведения испытаний. Для измерения микротвердости покрытий на металлах использовали микротвердомер ПМТ-3. Принцип действия прибора основан на изменении линейной величины диагонали отпечатка c , полученного от вдавливания алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой. Триботехнические исследования проводили на машине трения типа FT-2, которая работает по схеме «сфера-плоскость» в условиях сухого трения трех сферических образцов диаметром $R=1,5$ мм по плоской поверхности диска (контртела), выполненного из стали и отшлифованного на ровной плоской поверхности наждачной шкуркой или шлифовальной пастой до среднего арифметического отклонения профиля поверхности $R_a=0,1 - 0,3$ мкм. Образцы закрепляли в зажиме машины трения, протирали тканью «бязь», отбеленной, смоченной в этиловом спирте, рабочую сферу и рабочую поверхность стального диска (контртела), после чего сушили 2 мин при комнатной температуре. Испытания проводили при нормальной нагрузке на три образца до 100 Н, при 60, 120 оборотах верхней головки машины трения в минуту (мин^{-1}), линейной скорости скольжения 0,1-0,2 м/с, температуре поверхности стали $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$.

Результаты исследований. Проведенные исследования по изучению влияния термообработки на прочностные характеристики покрытий представлены на рис.1. Согласно, полученных данных, термообработка приводит к снижению твердости покрытий. Однако, значения микротвердости покрытий после проведения термообработки уменьшаются до величин превышающих в два – три раза значения микротвердости покрытий на базе TiN, TiC, TiCN, ZrN, ZrC и т.п. Необходимо отметить термостабильность покрытия, сформированного при давлении азота в камере при формировании покрытия $2,4 \times 10^{-2}$ Па. Скорее всего, данное покрытие обладает низкими значениями внутренних напряжений, что и позволяет сохранять высокие прочностные характеристики при проведении термической обработки.

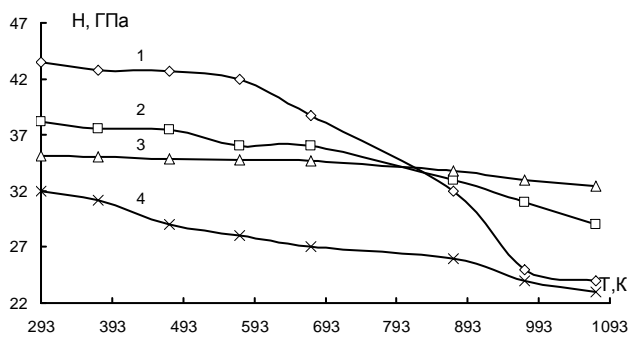


Рис. 1. Зависимость микротвердости покрытий AlTiN от режимов термообработки. 1 - давление азота в камере при формировании покрытия $7,5 \times 10^{-3}$ Па, 2 - давление азота $1,1 \times 10^{-2}$ Па; 3 - давление азота $2,4 \times 10^{-2}$ Па; 4 - давление азота $3,2 \times 10^{-2}$ Па

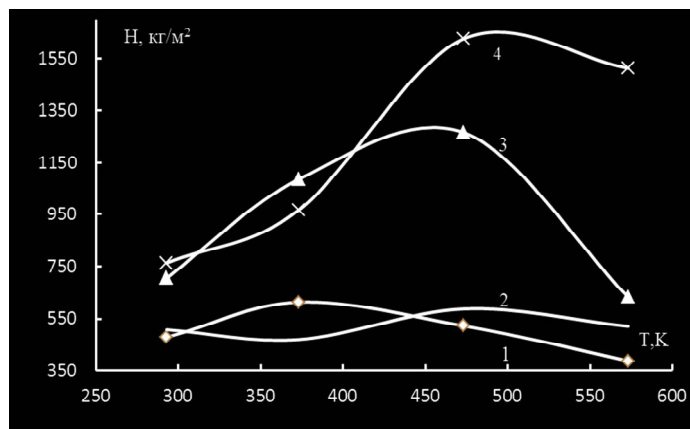


Рис. 2. Значения микротвердости ($\text{кг}/\text{м}^2$) алмазоподобных покрытий [11].

1, 3-исходные образцы; 2, 4-образцы, модифицированные фторсодержащим олигомером Ф1; 1, 2-образец №1; 3, 4-образец №2

покрытиями, с точки зрения износостойкости и минимального коэффициента трения, состоящие из твердой подложки, воспринимающей нагрузку, и сравнительно мягкого поверхностного слоя с высокой способностью к передеформированию без разрушения. В качестве такого слоя могут быть использованы пластичные материалы: медь, политетрафторэтилен, полиэтилен, наносимые методами плазмохимической обработки или другими методами, применяющимися, например, в технологии переработки пластических масс. В работе [11] рассмотрены вопросы формирования фторсодержащих олигомерных покрытий на алмазоподобных подложках, в том числе после проведения термообработки. Установлено, что нанесение фторсодержащих олигомеров на поверхность нанокпозиционных покрытий с последующей термообработкой также приводит к изменению содержания нанкпозиционных частиц в структуре покрытия. Вышеприведенные структурные, морфологические и энергетические изменения, наблюдаемые в алмазоподобных покрытиях, должны приводить к существенным изменениям

В современном машиностроении широко применяются тонкопленочные покрытия различного функционального назначения, среди которых особую перспективу имеют покрытия на основе фторсодержащих полимеров и олигомеров [11, 12]. Такие покрытия, толщина которых не превышает 1 – 3 мкм, удается получать с помощью двух технологий: плазмохимической из активной газовой фазы и растворной, благодаря разработке растворимых фракций фторсодержащих олигомеров.

Особый интерес вызывают покрытия, сформированные по растворной технологии, не требующей специального дорогостоящего оборудования. Данные покрытия обладают комплексом уникальных эксплуатационных характеристик, т. к. молекулы олигомеров сочетают в себе высокую химическую стойкость (связи С–F), активность (химически активные концевые функциональные группы), гибкость и подвижность (наличие в структуре молекулярной цепи эфирных связей и сравнительно невысокая молекулярная масса макромолекулы) [10, 13]. Наиболее эффективными по-

в механических характеристиках данных покрытий, что и подтверждается результатами измерений микротвердости алмазоподобных покрытий, приведенных на рис.2.

Формирование данных слоев фторсодержащих соединений на подложках AlTiN, приводит к увеличению прочностных характеристик покрытий. Данный эффект объясняется хемосорбцией ФСО к интерметаллической подложке. Термообработка композиционных покрытий на базе алтинов и фторсодержащих олигомеров, при невысоких температурах термообработки приводит к протеканию процессов, характерных для формирования покрытий ФСО как на металлах, так и

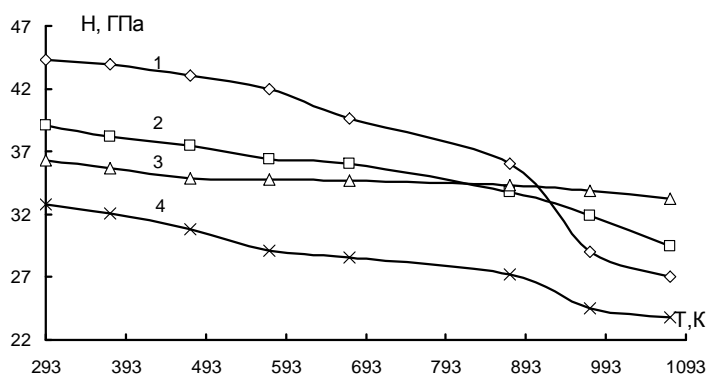


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий AlTiN, обработанных 5 слоями фторсодержащих олигомеров от режимов термообработки. 1 - давление азота в камере при формировании покрытия $7,5 \times 10^{-3}$ Па, 2 - давление азота $1,1 \times 10^{-2}$ Па; 3 - давление азота $2,4 \times 10^{-2}$ Па; 4 - давление азота $3,2 \times 10^{-2}$ Па

на алмазоподобных подложках. При температурах свыше 573 К должна протекать процесс деструкции данных фторорганических покрытий с поверхности подложки. Однако, при температурах обработки свыше 573 К наблюдается эффект увеличения микротвердости, что скорее всего объясняется образованием соединений на базе фторидов металлов (рис.3). Изменение физико-механических характеристик поверхностных слоев алтинов при обработке фторсодержащими олигомерами и последующей термообработке, сопровождается изменением поверхностной энергии (таблица 1-2).

Таблица 1. Зависимость значений поверхностной энергии от количества слоев фторсодержащих олигомеров, сформированных на подложке AlTiN (давление азота в камере при формировании покрытия $2,4 \times 10^{-2}$ Па)

Характеристика	алтин	алтин+ФСО 1 слой	алтин+ФСО 3 слоя	алтин+ФСО 5 слоев	алтин+ФСО 7 слоев
Угол смачивания вазелинового масла, град	27,00	68,00	64,00	67,00	67,00
Угол смачивания водой, град	80,00	60	65	65	63
Работа адгезии вазелинового масла, мДж	56,73	41,24	43,15	41,72	41,72
Работа адгезии воды, мДж	84,46	107,94	102,37	102,37	104,62
Дисперсионный компонент поверхностной энергии	0,56	44,98	31,56	34,58	38,18
Полярный компонент поверхностной энергии	40,99	142,67	117,55	121,31	129,22
Поверхностная энергия, мДж/м ²	41,56	187,66	149,12	155,90	167,42

Таблица 3. Зависимость значений поверхностной энергии от режимов термообработки фторсодержащих олигомеров, сформированных на подложке AlTiN (давление азота в камере при формировании покрытия $2,4 \times 10^{-2}$ Па)

Характеристика	алтин+ Ф1 5 слоев 100 °С	алтин + Ф1 5 слоев 200 °С	алтин + Ф1 5 слоев 300 °С
Угол смачивания вазелинового масла, град	66,00	60,50	29,00
Угол смачивания водой, град	76,00	105,00	29,00
Работа адгезии вазелинового масла, мДж	42,20	44,77	56,24
Работа адгезии воды, мДж	89,37	53,34	134,90
Дисперсионный компонент поверхностной энергии	16,57	1,38	56,51
Полярный компонент поверхностной энергии	79,57	8,80	206,27
Поверхностная энергия, мДж/м ²	96,14	10,18	262,79

Заключение. Разработаны составы жаростойких покрытий на основе Al и Ti для увеличения рабочего ресурса обрабатываемого инструмента и форм для литья изделий из цветных металлов. Оптимальными характеристиками обладают покрытия из материалов, в которых соотношение элементов Al/Ti равно 1:1 или стехиометрическому соотношению в соединении (AlTi)N. Исследовано влияние технологических параметров формирования покрытий на функциональные характеристики. Установлено, что покрытие представляет собой двухфазную систему. Количество второй фазы в матрице покрытия зависит от условий формирования покрытия и с увеличением давления в объеме рабочей камеры происходит уменьшение процентного содержания включений в покрытии. Покрытия TiAlN могут успешно применяться в металлообработке при высоких скоростях обработки металлов. Перспективным направлением является применение многослойных покрытий для формирования гетероструктур. Формирование данных структур с применением органических соединений позволяет существенно увеличить микротвердость поверхностных слоев, что должно улучшить сопротивление износу, уменьшить коэффициент трения, уменьшить окисление покрытый и изделий. Формирование мультислоев позволяет управлять концентрацией деформаций и условиями распространения нано-трещин

Список литературы:

- 1 Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications / [G.S. Fox-Rabinovich et al] // Surf. And Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 800-805.
- 2 Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools / [A. Horling et al] // Surface & Coatings Technology – 2005. – Vol. 191. – P. 384-392.
- 3 Получение нанокомпозитных покрытий на основе системы Ti-Al-Si-N с помощью двух магнетронов / [А.В. Воронов и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2009. - Т. 315, № 2 – С. 147-150.
- 4 Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti_{1-x}Al_xN films / [H. Kimura et al] // Surf. Coat. Technol. 1999. – V.120-121. – P. 438-441.

- 5 Лучанинов А.А. Покрытия системы Ti-Al-N, нанесенные PVD методами / А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий // ФІП ФІП PSE. – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 56-98.
- 6 Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system / P.H. Mayrhofer [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 2049-2051.
- 7 Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ / [K. Kutschej et. al.] // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol.200. – P. 2358-2365.
- 8 . Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications / [G.S. Fox-Rabinovich et al.] // Surf. And Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. – P. 800-805.
- 9 Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ / [K. Kutschej et. al.] // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol.200. – P. 2358-2365.
- 10 Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films / [H. Ohnuma et. al.] // Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol. 177-178. –P. 623-626.
- 11 Овчинников Е.В. Формирования тонкопленочных покрытий при воздействии технологических факторов // Е.В. Овчинников // Прогрессивные технологии и системы машиностроения: Международный сборник научных трудов. – 2013. – Выпуск 1, 2 (45). – С. 197-205.
- 12 Рогачев А.В. Тонкие вакуумные полимерные покрытия: обзор. информ. / А.В. Рогачев, О.И. Палий, П.Д. Петрашенко / Гомельский политех. ин-т. - Гомель, 1988. - 43 с.
- 13 Влияние строения фторсодержащих олигомеров на фрикционные свойства низкоскоростных узлов трения / [В.А. Струк и др.] // Трение и износ. - 1996. - Т.17, № 3. - С. 386-390.

Надійшла до редакції 25.02.2014

Е.В.Овчинников, Н.М.Чекан

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ТЕРМОСТІЙКІ ПЛАЗМОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ

Досліджено вплив технологічних параметрів формування покриттів на функціональні характеристики. Встановлено, що покриття являє собою двофазну систему. Кількість другої фази в матриці покриття залежить від умов формування покриття і із збільшенням тиску в обсязі робочої камери відбувається зменшення процентного вмісту включень в покритті. Покриття TiAlN можуть успішно застосовуватися в металообробці при високих швидкостях обробки металів. Перспективним напрямком є застосування багатошарових покриттів для формування гетероструктур.

Ключеві слова: покриття, алюміній, титан, нітриди, структура, властивості, плазма.

Y.Auchinnykau, N.Chekan

MULTICOMPONENT HEAT-RESISTANT COATINGS FORMED BY PLASMA CHEMICAL METHOD

The influence of technological parameters of the formation of coatings on functional characteristics is considered. It has been established that the coating is a two-phase system. The amount of the second phase in the matrix of the coating depends on the conditions of coating formation and the increase of pressure in the working chamber volume decreases the percentage of inclusions in the coating. TiAlN coating can be successfully used in metal at high speed of metal treatment. A promising direction is the use of multilayer coatings to form heterostructures.

Key words: cover, aluminum, titanium nitride, structure, properties, plasma.