

УДК 621.793.18

И. С. ФРОЛОВ, С. А. ИВАЩЕНКО, Ж. А. МРОЧЕК, Е. В. МАКАРЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА НЕМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Необходимость повышения работоспособности деталей машин и механизмов наиболее остро проявляется в тех отраслях промышленности, где для их изготовления используются коррозионно-стойкие немагнитные металлические материалы: аустенитные хромоникелевые стали, сплавы меди и алюминия, которые имеют низкую твердость при поставке и практически не упрочняются традиционными методами. Данный недостаток ограничивает возможности использования таких материалов для изготовления деталей, работающих в узлах трения при особых условиях эксплуатации (отсутствие смазки, вакуум, повышенные температуры и т. д.). В этих условиях работают, например, направляющие электронно-лучевых установок. Проведенный функционально-стоимостной анализ показал, что наиболее перспективными в эксплуатации являются аустенитные хромоникелевые стали типа 12X18H10T, могут использоваться также безоловянные бронзы и алюминиевые сплавы.

Практически единственным и эффективным способом повышения работоспособности деталей из немагнитных металлических материалов является осаждение на их рабочие поверхности износостойких покрытий. Анализ способов формирования износостойких покрытий показывает, что для этих материалов перспективным является вакуумно-плазменный электродуговой способ [1, 2]. Он в основном используется для нанесения защитно-декоративных покрытий, упрочнения режущего и штампового инструментов, а также деталей машин из высокопрочных и твердых материалов [3–6]. Следует отметить, что использование вакуумно-плазменных электродуговых покрытий для упрочнения поверхностей деталей из немагнитных металлических материалов, работающих в особых условиях, практически не исследовано. Поэтому определение основных закономерностей формирования вакуумно-плазменных покрытий на немагнитных металлических материалах и разработка научно-обоснованных рекомендаций по технологии формирования таких покрытий являются актуальной задачей, имеющей как научное, так и практическое значение.

В настоящей статье представлены результаты исследований работоспособности деталей из немагнитных металлических материалов в условиях вакуума и отсутствия смазки при формировании на их поверхности износостойких вакуумно-плазменных электродуговых покрытий из нитрида титана, а также композиционных. Эксперименты проводили с использованием образцов из аустенитной стали 12X18H10T, бронзы БрАЖ9-4 и алюминиевого сплава Д16Т, имеющих различную исходную шероховатость поверхности. Осаждение вакуумно-плазменных покрытий проводилось с использованием вакуумной установки УРМЗ.279.048, оснащенной дополнительно импульсным генератором плазмы для получения покрытий из углеродной алмазоподобной пленки. Параметры шероховатости покрытий измерялись профилографом-профилометром модели 252. Микротвердость оценивалась с соблюдением требований ГОСТ 9450–76. Исследование адгезионной прочности проводилось методом Вивера [7], а пористость определялась методом индикаторных паст (ГОСТ 9.302–88). Для сравнительного анализа использовались образцы-свидетели.

Первый этап исследований был посвящен выбору метода предварительной подготовки поверхности немагнитных металлических материалов. Сформулированы критерии выбора метода: создание благоприятной топографии поверхности, удаление дефектного поверхностного слоя, поверхностных пленок и инородных включений, а также тщательная очистка поверхности от всех видов загрязнений (химическая чистота поверхности). На основании проведенных сравнительных исследований (механический, химический, электрохимический и электроимпульсный методы подготовки поверхности) установлено, что для подготовки поверхности деталей из немагнитных металлических материалов наиболее пригоден метод электроимпульсного полирования (ЭИП) [8]. Он обеспечивает выполнение всех требований к подготавливаемой поверхности и характеризуется высокой производительностью, малооперационностью и экологической чистотой.

Результаты исследования параметров шероховатости показали, что при ЭИП подложек из аустенитных хромоникелевых сталей в течение 4–10 мин, а безоловянных бронз и алюминиевых сплавов в течение 3–6 мин формируется оптимальная топография поверхности с большими радиусами закругления вершин и впадин микронеровностей, шероховатость поверхности по параметру Ra уменьшается в 6–8,5 раз и с поверхности удаляются органические и минеральные загрязнения. Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к изменению топографии поверхности, но ухудшает точностные параметры деталей.

Для проверки гипотезы о механизме удаления дефектного поверхностного слоя было проведено исследование фазового и химического составов поверхности образцов из стали 12X18H10T. Фазовый состав исследовался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 в CoK_{α} -излучении, а химический — на электронном спектрометре ЭС-2401. Установлено, что после предварительной механической обработки в поверхностном слое стали содержится значительное количество α -фазы. После полирования в течение 4–5 мин α -фаза удаляется полностью, о чем свидетельствует исчезновение ее линий на дифрактограммах. Исследование химического состава поверхности показало, что ЭИП в оптимальном диапазоне времен обеспечивает удаление аморфизированных поверхностных слоев и пленок, пересыщенных кислородом. Содержание кислорода в поверхностном слое уменьшается на 35–44%, а оставшийся кислород оказывается связанным в устойчивых химических соединениях. Содержание углерода в поверхностном слое не уменьшается, что подтверждают результаты измерения микротвердости стали 12X18H10T после ЭИП.

Для оценки влияния ЭИП на качество вакуумно-плазменного покрытия TiN проведено исследование основных его характеристик: параметров шероховатости, адгезионной прочности, пористости и микротвердости. Покрытия осаждали в условиях сепарирования плазменного потока. Установлено, что обработка деталей методом ЭИП обеспечивает увеличение адгезионной прочности покрытий, значительно снижает пористость, а также шероховатость покрытий (рис. 1). При этом обеспечивается улучшение данных показателей по сравнению с традиционным методом подготовки поверхностей механическим полированием. На микротвердость покрытия процесс ЭИП влияния не оказывает.

На втором этапе изучалось влияние ионной бомбардировки на характеристики качества покрытия TiN. Установлено, что для достижения оптимальных параметров качества покрытия исходная шероховатость поверхности подложек должна составлять Ra 0,07–0,25 мкм, а суммарное время очистки поверхности ионной бомбардировкой при импульсном режиме работы испарителей не должно превышать 60–90 с.

На третьем этапе проведено исследование основных технологических параметров покрытия (шероховатости, пористости, микротвердости, адгезионной прочности) на немагнитных металлических материалах и их взаимосвязи с режимами осаждения.

Результаты исследования шероховатости покрытий показывают, что увеличение исходной шероховатости подложки приводит к возрастанию шероховатости покрытия (Ra'). Анализ

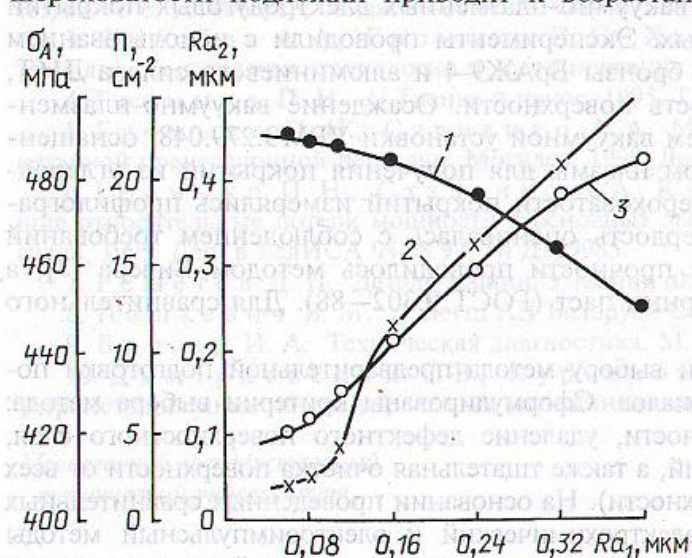


Рис. 1. Зависимости качества покрытия TiN от шероховатости (Ra_1) электрополированной подложки из стали 12X18H10T: 1 — адгезионная прочность σ_A ; 2 — пористость P ; 3 — шероховатость покрытия Ra_2

полученных данных позволяет выделить две характерные зоны. При исходной $Ra < 0,5$ мкм шероховатость после формирования покрытия увеличивается. При $Ra > 0,5$ мкм покрытие не изменяет исходную шероховатость, а отношение Ra/Ra' стремится к 100%. Уменьшение исходной шероховатости ниже 0,1–0,12 мкм не влияет на шероховатость покрытия. Рост величины ускоряющего потенциала приводит к уменьшению шероховатости покрытия, что объясняется увеличением интенсивности распыления вершин микронеровностей, являющихся концентраторами напряженности электрического поля. С увеличением тока дуги и уменьшением давления реакционного газа шероховатость покрытий возрастает из-за увеличения в плазменном потоке капельной фазы. При ее устранении шероховатость

покрытия определяется исходной шероховатостью подложки и не зависит от режимов осаждения.

Установлено, что капельная фаза оказывает существенное влияние на формирование сквозной пористости вакуумно-плазменных конденсатов. Поэтому сепарация плазменного потока снижает пористость покрытий на 30–65%. При давлении более 8×10^{-2} Па избыток реакционного газа приводит к появлению газовой пористости вследствие «замуровывания» азота в объеме покрытия, а также к частичному образованию нитрида титана не на поверхности конденсации. С увеличением толщины покрытия до 3 мкм пористость резко снижается и при дальнейшем наращивании толщины уменьшается незначительно. Практически беспористыми покрытия становятся при толщине более 10–12 мкм.

Наибольшее влияние на микротвердость покрытия оказывает давление реакционного газа. Максимум микротвердости при давлении $(5-6) \times 10^{-2}$ Па соответствует нитридам титана достехиометрического состава (Ti_2N). Последующее уменьшение микротвердости покрытия происходит вследствие образования более однородного по структурным характеристикам конденсата стехиометрического состава и уменьшения искажений кристаллической решетки. С увеличением тока дуги микротвердость снижается при $I > 100$ А. Изменение напряжения в рабочем диапазоне 100–200 В практически не влияет на микротвердость покрытия.

Исследование адгезионной прочности показало, что с увеличением тока дуги она уменьшается преимущественно за счет возрастания капельной фазы в плазменном потоке. С увеличением напряжения на подложке адгезионная прочность возрастает вследствие интенсификации диффузионных процессов между покрытием и подложкой, что приводит к увеличению толщины переходной зоны покрытия. При этом основную роль играет механизм радиационно-стимулированной диффузии, а также диффузия по границам зерен. Максимум адгезионной прочности при давлении $(9-10) \times 10^{-2}$ Па соответствует нитриду титана стехиометрического состава. При дальнейшем увеличении давления адгезионная прочность снижается из-за уменьшения энергии ионов титана на газовой мишени. Максимальная адгезионная прочность соответствует толщине покрытия 10–12 мкм.

Результаты эксперимента позволили определить оптимальные режимы формирования износостойких покрытий на немагнитных металлических материалах, обеспечивающие максимальные адгезионную прочность и микротвердость покрытия в сочетании с минимальными пористостью и шероховатостью при сохранении достаточной производительности процесса. Установлено также, что наилучшим комплексом свойств обладают нитриды титана стехиометрического состава.

Поскольку при осаждении покрытий на поверхности реальных деталей последние совершают сложные движения в вакуумной камере и по своим размерам отличаются от образцов, на которых проводятся эксперименты, учитывалось влияние пространственной неоднородности плазменного потока на распределение толщины покрытия по поверхности подложек из стали 12Х18Н10Т. Установлено, что при напылении прямым потоком имеет место значительная неравномерность толщины покрытия по длине подложки (рис. 2), зависящая в основном от тока фокусирующей катушки (I_{ϕ}). При увеличении I_{ϕ} от 0 до 1,5 А перепад толщины покрытия на длине 120 мм от оси катода возрастает от 4 (в 1,8 раза) до 10 мкм (в 3 раза). Наибольший рост наблюдается по оси испарителя (около 70%) и лишь при удалении от оси катода в радиальном направлении на 120 мм он уменьшается практически до нуля. При обработке результатов экспериментов была получена математическая модель распределения толщины покрытия на подложке:

$$h = (-2,73 I_{\phi} - 2,8) \cdot 10^{-7} X^2 + (0,133 I_{\phi} + 0,3) \cdot 10^{-3} \tau,$$

где h — толщина покрытия; x — расстояние от оси катода до искомой точки на подложке в радиальном направлении; I_{ϕ} — ток фокусирующей катушки; τ — время напыления покрытия.

Для повышения равномерности распределения толщины покрытия на длинномерных деталях предложен способ, основанный на рассеянии плазменного потока с помощью непрозрачного экрана обтекаемой формы, находящегося под потенциалом анода и установленного по оси испарителя на определенном от него расстоянии. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании конического экрана (угол при вершине 60° и диаметр основания 50 мм), установленного на расстоянии 85 мм от торца катода. При этом перепад толщины покрытия не превышает 1 мкм на длине 120 мм при сохранении достаточно высокой производительности процесса.

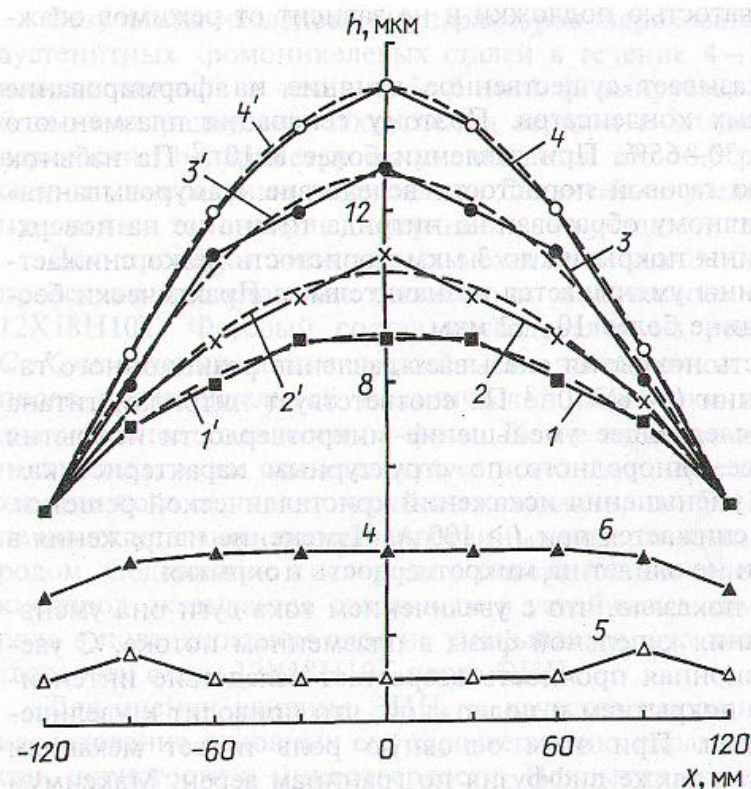


Рис. 2. Зависимости распределения толщины покрытия TiN на подложке при поперечном сечении плазменного потока на расстоянии 300 мм от катода: полученные экспериментально (1–4) и рассчитанные теоретически (1'–4') при осаждении покрытия прямым потоком и при токе фокусирующей катушки соответственно 0; 0,5; 1,0 и 1,5 А; 5 — при использовании экрана — диска диаметром 50 мм и расстоянии катод — экран 65 мм; 6 — при использовании конического экрана с основанием диаметра 50 мм и расстоянии катод — экран 85 мм

100 нм, а при дальнейшем увеличении его толщины практически не изменяется. При измерении микротвердости мультислойных конденсатов выявлено, что с уменьшением толщины нанослоев вплоть до 10 нм наблюдается рост микротвердости покрытия в 1,3–2 раза. Отмечено также некоторое снижение пористости в мультислойных покрытиях (на 10–40%).

Исследование структуры мультислойных покрытий показало, что при толщине нанослоев менее 50 нм формируется ультрадисперсная структура с размерами кристаллитов около 10 нм. При толщине нанослоев более 50 нм покрытие имеет преимущественное направление роста (111) и формируется характерная столбчатая структура конденсата. При исследовании мультислойных полосчатых покрытий типа Cu–TiN установлено, что структура и микротвердость полос меди не зависят от толщины слоя покрытия. Поэтому толщина слоев меди в покрытиях Cu–TiN принимается равной толщине слоев TiN.

Таким образом, проведенные исследования основных закономерностей формирования покрытий на немагнитных металлических материалах позволили оптимизировать условия подготовки и осаждения покрытий и перейти к исследованию их функциональных свойств с целью отработки параметров покрытий, обеспечивающих работоспособность деталей в условиях вакуума и отсутствия смазки.

В частности, определение намагниченности различных сталей в состоянии поставки и после механической обработки показало, что наименьшую величину намагниченности имеет сталь 12X18H10T. Отмечено, что традиционные методы упрочняющей и механической обработки увеличивают магнитную проницаемость данной стали. Нанесение вакуумно-плазменных покрытий обеспечивает практически полную немагнитность стали 12X18H10T за счет протекания процесса $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения под действием высоких локальных температур при ионной бомбардировке. Это позволяет эксплуатировать упрочненные детали (например, в установках электронно-лучевой обработки материалов), где к данному параметру предъявляются очень жесткие требования.

Следует отметить, что разработка параметров покрытий для условий реальной эксплуатации невозможна без исследования остаточных напряжений, так как последние могут иметь

Были проведены эксперименты по определению скорости осаждения покрытий в зависимости от режимов процесса при постоянном времени осаждения τ . Установлено, что скорость осаждения возрастает с ростом тока дуги и убывает с увеличением напряжения на подложке и давления реакционного газа.

Следует отметить, что монослойные покрытия TiN не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к износостойким покрытиям, особенно для условий работы в вакууме. Поэтому были разработаны схемы композиционных мультислойных, в том числе полосчатых, покрытий типа Cu–TiN, обеспечивающих повышение износостойкости в условиях сухого трения. Однако практическое применение таких покрытий из различных материалов невозможно без изучения их технологических параметров и особенностей формирования. Поэтому исследовались структура и свойства мультислойных вакуумно-плазменных конденсатов TiN на подложках из стали 12X18H10T. Были получены покрытия, состоящие из 5–500 слоев, при этом общая толщина покрытия составила $5 \pm 0,1$ мкм.

Установлено, что период решетки мультислойного покрытия TiN уменьшается с ростом толщины слоя от 10 до

значительную величину и влиять как на параметры качества, так и на эксплуатационные свойства покрытий, вплоть до их полного отслаивания и разрушения. Поэтому были проведены комплексные исследования процесса формирования напряжений в покрытиях на немагнитных материалах. Были разработаны устройство и методика исследования напряженно-деформированного состояния системы подложка — покрытие в процессе осаждения покрытия [9]. Принцип работы устройства основан на регистрации лучом лазера угла изгиба плоского, консольно закрепленного образца.

Установлено, что при ионной бомбардировке на поверхности подложки формируются растягивающие, а при конденсации покрытия — сжимающие напряжения. Величина напряжений возрастает с увеличением времени напыления и соответственно толщины покрытия. Максимальный уровень напряжений в покрытиях TiN составляет от 400 МПа на стальных подложках до 600 МПа на алюминиевых подложках, а в алмазоподобной пленке превышает 900 МПа. Установлено, что основной вклад в величину напряжений вносит структурный механизм их образования, а формирование сжимающих напряжений в покрытии связано с увеличением удельного объема конденсата под влиянием происходящих в нем субструктурных изменений. При учете высокого уровня напряжений в покрытиях на немагнитных материалах были проведены исследования и разработаны технологические методы их снижения. Показано, что наличие подслоя титана снижает величину остаточных напряжений в 1,3—1,6 раза, а переходного слоя (α -Ti + TiN) — дополнительно на 20—45%. Наилучшие результаты обеспечивает метод разделения температурных потоков, реализуемый в мультислойных полосчатых покрытиях (Cu — TiN). Он обеспечивает снижение напряжений в 2,8—3,5 раза по сравнению с монослойным покрытием TiN и в 1,7—2,6 раза по сравнению с аналогичным покрытием, имеющим подслой титана оптимальной толщины.

Поскольку сведения о триботехнических характеристиках вакуумно-плазменных покрытий на немагнитных металлических материалах для режима сухого трения практически отсутствуют, были проведены износные испытания образцов из этих материалов, упрочненных вакуумно-плазменным электродуговым способом. Они проводились на модернизированной машине трения МФТ-1 по схеме трения кольцо — плоскость без смазочного материала. Режимы испытаний: удельное давление 0,3 МПа; скорость относительного скольжения 0,1 м/с. Установлено, что катастрофический износ образцов без покрытия наступает через 3—5 мин испытаний. Характер же изнашивания образцов с покрытием зависит от вида и толщины покрытия, жесткости материала подложки и ее исходной шероховатости.

При упрочнении покрытием обеих деталей процесс изнашивания носит абразивно-усталостный характер. Для образцов с покрытием TiN и жесткой основой (сталь 12Х18Н10Т) имеет место равномерное изнашивание (0,035 мкм/ч) с достаточно длительным периодом приработки, который превышает 60 мин (рис. 3). Для образцов с мягкой основой (алюминиевые сплавы, бронза) интенсивность изнашивания выше (до 0,12 мкм/ч), а период приработки более короткий (до 60 мин). Увеличение момента и коэффициента трения у таких пар объясняется пластичностью поверхностного слоя, что приводит к увеличению фактической площади контакта поверхностей. Катастрофический износ у пар трения с мягкой основой происходит вследствие продавливания и разрушения покрытия при достижении критической величины износа из-за малой жесткости материала основы. Толщина покрытия в этом случае должна быть не менее 5—7 мкм. Результаты испытаний показывают, что уменьшение исходной шероховатости подложки с Ra 0,6—0,75 мкм до Ra 0,11—0,14 мкм увеличивает износостойкость покрытия в 1,8—2,1 раза, снижает величину износа за период приработки и уменьшает коэффициент трения в 1,2—1,4 раза.

При упрочнении только одной детали в паре трения наблюдается интенсивное окислительное изнашивание контртела, сопровождающееся значительными колебаниями момента трения, что не обеспечивает работоспособность такой пары. В этом случае используются мультислойные полосчатые покрытия Cu — TiN. При их применении окислительное изнашивание отсутствует полностью, а момент трения остается практически стабильным на протяжении всего периода испытаний. В целом мультислойные полосчатые покрытия Cu-TiN обеспечивают увеличение износостойкости в 1,6—2,1 раза (рис. 3) и снижение коэффициента трения в 1,5—1,8 раза по сравнению с покрытием TiN за счет реализации ротационного метода смазывания в паре трения, а также большей устойчивости ультрадисперсной слоистой структуры к процессам хрупкого разрушения, носящим стохастический характер, и меньшей глубины разрушения при схватывании поверхностей трения.

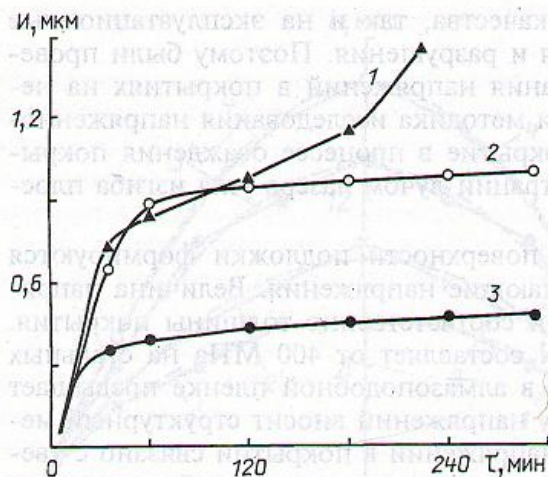


Рис. 3. Зависимость линейного износа образцов от времени испытаний для пар трения (исходная шероховатость Ra 0,3–0,4 мкм): 1 — Д16Т + TiN — Д16Т + TiN; 2 — 12Х18Н10Т + TiN — 12Х18Н10Т + TiN; 3 — 12Х18Н10Т + Cu + TiN — ШХ15 (60–62 HRC₃)

жения в паре трения и направления вектора скорости относительного скольжения. Для реализации этих технологий были разработаны специальные устройства, так как серийные установки со стандартными подложкодержателями не позволяют наносить полосчатые покрытия.

Результаты исследований реализованы при упрочнении покрытием TiN деталей типа направляющих, а также опор скольжения, где использовалось многослойное полосчатое покрытие Cu — TiN. Все детали работали в условиях сухого трения. В результате нанесения покрытий срок службы деталей увеличился в 10–30 раз по сравнению с неупрочненными аналогами.

Summary

Findings of analyses of technological parameters of surfaces preparation and formation of vacuum-plasma coatings on non-magnetic materials are resulted. An optimum complex of functional surface characteristics in case of lubricant absence and vacuum is stated. Technology of formation of the wear resistant coating, which provides considerable rise of work capacity for double-friction details made of non-magnetic materials, is worked out.

Литература

1. Витязь П. А., Дубровская Г. Н., Кирилюк Л. М. Газофазное осаждение покрытий из нитрида титана. Мн., 1983.
2. Желоманова Л. М. Прогрессивные методы нанесения износостойких покрытий на режущий инструмент: Обзор. М., 1979.
3. Кострицкий А. И., Карпов В. Ф., Кабанченко М. П., Соловьева О. Н. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М., 1991.
4. Кусков В. Н., Парфенов В. Д., Ковенский И. М. // ФХОМ. 1992. № 6. С. 76–81.
5. Янг И. Т., Ри С. К. // Трение и износ. 1986. Т. 7, № 1. С. 36–40.
6. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М., 1986.
7. Benjamin P., Weaver C. // Proc. Roy. Soc. 1960. Vol. 254. P. 163–176.
8. Головкина Е. Я., Терехов С. Н., Синькевич Ю. В., Авсеевич О. И. // Машиностроение. Мн., 1988. Вып. 13. С. 40–43.
9. Ивашенко С. А., Макаревич Е. В., Плахотнюк В. И., Моисеенко С. И. // Машиностроение. Мн., 1987. Вып. 12. С. 62–66.

Белорусская государственная
политехническая академия

Поступила в редакцию
13.04.2000