

УДК 621.9.025

Е. П. КОНОВАЛОВ

А. И. КОВАЛЕВ, канд. техн. наук

Д. Л. ВАЙНШТЕЙН, канд. физ.-мат. наук

В. О. ВАХРУШЕВ, канд. физ.-мат. наук

С. М. АТАМАНОВ

А. А. ТОМЧУК, канд. физ.-мат. наук

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина (Москва, Россия)

ТРИБООКСИЛЕНИЕ КАК ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОЛАМИНАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ ДЛЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СУХОГО РЕЗАНИЯ

Аннотация

Данная статья описывает механизм неравновесного образования защитных оксидов в ходе сложных трибологических условий в виде сухого высокоскоростного резания. Структурные и фазовые превращения на поверхности износа в наноструктурированных одно- и многослойных PVD-покрытиях были исследованы с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной (XPS) и Оже-спектроскопий (AES), спектроскопии потерь энергии медленных электронов (EELFS) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Полученные результаты показали, что неравновесные процессы приводят к образованию защитных сапфиropодобных трибокерамик, поливалентных оксидов ниобия, критически улучшающих стойкость к износу. В работе представлена динамика образования вторичных фаз на различных стадиях резания. Рассмотрена роль поливалентных металлов и многослойных покрытий в образовании защитных оксидных нанопленок.

Ключевые слова:

износостойкость, сухое высокоскоростное резание, PVD-покрытия, трибоксиды, XPS, AES, EELFS, SIMS.

Введение. Цель исследования – улучшение износостойкости инструмента, работающего в жестких условиях сухого высокоскоростного резания: температура до 1000 °С, высокие локальные напряжения, контакт с атмосферой. Наиболее популярные подходы к увеличению времени жизни режущего инструмента связаны с применением покрытий сверхвысокой твердости (алмазоподобные), уменьшением теплопроводности и увеличением теплостойкости (Al_2O_3 или сложные многослойные оксиды и нитриды), уменьшением коэффициента трения [1].

Работы, изучающие процессы износа, изменения состава и структуры в порошковом материале 6W5Mo5Co HSS + 20 % TiC + 2 % BN [2] при резании стали С45 (HB 180...200), показали образование вторичных неравновесных нестехиометрических аморфных пленок оксидов на поверхности инструмента: на поверхности лунки износа TiC и BN преобразовались в простые и сложные оксиды, залегающие на глубине менее 0,5 мкм. На рис. 1, а показана тонкая пленка TiO_x , образованная в результате деформации и окисления частиц TiC. Коор-

динационные числа атомов, полученные методом EELFS, показаны на рис. 1, б. Как можно увидеть, дальний порядок связи между атомами отсутствует, что свидетельствует об аморфной структуре пленки.

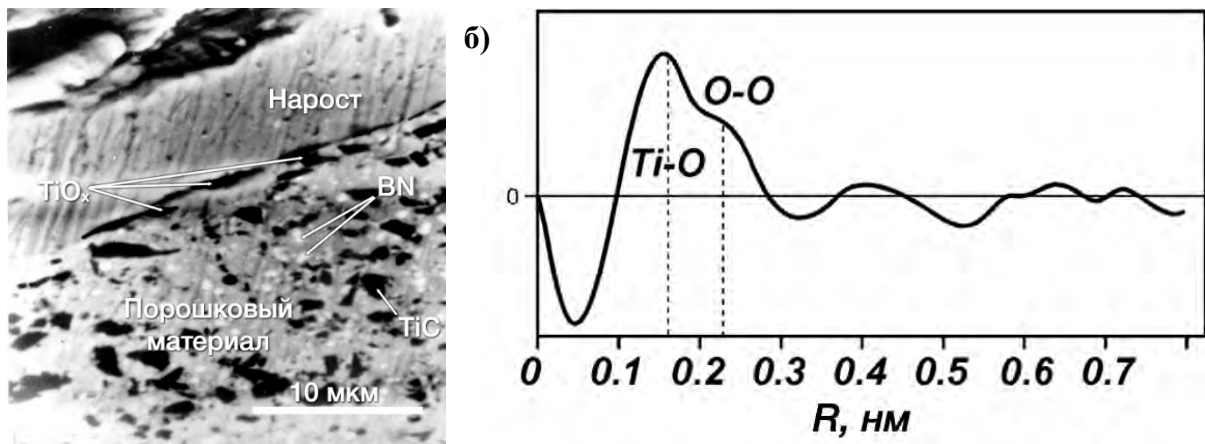


Рис. 1. Образование неравновесных оксидов Ti на поверхности порошкового материала (а), атомная структура в оксидной пленке (EELFS) (б)

Система «инструмент-металл-атмосфера» является открытой для обмена энергией и материей с окружающей средой. Процессы, проходящие на поверхности режущего инструмента, крайне далеки от равновесных условий вследствие высоких скоростей и контактных нагрузок, поэтому корректно использовать неравновесный термодинамический подход для разработки покрытий, способных улучшать свои защитные свойства в процессе резания.

Адаптирующиеся покрытия должны обладать высокой твердостью, теплоустойчивостью и небольшой (менее 15 мкм) толщиной. Такие покрытия смогут генерировать вторичные защитные соединения (в основном оксиды) на поверхности, обладающие лучшими трибологическими свойствами в сравнении с самим покрытием.

Материалы и методы. Твердые износостойкие покрытия на поверхности режущего инструмента для высокоскоростного резания были получены PVD-методом при температуре менее 500 °С. Такая низкая температура позволяет сохранить исходную структуру подложки из быстрорежущей стали (HSS). Кроме того, дуговой PVD-метод позволяет использовать широкий диапазон возможностей для формирования одно- и многослойных композитных покрытий на основе различных нитридов, оксидов и боридов.

Для определения химического состава, электронной и атомной структуры поверхности лунки износа использовались следующие методы: электронная спектроскопия (ESCALAB Mk2, VG, Англия, Al K α , $h\nu = 1486,6$ эВ); Оже-спектроскопия ($E_0 = 0,5 \dots 4$ кэВ, источник LEG-200); спектроскопия высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами (EMU-50, $E_0 = 0,5 \dots 100$ эВ); спектроскопия протяженных тонких структур энергетических потерь электронов; масс-спектрометрия вторичных ионов

(SQ-300, Ar^+ , диапазон масс 0...300 amu). Поверхность образцов подверглась очистке аргоном.

Результаты и обсуждение. Дальнейшая тенденция совершенствования элементного состава и архитектуры покрытий для высокоскоростного сухого резания вызвана увеличением скоростей резания и потребностью обрабатывать труднорежущие материалы, такие как закаленные стали, сплавы Al и Ti, Ni-Al и т. д. Столь тяжелые условия резания требуют использования сложных защитных покрытий с высокой твердостью и вязкостью разрушения, низкой теплопроводностью и коэффициентом трения, адгезионной совместимостью с матрицей и минимальным налипанием обрабатываемого материала на инструмент. Такими же свойствами должны обладать и вторичные оксиды, формирующиеся на поверхности покрытия.

Покрытия TiAlN были протестированы при резании сложных материалов (сталь H13, 50 HRC; TiAl6V4; Waspalloy) [3, 4].

Исследование поверхности износа покрытия методом РФС показывает одновременное образование оксидов Ti и Al (см. рис. 2).

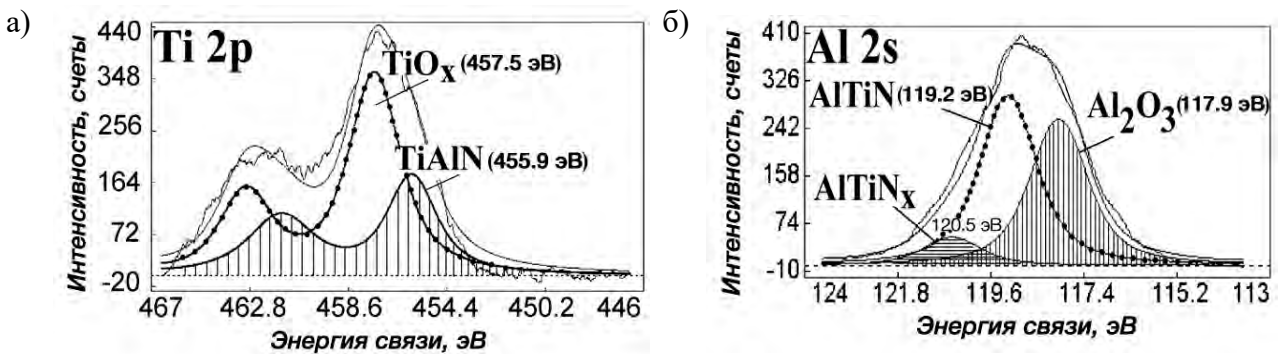


Рис. 2. Исследование тонких слоев с поверхности лунки износа на покрытии TiAlN методом РФС: *а* – линия Ti 2p_{1/2} – 2p_{3/2}; *б* – линия Al 2s

Оксиды титана в процессе резания уносятся вместе со стружкой, в то же время оксиды алюминия остаются на поверхности покрытия, защищая нижележащие слои от износа. Они обладают хорошими защитными свойствами: высокая твердость, низкий коэффициент трения и низкая теплопроводность. Компьютерное моделирование распределения температур при резании, представленных на рис. 3, показывает, что трибопленки Al_2O_3 проявляют термобарьерные свойства, из-за чего снижают нагрев покрытия и резца в целом.

Такие многообещающие свойства вторичных пленок оксида алюминия проявляются благодаря повышению содержания Al в покрытии TiAlN. Однако высокое содержание алюминия изменяет структуру комплексного нитрида с кубической (твердой) на гексагональную (мягкую). Поэтому требуется ограничить чрезмерное увеличение алюминия в покрытии. Добавление Cr в состав TiAlN должно стабилизировать решетку.

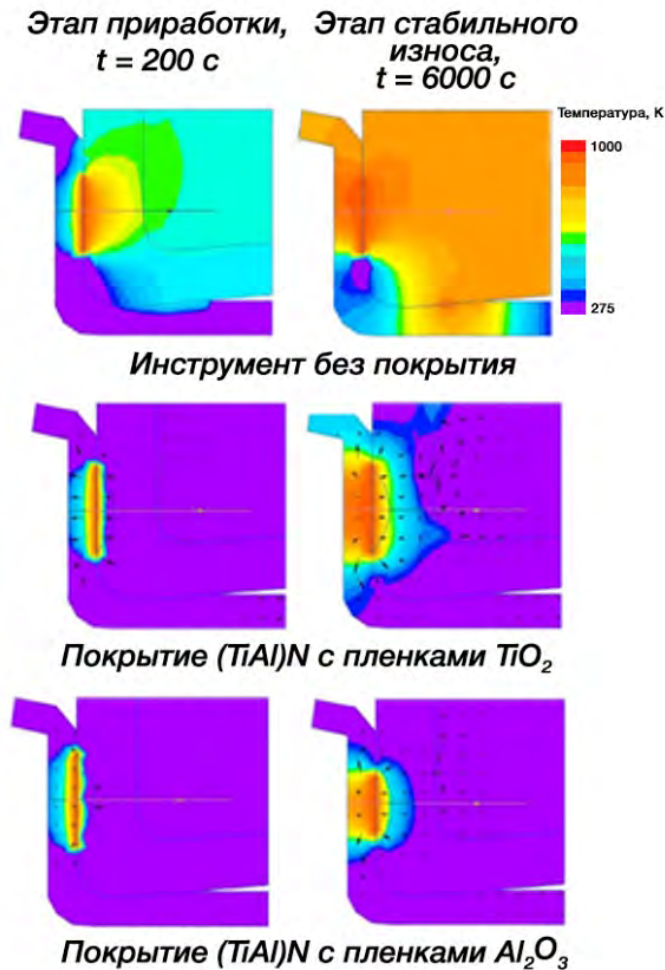


Рис. 3. Карты распределения температуры в системе «резец-стружка» с различными вторичными оксидами на поверхности.

Наши результаты в работе [5] показали, что Cr в подобном нитриде существенно изменяет его фазовый состав. Увеличение растворимости AlN приводит к снижению окислительной способности покрытия и формированию пленок Al_2O_3 с сапфиropодобной структурой, TiO_2 и сочетания оксидов Cr_3^+ и Cr_4^+ (рис. 4). Твердые пленки Cr_2O_3 также вносят позитивный вклад в износостойкость всего покрытия. Данные трибооксиды обладают смазывающими свойствами и могут улучшать стойкость к износу в синергии с защитными пленками на основе алюминия. Подводя итог, можно сказать, что в процессе износа покрытий TiAlN и (TiCrAl)N на поверхности образуются защитные сапфиropодобные трибооксиды, поливалентные смазывающие трибооксиды Al и Cr и некоторое количество рутилоподобных пленок, которые не проявляют защитных свойств (при повышенной температуре).

Необходимо уточнить, что вышеупомянутые оксиды не существуют в виде отдельных фаз, а химические связи Ti–O, Cr–O, Al–O обнаружены в неравновесном твердом растворе.

Оптимальное содержание Cr в покрытии $(\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Cr}_z)\text{N}$ с низким ($0,05 < x < y$, $x/y < 1$) содержанием Ti может быть описано формулой

$$z = (1/7 \div 1/5) \cdot (x - y). \quad (1)$$

Дальнейшее улучшение покрытия привело к экспериментам с нанокристаллическим адаптирующимся PVD-покрытием $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}$ [6]. Методами XPS и EELFS на поверхности покрытия были обнаружены оксидные пленки с мулитоподобной структурой, обладающие отличными защитными свойствами.

Трибоокисление и износ – динамические процессы, во время которых поверхность обогащается защитными оксидами. Данный процесс можно контролировать путем увеличения степеней свободы открытой термодинамической системы. Основываясь на данном предположении, были созданы износостойкие покрытия на основе поливалентных металлических нитридов: Cr, Nb и W.

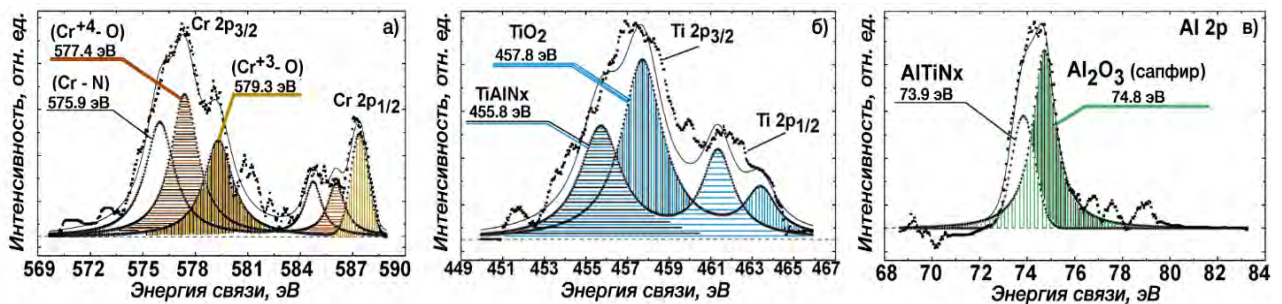


Рис. 4. Линии тонких структур с поверхности лунки износа на покрытии TiAlCrN полученные методом РФС: а – Cr 2p1/2 – 2p3/2; б – линия Ti 2p1/2 – 2p3/2; в – линия Al 2s

Химический состав лунки износа многослойных покрытий $(\text{Ti}_{25}\text{Al}_{65}\text{Cr}_{10})\text{N}/\text{WN}$ и $(\text{Ti}_{25}\text{Al}_{65}\text{Cr}_{10})\text{N}/\text{NbN}$ на стабильном этапе износа [7, 8] показал, что на поверхности формируются оксиды W и Nb различной валентности (см. рис. 5, а, б) вместе с оксидами Cr, Ti, Al, похожими на ранее представленные на рис. 4. Все данные оксиды локализуются в крайне тонком (менее 10 нм) поверхностном слое. Видимо, эти оксиды имеют различную силу внутриатомных связей, потому их относительное количество меняется на протяжении всего процесса износа. Наиболее прочные оксиды обогащают поверхность, другие же удаляются вместе со стружкой. Таким образом, улучшаются защитные свойства оксидных пленок.

Эволюция химического состава и атомной структуры вторичных защитных оксидов на поверхности наноламинатного покрытия $(\text{Ti}_{20}\text{Al}_{55}\text{Cr}_{20}\text{Si}_3\text{Y}_2)\text{N}/(\text{Ti}_{25}\text{Al}_{65}\text{Cr}_{10})\text{N}$ на различных (от приработки до разрушения) этапах износа была исследована в работе [9].

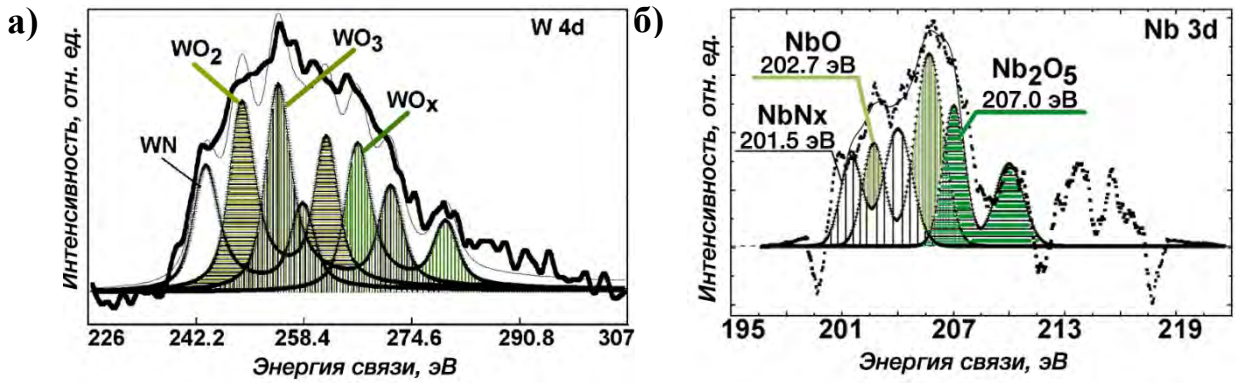


Рис. 5. Тонкая структура поверхности износа покрытий (TiAlCr)N/WN и (TiAlCr)N/NbN, полученная методом XPS: *a* – группа W 4d; *б* – группа Nb 3d

Было обнаружено, что отдельные островки неравновесных нитридов и оксидов формируются уже на начальной стадии износа. Аморфные пленки (см. рис. 6, *a*) имеют толщину порядка 1.8 нм. Лишь ближайшие координационные сферы с расстоянием до 0.4 нм формируют пик. На этом этапе первые вторичные оксиды формируются в результате высокого контактного давления.

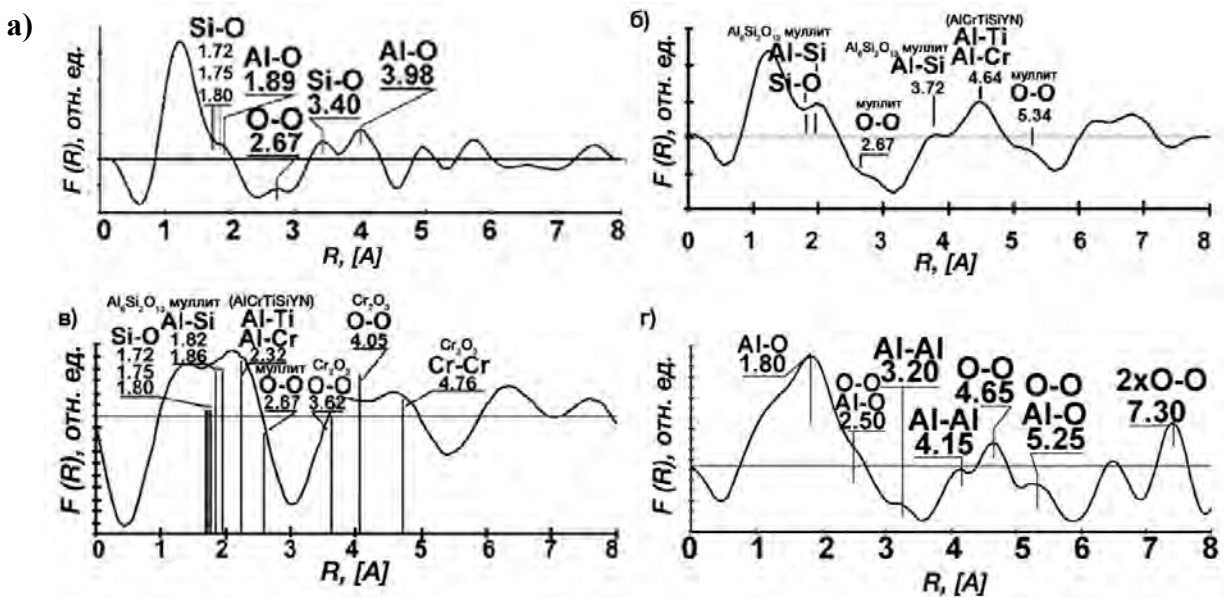


Рис. 6. Эволюция координации атомов в пленках вторичных оксидов после различной длины резания: *a* – 5 м; *б* – 15 м; *в* – 30 м; *г* – 60 м. Рис. *б*, *в* были опубликованы в работе [9]

Как можно увидеть на рис. 6, оксиды Al и Si с муллитоподобной структурой формируются после 15 м резания. После 30 м процесс формирования оксидов развивается дальше, на поверхности лунки износа появляются новые оксиды. Были обнаружены сапфиropодобная фаза Al_2O_3 и фаза Cr_2O_3 с высоким уровнем структурных дефектов. Толщина трибопленок выросла с 1,8 до 6 нм.

В конце стадии приработки оксидная пленка покрывает всю контактную площадь «резец-стружка». Начинается процесс динамической рекристаллизации.

Дальнейшие исследования демонстрируют, что после 100 м реза атомная структура поверхности инструмента снова начинает меняться (см. рис. 6, з). Дальний порядок связи в трибопленках исчезает, структура снова становится аморфной.

Причина образования аморфных зон на данном этапе – повышение износостойкости вследствие аккумуляции повреждений в покрытии и локальное отшелушивание «старых» оксидов.

Выводы. Наноструктурные и, в особенности, наноламинатные покрытия на основе сложных нитридов демонстрируют отличную работоспособность в условиях высокоскоростного сухого трения не только легкообрабатываемых материалов (например, стали С45), но и достаточно сложных – сталей с твердостью 55...60 HRC, аустенитных нержавеющей сталей, сплавов Ni-Al для лопаток турбореактивных двигателей. Столь существенное улучшение износостойкости вызвано адаптивным процессом, связанным с образованием защитных трибооксидов в тонком поверхностном слое нитридного покрытия.

Необходимо отметить, что данные адаптивные покрытия оптимизированы для обработки конкретных материалов при конкретных режимах.

Наблюдение за механизмами износа на поверхности покрытия позволили сделать вывод, что состав обрабатываемого материала должен содержать минимальное количество элементов, присутствующих и в инструменте реза.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 21-79-10044.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai, M., Zhou, K., Yuan, Z., Ding, Q., Fu, Z. The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools. *Diamond Relat. Mater.* 2000, 9, 1753-1757 DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00296-X.
2. Fox-Rabinovich, G. S., Kovalev, A. I., Shuster, L. Sh., Bokiy, Yu. F., Dosbayeva, G. K., Wainstein, D. L., Mishina, V. P. On characteristics features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting 2. Cutting tool friction control due to the alloying of the HSS-based deformed compound powder material. *Wear* 1998, 214, 279-286 DOI: 10.1016/S0043-1648(97)00157-9.
3. Fox-Rabinovich, G. S., Weatherly, G. C., Dodonov, A. I., Kovalev, A. I., Veldhuis, S. C., Shuster, L. S., Dosbaeva, G. K., Wainstein, D. L. Nano-crystalline FAD (filtered arc deposited) TiAlN PVD coatings for high-speed machining application. *Surf. Coat. Technol.* 2004, 177-178, 800-811, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.05.004.
4. Fox-Rabinovich, G., Veldhuis, S. C., Kovalev, A. I., Wainstein, D. L., Gershman, I. S., Korshunov, S., Shuster, L. S., Endrino, J. L. Features of self-organization in ion modified nanocrystalline plasma vapor deposited AlTiN coatings under severe tribological conditions. *Journ. Appl. Phys.* 2007, 102, 074305 DOI: 10.1063/1.2785947.
5. Kovalev, A. I., Wainstein, D. L., Rashkovskiy, A. Y., Fox-Rabinovich, G. S., Yamamoto, K., Veldhuis, S., Aguirre, M., Beake, B. D. Impact of Al and Cr alloying in TiN-based PVD coatings on cutting performance during machining of hard to cut materials. *Vacuum* 2010, 84, 184-187, DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.06.019.

6. Fox-Rabinovich, G. S., Veldhuis, S. C., Dosbaeva, G. K., Yamamoto, K., Kovalev, A. I., Wainstein, D. L., Gershman, I. S., Shuster, L. S., Beake, B. D. Nanocrystalline coating design for extreme applications based on the concept of complex adaptive behavior. *Journ.Appl.Phys.* 2008, 103, 083510 DOI: 10.1063/1.2904907.

7. Kovalev, A. I, Rashkovsky, A. Yu., Fox-Rabinovich, G. S., Veldhuis, S., Beake, B. D. Regularities of Tribooxidation and Damageability at the Early Stage of Wear of Single-Layer (TiAlCrSiY)N and Multilayer (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N coatings in the case of high-speed cutting. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016, 52, 3, 315–323 DOI: 10.1134/S2070205116030151.

8. A. Kovalev, D. Wainstein, G. Fox-Rabinovich, S. Veldhuis, K. Yamamoto. Features of self-organization in nanostructuring PVD coatings on base of polyvalent metal nitrides under severe tribological conditions. *Surf. Interf. Anal.* 2008, 40, 881–884 DOI: 10.1002/sia.2733.

9. Fox-Rabinovich, G., Kovalev, A., Veldhuis, S., Yamamoto, K., Endrino, J. L., Gershman, I. S., Rashkovskiy, A., Aguirre, M. H., Wainstein, D. L. Spatio-temporal behaviour of atomic-scale tribo-ceramic films in adaptive surface engineered nano-materials. *Sci. Rep.* 2015, 5, 8780 DOI: 10.1038/srep08780.

Контакты:

e.konovalov@chermet.net (Коновалов Егор Павлович);

a.kovalev@chermet.net (Ковалев Анатолий Иванович);

d.wainstein@chermet.net (Вайнштейн Дмитрий Львович);

v.vahrushev@chermet.net (Вахрушев Владимир Олегович);

s.atamanov@chermet.net (Атаманов Сергей Максимович);

a.tomchuk@chermet.net (Томчук Александр Александрович).