ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПЛАСТИНАХ ИЗ РЕЖУЩЕЙ КЕРАМИКИ ВОК-60

Кабаков В.С.,
студент Армавирского механико–технологического института
г. Армавир Краснодарского края
Научный руководитель к.т.н., доцент кафедры машиностроения АМТИ
Пучкин В.Н.

Невозможно решить проблему на том же уровне, на котором она возникла. Нужно стать выше этой проблемы, поднявшись на следующий уровень.

Альберт Эйнштейн

Ключевые слова: ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, НАНОПОКРЫТИЯ, НАНОМАТЕРИАЛ, МИКРОТВЁРДОСТЬ, ПЛАСТИНА, РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА, КРИСТАЛЛИТ

В настоящее время особый интерес вызывают исследования экологически чистых технологий по получению нанопокрытий с размерами зерен менее 100 нм, позволяющих реализовать в одном покрытии уникальный комплекс свойств, в том числе необходимых для режущих инструментов.

Механические свойства наноматериалов можно варьировать в широких пределах путем изменения формы и структуры входящих в них наночастиц, а также структуры и свойств границ их раздела.

У наноматериала с уменьшением размеров частиц наблюдается рост теплоемкости и, как следствие, внутренней энергии и энтропии системы. Это означает, что у поверхности при увеличении внутренней энергии и повышении твердости может увеличиваться пластичность вследствие роста энтропийного фактора, в то время как в обычных материалах с увеличением твердости возрастает хрупкость [1], [2].

Все без исключения материалы в виде тонкой пленки имеют характеристики, значительно отличающиеся от объемного (монолитного) материала, причем чем тоньше покрытие, тем сильнее отличаются его свойства. На рисунке 4.5, показана тенденция изменения предела прочности материала от толщины пленки. Такая тенденция связана с тем, что в процессе формирования тонкая пленка сначала не сплошная, а состоит из отдельных островков, которые затем увеличиваются, сливаются друг с другом вплоть до образования сплошного слоя. При этом изменяется и плотность формируемой пленки (рисунок 1).

Доказано, что роль поверхностей раздела между элементами структуры (нанозерна, нанокристаллиты, нанофазы и т.д.) наноматериала очень важна, но не всегда определяющая.

Роль среднего размера элемента структуры наноматериала сегодня остается ключевой.

Кроме того на рисунке 1 представлена зависимость экологически чистого процесса изменения микротвердости покрытия пластин из режущей керамики ВОК-60, от среднего размера его зерна. Видно, что измельчение зерновой структуры материала покрытия сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзеренным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения твердости требуется затормозить процесс скольжения по межзеренным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзеренных границ. Эта проблема может быть решена синтезом многофазной (нанокомпозитной) структуры, которая имеет нано-размерные поверхности раздела с высокой когезионной прочностью. Развитие исследований в указанном направлении в скором времени сделает возможным синтез ультратвердых покрытий нового поколения – имеющих твердость до 100 ГПа в сочетании с достаточно высокой трещиностойкостью.

Для нанесения нанопокрытий используем следующие основные технологические методы:

- осаждение покрытий в условиях ионного ассистирования;
- осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины;
- осаждение многофазных покрытий;
- технологическая комбинация перечисленных методов.

Первый метод – процесс физического осаждения покрытий в сопровождении ионным пучком (ионно-стимулированное осаждение) является наиболее простым для формирования нанопокрытий.

Методы, которые используются для осаждения покрытий в сопровождении пучком, в наиболее простом случае заключаются в том, что на подложку из отдельных источников поступает металлический пар и ускоренные частицы.

Ионная бомбардировка управляет механизмом роста конденсируемого покрытия при помощи энергии, поставляемой в плёнку ионами. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в очень малых объёмах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя реакции и диффузионные процессы. Это приводит к уменьшению размеров зёрен, способствует формированию нанокристаллических плёнок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно

регулировать размеры и ориентацию зёрен и, как следствие, управлять микротвердостью, плотностью, стехиометрией и остаточными напряжениями в покрытиях.

На основании исследований влияния энергии ионов (определяемой потенциалом подложки) на размеры кристаллитов получены зависимости размеров кристаллитов (Ti,Cr)N от потенциала подложки при осаждении этих покрытий электродуговым способом на пластины из режущей керамики ВОК-60 (рисунок 2, а). Видно, что минимальные размеры кристаллитов находятся в пределах 8…10 нм при потенциале порядка 200 В (имеется в виду отрицательный потенциал, ускоряющий положительные ионы к подложке).

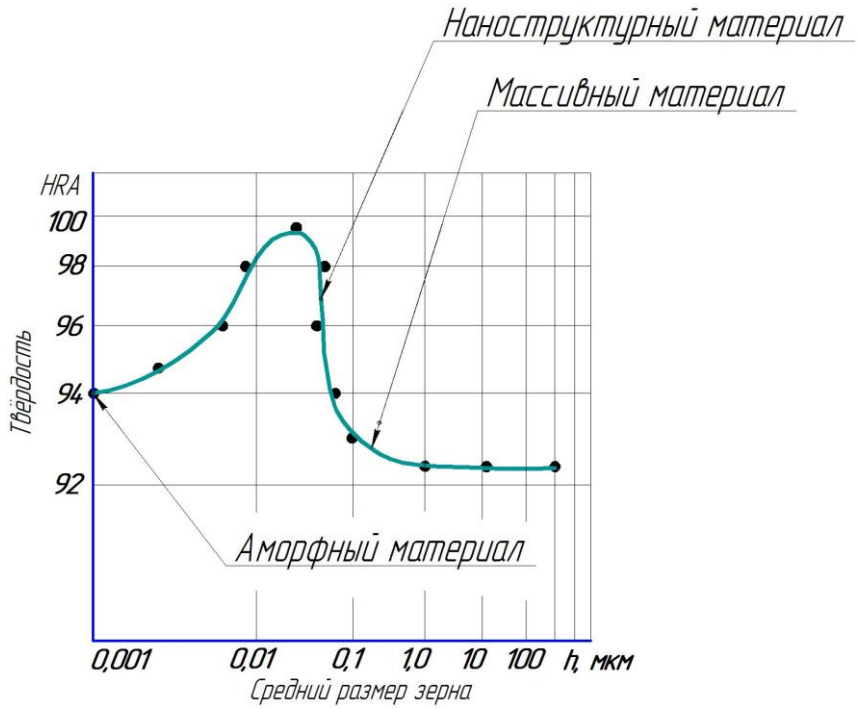
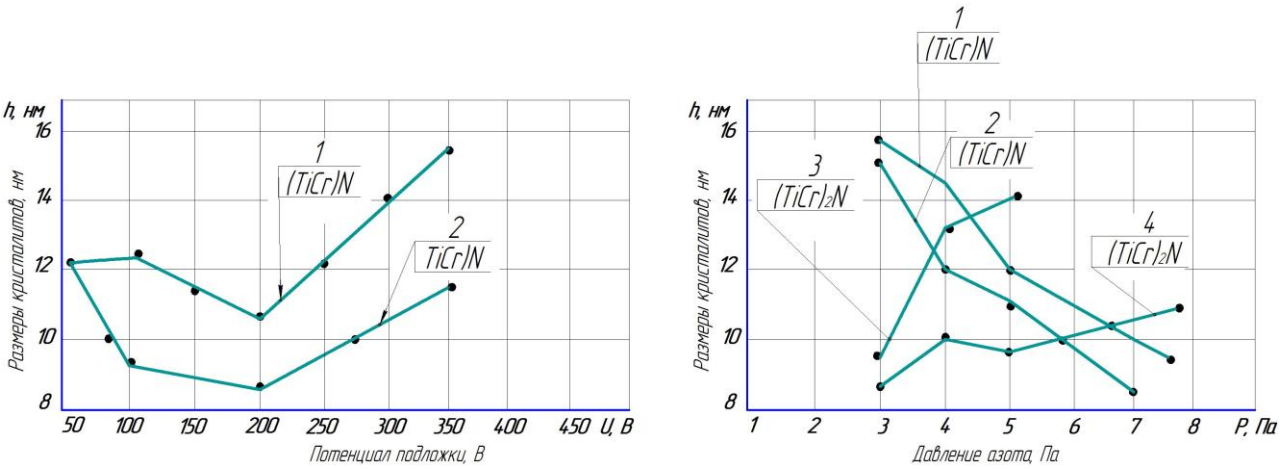


Рисунок 1 – Зависимость экологически чистой технологии изменения микротвердости покрытия пластин из РК ВОК-60, от среднего размера зерна

При дальнейшем повышении потенциала размеры кристаллитов несколько увеличиваются за счёт повышения температуры в зоне конденсации. При этом размеры кристаллитов покрытия, осаждённого на подложку пластин из твёрдого сплава и пластин из режущей керамики несколько больше, чем на подложку из быстрорежущей стали.

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на размеры кристаллитов, является давление азота (рисунок 2, б).

Из рисунка 2, б видно, что с увеличением давления азота до 7 Па размеры кристаллитов (TiCr)2N уменьшаются с 16 до 9 нм, в то время как размеры кристаллитов (TiCr)2N увеличиваются с 9 до 14 нм. При этом размеры кристаллитов и скорость их формирования на подложках пластин из твёрдого сплава, пластин из режущей керамики ВОК-60 и быстрорежущей стали различны.



а) *б)*

Рисунок 2 - Влияние на размеры кристаллитов давления азота: а) - зависимости размеров кристаллитов (Ti,Cr)N от потенциала подложки при осаждении этих покрытий электродуговым способом на пластины из РК ВОК-60; б) - давления азота на размеры кристаллитов, осаждённых на пластинах из РК ВОК-60

Таким образом, на размеры кристаллитов влияют не только энергия ионов, но и состав покрытия, материал и температура подложки, давление, а также целый ряд других факторов.

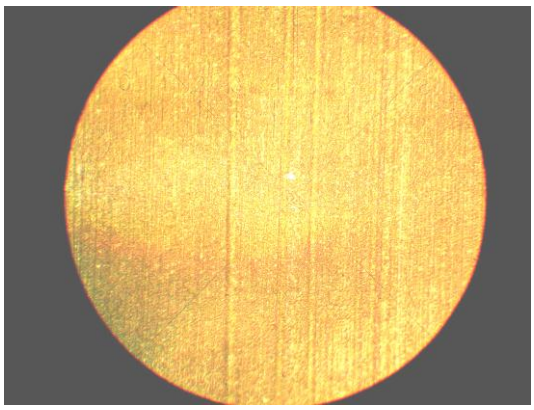
Поэтому в каждом конкретном случае необходимо оптимизировать процесс осаждения в зависимости от конкретных условий эксплуатации инструмента с покрытием.

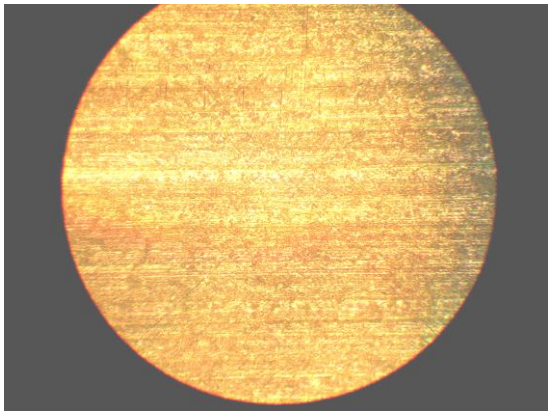
Для сравнения на рисунке 3 приведены фотографии микроструктуры покрытий, полученных двумя различными методами – традиционным электродуговым испарением и осаждением в сопровождении ионным пучком с энергией 120 эВ.

Хорошо видно, что покрытия пластин из режущей керамики ВОК-60, осажденные в сопровождении ионным пучком, характеризуются повышенной однородностью (рисунок 3 а), в то время как в покрытиях, полученных стандартным методом, присутствует значительное количество микрокапель и других дефектов (рисунок 3 б).

Второй метод осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины. Увеличение трещиностойкости твердых покрытий за счет создания многослойных композиций заключается в создании многослойных покрытий типа TiN/NbN, TiN/VN, (TiAl)N/CrN и др. [73]. с чередующимися слоями металлов или соединений, обладающих различными внутренними напряжениями (модулями упругости) и близкими по величине коэффициентами термического расширения. Толщина отдельных слоёв должна быть настолько малой, чтобы внутри них не появлялся источник дислокаций, а дислокации, которые под действием напряжений двигались бы к границе раздела из более мягкого слоя, отталкивались бы силами, создающимися упругими напряжениями в более твёрдом слое. Общее

количество слоев покрытия выбирается в зависимости от решаемых технологических задач, и в ряде случаев может достигать двухсот.





а) *б)*

Рисунок 3 - Фотографии микроструктуры покрытий: а) - покрытия пластин из РК ВОК-60, осажденные в сопровождении ионным пучком; б) – покрытия пластин из РК ВОК-60, полученных стандартным методом

Экспериментальные исследования показывают, что микротвёрдость многослойных нанопокрытий, содержащих соединения с микротвёрдостью ~20 ГПа, увеличивается приблизительно в 2 раза, т.е. достигает значений 40 ГПа. Например максимальная твердость, получаемая для покрытия TiN/NbN с толщиной отдельных слоев 4 нм, составляет 50 ГПа, а для TiN/VN – около 55 ГПа.

В качестве примера на рисунке 4 *а* представлена структура многослойного нанопокрытия пластин из РК ВОК-60 и приведены сведения о зависимостях микротвёрдости многослойных нанопокрытий различного состава от количества слоёв, входящих в их состав (общая толщина покрытий ~2 мкм) (рисунок 4 *б*). Видно, что покрытия, состоящие из 60 слоёв при толщине каждого из слоев ~33 нм имеют высокую микротвердость.

Это связано с тем, что зёрна такого покрытия не успевают коагулировать в процессе осаждения. С увеличением количества слоев покрытия до 180 (т. е. с уменьшением толщины каждого из слоёв до 10 нм) размеры зёрен еще больше уменьшаются, и микротвёрдость покрытий TiN-NbN и TiN-ZrN достигает значений 70 ГПа. Хорошо известно, что микротвердость традиционных однослойных покрытий на основе этих же соединений в зависимости от режимов их осаждения находится в пределах 20-30 ГПа. В то же время необходимо понимать, что отмеченная выше закономерность не является универсальной и применимой для всех химических соединений. Например при увеличении количества слоев многослойного покрытия TiN-CrN свыше 80 (при их толщине менее 25 нм) его твердость наоборот снижается.

Осаждение многофазных покрытий. Комбинация двух или более нанокристаллических фаз в составе одного покрытия обеспечивает сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению

микротвердости. Такие покрытия состоят из основной твёрдой нанокристаллической фазы, на границах зёрен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической или аморфной фазы, препятствующий росту зёрен основной фазы. Другими словами, твёрдые зёрна первой фазы отделены друг от друга, покрыты тонкой сетью атомов другой фазы, сегрегированных на их поверхностях.

Структурные составляющие таких покрытий должны удовлетворять целому ряду требований: иметь ограниченную смешиваемость в твердом состоянии, термодинамически обусловленную сегрегацию в ходе синтеза, определенное химическое сродство друг к другу для усиления межфазного взаимодействия на границах нанозерен.

В качестве удачных примеров можно привести покрытия, синтезированные на основе систем TiN–iB, TiN–B–N, (TiSiAl)N, TiN–Cu, ZrN–Cu, AlN–Cu, а также некоторые другие системы на основе комбинаций металл-нитриды, карбид-бориды и др. [3].

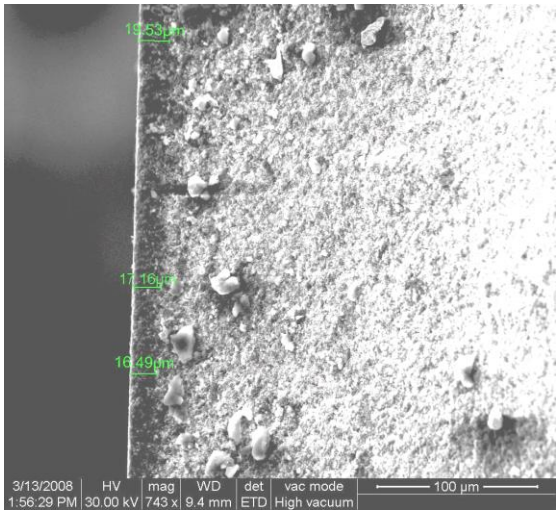
Например, при осаждении покрытия TiN–Cu добавление меди в количестве 1,5% обеспечивает формирование покрытий с размерами зерен 22 нм и приводит к увеличению микротвёрдости с 22 до 30 ГПа. При этом покрытие обладает большей трещиностойкостью, чем чистый TiN. При дальнейшем увеличении содержания меди до ~ 2% и более размеры зёрен снижаются примерно до 5 нм, но в то же время уменьшается микротвёрдость покрытия до 10…12 ГПа, а ориентация зёрен TiN и Cu становится хаотичной.

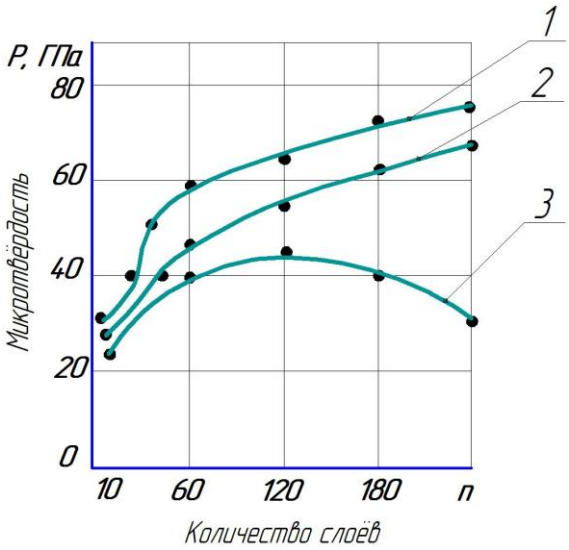
При содержании меди около 12% уровень пластической деформации покрытия составляет 53% (почти как у чистой меди). Таким образом, присутствие атомов меди (~ 2%) на поверхности растущих зёрен TiN приводит к их измельчению, но в то же время увеличивает трещиностойкость и пластичность покрытий за счёт скольжения по границам зёрен. Другим примером является покрытие ZrN-Cu, в котором максимальная микротвёрдость 54 ГПа и достаточно высокая трещиностойкость может быть достигнута введением 1,2% Cu [2]. При этом размеры зёрен покрытия составляют около 35 … 38 нм.

При увеличении содержания меди свыше 6% физико-механические характеристики нанопокрытия пластин из РК ВОК-60 значительно ухудшаются. Еще одним вариантом формирования многофазных покрытий является случай, когда зерна нанокристаллической фазы внедрены в аморфную матрицу. Целый ряд твердых материалов может быть использован для создания таких композиций. Одним из наиболее удачных примеров такой композиции является система TiN=Si3N4. В качестве примера на рисунке 4 а показана структура многослойного нанопокрытия пластин из РК ВОК-60.

Структура покрытий, полученных без легирования, представляет собой поликристаллический нитрид титана со средним размером столбчатых зерен в несколько сотен нанометров в высоту и несколько десятков нанометров в диаметре. Введение даже небольших количеств нитрида кремния в процессе конденсации покрытия приводит к дополнительному измельчению структуры и резкому росту величины микротвердости пластин из РК ВОК-60. При

содержании аморфной фазы нитрида кремния в материале покрытия в количестве 15…20 ат.% средний размер нанокристаллов TiN не превышает 7 нм. В то же время при увеличении концентрации аморфной фазы нитрида кремния среднее расстояние между нанозернами TiN становится достаточным для возникновения и развития трещин в аморфной матрице. При этом твердость покрытия с преобладанием аморфной фазы монотонно приближается к твердости нитрида кремния.





а) *б)*

Рисунок 4 - Структура многослойного нанопокрытия: а) - структура многослойного нанопокрытия пластин из РК ВОК-60; б) - зависимости микротвёрдости многослойных нанопокрытий различного состава от количества слоёв, осаждённых на пластинах из РК ВОК-60

Однако практически все из рассмотренных выше подходов на данный период находятся еще на стадии лабораторных испытаний. В самом ближайшем будущем можно ожидать производственного внедрения результатов, полученных в лабораториях. Применение нанопокрытий позволит не только повысить работоспособность инструментов с покрытиями, но и существенно расширить область их применения.

В первую очередь, речь идет о тех операциях механической обработки, где возникают нагрузки, зачастую приводящие к разрушению обычных покрытий уже в самом начале работы инструмента – резьбонарезание и черновое точение заготовок из труднообрабатываемых материалов, черновое фрезерование и др.

Выводы:

1. Установлено, что экологически чистый технологический процесс осаждения многофазных покрытий, комбинация их из двух или более нанокристаллических фаз в составе одного покрытия обеспечивает сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению микротвердости.

2. Выявлено, что при содержании меди около 12% уровень пластической деформации нанопокрытия составляет 53% (почти как у чистой меди), при этом присутствие атомов меди (~ 2%) на поверхности растущих зёрен TiN приводит к их измельчению, но в то же время увеличивает трещиностойкость и пластичность покрытий за счёт скольжения по границам зёрен.

3. Установлено, что при увеличении содержания меди свыше 6% физико-механические характеристики нанопокрытия пластин из РК ВОК-60 значительно ухудшаются.

4. Введение даже небольших количеств нитрида кремния в процессе конденсации нанопокрытия приводит к дополнительному измельчению структуры и резкому росту величины микротвердости пластин из РК ВОК-60.

5. Получены зависимости размеров кристаллитов (Ti,Cr)N от потенциала подложки при осаждении этих покрытий электродуговым способом на пластины из режущей керамики ВОК-60

Библиографический список

1. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике Изд. 4 – е перераб. М., 1969. 939 с.

2. Химическая энциклапедия в пяти томах. Изд. «Советская энциклопедия»М.: 1990.

3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т.2, М. :МИР, 1972, с. 102-103,89.

4. В.Г. Солоненко д.т.н., Пучкин В.Н., Солоненко Л.А., Кононенко Т.В. Повышение износостойкости пластин из режущей керамики путём упрочнения горячим азотированием их поверхностного слоя // СТИН. – 2009 - № 12. С. 12 – 15.