

Вакуумно-дуговые TiN покрытия на подкладках из швидкорізальної сталі Р6М5 з використанням методу іонної імплантації (РВІІД) у діапазоні потенціалів підкладки 40-400 В і тисків азоту 0,01...0,66 Па мають твердість 40...65 ГПа. Ці покриття забезпечують високу працездатність інструментів
Ключові слова: вакуумно-дугові, надтверді, наноструктура, TiN покриття

Вакуумно-дуговые TiN покрытия на подложках из быстрорежущей стали Р6М5 с использованием метода ионной имплантации (РВІІД) в диапазоне потенциалов подложки 40-400 В и давлений азота 0,01...0,66 Па обладают твердостью 40...65 ГПа. Эти покрытия обеспечивают высокую работоспособность инструментов

Ключевые слова: вакуумно-дуговые, сверхтвердые, наноструктура, TiN покрытия

Vacuum-arc TiN coatings on high-speed steel R6M5 substrate with the use of method of ionic implantation (РВІІД) in the range of potentials of substrate -40...-400 V and pressures of nitrogen 0,01...0,66 Pa have hardness 40...65 GPa. These coatings provide high working capacity of tools

Keywords: vacuum-arc, superhard, nanost-
 ruktura, TiN coutings

ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ СВЕРХТВЕРДЫЕ TiN ПОКРЫТИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ИНСТРУМЕНТОВ

А.А. Андреев

Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник*
 E-mail: aandreev@kipt.kharkov.ua

В.А. Столбовой

Инженер-исследователь 1 категории*

И.В. Сердюк

Инженер 1 категории*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
 ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108
 Контактный тел.: (057) 335-68-31

1. Введение

Вакуумно-дуговые TiN покрытия широко применяются для увеличения износостойкости инструментов, узлов трения и оснастки из закаленных сталей, поскольку обеспечивают значительное увеличение стойкости инструментов, достаточно универсальны по отношению к обрабатываемым материалам, относительно дешевы и безопасны в производстве [1].

Микротвёрдость этих покрытий составляет 23...28 ГПа, отношение H^3/E^*2 , которое служит качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении, составляет 0,197...0,27. При этом оптимальная температура подложки в процессе осаждения составляет 450...500°C. Использование метода ионной имплантации из плазменной фазы в процессе осаждения (метод РВІІД) [2] позволило уменьшить внутренние напряжения и температуру подложки, однако твердость покрытий не увеличилась. Суть метода заключается в том, что в процессе осаждения покрытий на подложку одновременно с постоянным отрицательным потенциалом подаются короткие (несколько микросекунд) отрицательные импульсы напряжения с частотой следования 0,3...1,3 кГц и амплитудой от 0,5

до 40 кВ. Путем увеличения частоты следования импульсов при технологически оптимальной амплитуде 2 кВ и одновременной подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала на подложках из нержавеющей стали X18H10T была получена твердость от 40 до 65 ГПа и отношение H^3/E^*2 до 1,364 [1].

Представляет интерес исследование свойств сверхтвердых покрытий, осажденных на подложках из быстрорежущей стали Р6М5 (HRC 62-64) в широком диапазоне давлений азота и потенциалов подложки 10-400В, а также испытания режущих пластин из быстрорежущей стали Р6М5 с этими покрытиями.

Целью данной статьи является исследование свойств вакуумно-дуговых TiN покрытий, осажденных с применением ионной имплантации из газометаллической плазмы (метода РВІІД) на подложках из закаленной быстрорежущей стали Р6М5 в широком диапазоне давлений и потенциалов подложки.

2. Методика экспериментов и исследований

Покрытия TiN были получены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки

«Булат-6» [3]. В такой установке возможно осаждение TiN покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения.

Испаряемый материал – титановый сплав VT1-0. Ток дуги составлял 85 А. Давление азота в вакуумной камере изменяли в диапазоне 0,01...0,66 Па. Расстояние от испарителя до подложки – 250 мм. В качестве подложки использованы пластины из закаленной (HRC 63-64) быстрорежущей стали Р6М5 размером 20x20x10 мм.

В процессе осаждения на подложку подавали одновременно импульсы отрицательного потенциала длительностью 10 мкс с частотой следования 7 кГц и амплитудой 2 кВ и постоянный отрицательный потенциал в диапазоне 40 - 400 В. Температура подложки, измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары, и инфракрасного пирометра. Температура в основном связана с величиной постоянного потенциала на подложке и составляла 120...570°C.

Перед нанесением покрытий производили очистку и активацию поверхности подложек бомбардировкой ионами титана при отрицательном потенциале 1 кВ, давлении остаточных газов в камере около 0,0013 Па и токе разряда 85 А в течение 3...4 мин. Толщина покрытий составляла 7 мкм.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном Cu-K α излучении.

Морфология поверхности и структура излома покрытий исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Для их получения покрытия осаждали на медной подложке толщиной 0,2 мм.

Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью микроиндентора «Микрон-Гамма» с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 Г с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах F-h.

Стойкость режущих пластин из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытиями TiN производили при точении стали 45. Режимы резания: скорость резания $V = 103$ м/мин, подача $S = 0,15$ мм\об, глубина резания $t = 3$ мм.

3. Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности покрытий осажденных как при постоянном смещении - 230 В без имплантации, так и при одновременной ионной имплантации, имеет одинаковый характер. Поверхность ячеистая с размерами ячеек 0,5...3 мкм (рис. 1). На покрытии присутствуют макрочастицы (капли), но их количество в последнем случае меньше, чем при обычном режиме осаждения.

На поверхности покрытий, осажденных при постоянном потенциале -5 В и воздействии импульсов, ячейки на поверхности отсутствуют, и имеется много макрочастиц (рис. 2). Покрытие при этом имеет твердость 36...44 ГПа.

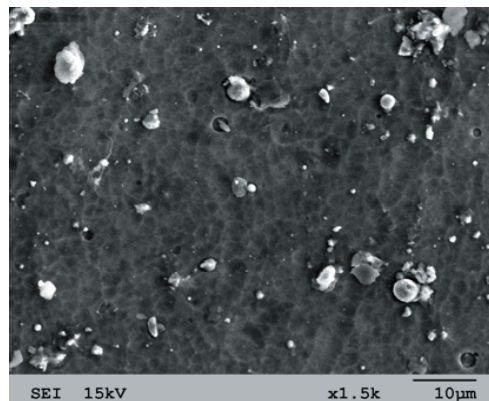


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий TiN. $U_n = -230$ В, $U_{ни} = -2$ кВ, $I_d = 85$ А, $p_N = 0,66$ Па, $f = 7$ кГц

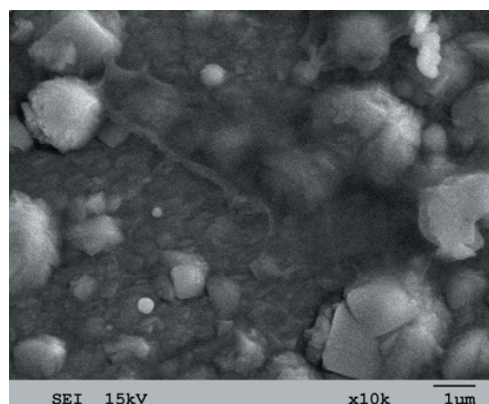


Рис. 2. Морфология поверхности покрытия, осажденного при потенциале подложки -5 В. $U_{ни} = -2$ кВ, $I_d = 85$ А, $p_N = 0,66$ Па, $f = 7$ кГц

При имплантации в сочетании с достаточно высоким уровнем постоянного потенциала (-230...-400 В) частиц капельной фазы существенно меньше. Они на поверхности имеют конусообразную форму, а в объеме покрытия обнаруживаются большей частью только их следы. На микрофотографиях изломов обих покрытий хорошо заметна столбчатая структура (рис 3, 4).

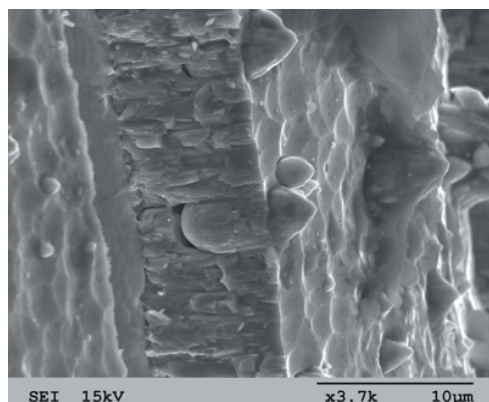


Рис. 3. Фрактограмма излома покрытий TiN, осажденных без имплантации. $U_n = -230$ В, $I_d = 85$ А, $p_N = 0,66$ Па

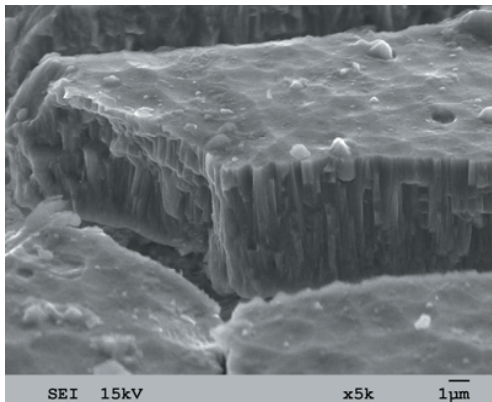


Рис. 4. Фрактограмма излома покрытий TiN, осажденных с имплантацией. $U_n = -230$ В, $U_{пи} = -2$ кВ, $I_d = 85$ А, $p_n = 0,66$ Па, $f = 7$ кГц

Зависимость твердости покрытий от давления азота приведена на рис. 5, 6. Как видно из рисунка, зависимость твердости от давления азота для покрытий, осажденных без имплантации, практически не отличается от известной, в частности, приведенной в [4]. В случае покрытий с имплантацией твердость во всем диапазоне давлений находится в пределах 55...65 ГПа. При этом имеют место большие отклонения в результатах измерений, вызванные наличием мягкой капельной фазы, как в объеме покрытий, так и на их поверхности. Поэтому были приняты результаты измерений более близкие к максимальным.

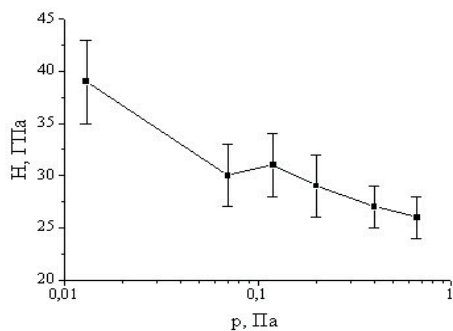


Рис. 5. Зависимость твердости покрытий TiN от давления азота. $U_n = -230$ В, $I_d = 85$ А

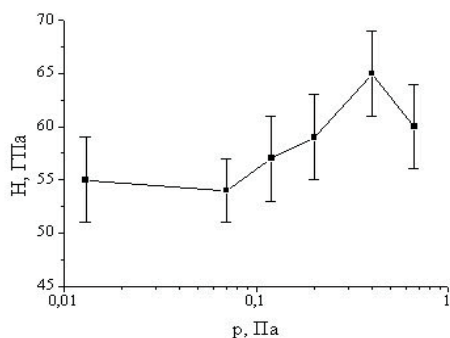


Рис. 6. Зависимость твердости покрытий TiN от давления азота. $U_n = -230$ В, $U_{пи} = -2$ кВ, $f = 7$ кГц, $I_d = 85$ А

Как видно из графика 5, зависимость твердости от давления азота, который не отличается от известной,

в частности, [1]. В случае покрытий с имплантацией твердость во все диапазоне давлений находится в пределах 55...65 ГПа. При этом имеют место большие отклонения в результатах измерений, вызванные наличием мягкой капельной фазы как в объеме покрытий, так и на их поверхности - см. рис. 2. Поэтому были приняты средние результаты измерений.

Известно, что с увеличением давления азота уменьшается количество и размеры капель титана в покрытии [1, 4]. При давлении около 0,01 Па твердость покрытий, осажденных без имплантации, максимальна, однако из-за они на режущем инструменте практически неработоспособны из-за высокой хрупкости, вызванной, вероятно, присутствием двух фаз (Ti_2N и TiN), а также большим количеством капельной фазы. С увеличением давления азота твердость покрытий снижается (рис. 5), они становятся монофазными (TiN), более устойчивыми к износу при резании и эрозии [5, 6], уменьшаются количество и размеры капель титана. Наиболее устойчивы к различным видам износа покрытия с твердостью 25 ГПа.

При осаждении покрытий с имплантацией в области давления 0,01 Па количество и размеры капель также достаточно велики (хотя несколько меньше, чем в покрытиях без имплантации), однако их твердость превышает 40 ГПа. Некоторое увеличение твердости покрытий, осажденных с имплантацией (рис. 6), при увеличении давления можно объяснить уменьшением влияния количества и размеров капель на результаты измерений.

Кривые зависимости твердости покрытий от постоянного потенциала подложки приведены на рис. 7, 8.

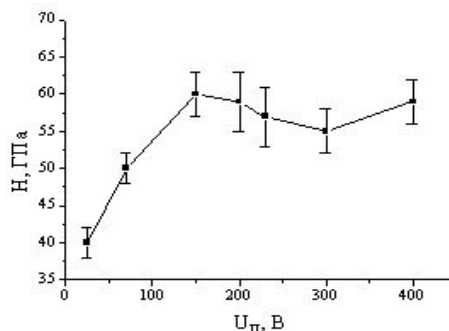


Рис. 7. Зависимость твердости покрытий TiN от потенциала подложки при $I_d = 85$ А, $p = 0,3$ Па, $U_{пи} = -2$ кВ, $f = 7$ кГц

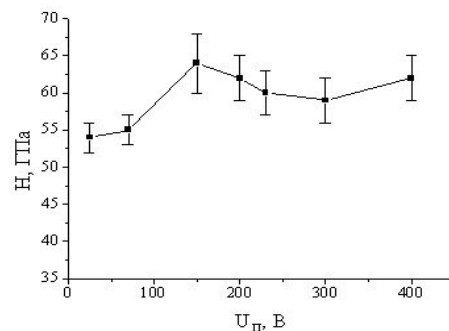


Рис. 8. Зависимость твердости покрытий TiN от потенциала подложки при $I_d = 85$ А, $p = 0,66$ Па, $U_{пи} = -2$ кВ, $f = 7$ кГц

Как видно из графиков, диапазон повышенной твердости покрытий имеет место преимущественно при давлении 0,66 Па.

Имеется тенденция к увеличению разброса твердости при уменьшении постоянного потенциала, что может быть связано с увеличенным количеством капель титана как на поверхности, так и в объеме покрытий, что, несомненно, отражается на величине общей твердости и точности измерений. Увеличивающееся количество макрочастиц при снижении потенциала подложки можно объяснить следующим. Макрочастицы в плазменном объеме заряжены отрицательно и при приближении к подложке, имеющей отрицательный потенциал, отталкиваются от нее. При более высоких потенциалах (-200...-400 В) на подложку попадают только крупные макрочастицы, а при малых – практически все, которые находятся в плазменном потоке.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных как при подаче импульсов, так и без них показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой.

У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки (0,42668...0,42808) по сравнению с массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительное уширение дифракционных линий (в 7-9 раз шире, чем для массивного TiN).

Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно [200] при низких значениях постоянного потенциала (-5...-20 В). По мере его увеличения уменьшается интенсивность линий [200], увеличивается [111], а при значениях более 200 В присутствуют только линии [111].

При длительном хранении в комнатных условиях, а также при отжиге в вакууме при 700°C в течение двух часов твердость покрытий снижается на 6...15 %, существенно снижаются значения H^3/E^{*2} . Относительное снижение этих величин больше для покрытий, полученных при меньших температурах подложки.

Характерной особенностью сверхтвердых покрытий является наличие двухуровневой зеренной структуры, а именно зерна субмикронного размера 100...300 нм фрагментированы на более мелкие нанофрагменты размерами 10...20 нм с малоугловыми границами [7, 8]. При этом обнаруживается разориентация этих нанофрагментов, которая приводит к формированию специфической дефектной субструктуры с необычно высокими (до 50°-60° мкм⁻¹) локальными градиентами ориентации кристаллической решетки. Максимальные значения этих градиентов наблюдаются в направлениях, лежащих в плоскости покрытий вблизи границ зерен.

Эта субструктура, а также локальные внутренние напряжения и связанные с ней высокие кривизна-кручение кристаллической решетки, являются существенным фактором упрочнения покрытия.

Таким образом, сверхвысокая твердость покрытий TiN объясняется масштабным фактором (размер кристаллитов 10...20 нм) с высоким уровнем разориентировок, а также высокими внутренними напряжениями, которые снижают эффективность источников генерации дислокаций Франка-Рида, а также их подвижности, в особенности, в кристаллах сильными ковалентными связями, к которым принадлежит нитрид титана.

В МГТУ «Станкин» (Москва) были проведены испытания режущих пластин из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытиями TiN, осажденными по обычной технологии и с имплантацией.

Исследования стойкости режущих пластин из быстрорежущей стали Р6М5 с покрытиями TiN проводились путем точения стали 45. Испытаниям подвергались пластины без покрытий, с покрытиями с имплантацией и без нее. Покрытия TiN были нанесены на переднюю поверхность резцов. Результаты испытаний приведены на рис. 9.

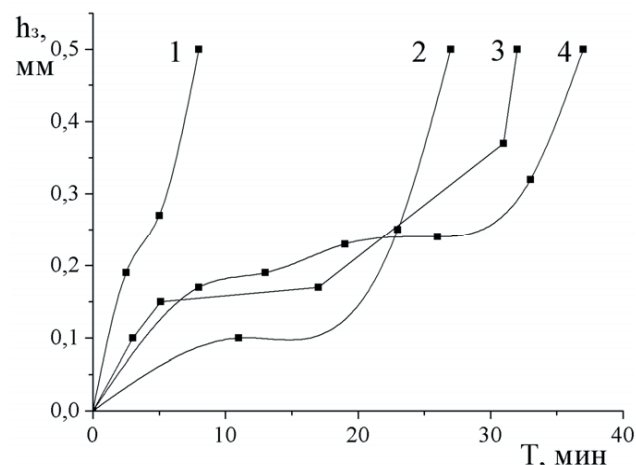
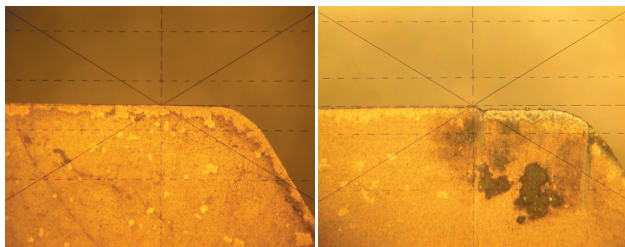


Рис. 9. Графики зависимости износа режущей пластины по задней поверхности от времени точения. (ст 45, $V = 103$ м/хв, $S = 0,15$ мм\об, $t = 3$ мм.). 1 – без покрытия, 2 – покрытие без имплантации ($U_n = -230$ В), 3 – покрытие с имплантацией ($U_n = -20$ В), 4 – покрытие с имплантацией ($U_n = -150$ В)

Как видно из рисунка резец с покрытием TiN без имплантации показал увеличение стойкости в 3,4 раза, резцы с покрытием TiN, осажденным в условиях с имплантацией, более 4 раз. При этом температура резцов в процессе осаждения составляла для резцов с покрытиями без имплантации около 500°C, для резцов с покрытиями с имплантацией около 140°C и 200°C.

При давлении около 0,01 Па твердость покрытий, осажденных по обычной технологии, максимальна, однако на режущем инструменте они неэффективны из-за высокой хрупкости, вызванной, вероятно, присутствием нескольких фаз (Ti, Ti₂N и TiN), а также большим количеством капельной фазы. При осаждении покрытий с имплантацией в области давлений 0,01 Па количество и размеры капель также велики, и их твердость >40 ГПа. Стойкость инструментов с такими покрытиями оказывается такой же величины, как и с покрытиями, осажденными при более высоких давлениях.

На рис. 10 представлены фотографии режущих кромок закаленных резцов Р6М5 перед и после точения. Для резца с покрытием износ по передней поверхности становится существенным после 17 минут работы, при этом целостность покрытия не нарушена. Покрытие на передней поверхности сдерживает ее износ, предотвращает образование на ней лунки и стойкость резца определяется, главным образом, износом задней поверхности.



а) б)
Рис. 10. Вид передней поверхности резца Р6М5 с покрытием TiN с имплантацией. а) исходный, б) после точения через 31 минуту 26 сек

На резце с покрытием наблюдаются цвета побежалости, интенсивный износ через 31 минуту.

Резцы без покрытия через 8 минут после начала резания, достигают износа 0,5 мм.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что покрытия TiN ($\approx 120^\circ\text{C}$), осажденные с имплантацией при относительно низких температурах, приемлемых для нанесения покрытий на инструменты из закаленных конструкционных и малолегированных сталей, обеспечивают почти такую же высокую износостойкость, как и покрытия, осажденные при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$. Покрытия TiN при температурах $120\text{...}200^\circ\text{C}$ без имплантации не осаждаются вовсе.

Эффективность применения сверхтвердых покрытий на инструментах из быстрорежущей стали можно проиллюстрировать на примере их применения на долбяках из стали Р6М5К5МП при нарезании зубьев шестерни из труднообрабатываемой стали 16ХЗНВФМБ-Ш (HRC=22-26). Показано что количе-

ство обработанных деталей долбяком без покрытия составляет 2 – 3 штуки, а с использованием сверхтвердого покрытия из нитрида титана 11 – 12 штук. Таким образом фактический коэффициент повышения стойкости составляет 5 – 6 раз.

4. Выводы

1. Получены TiN покрытия, осажденные вакуумно-дуговым способом с ионной имплантацией (РВ-ИД), толщиной до 7 мкм, обладающие твердостью 40...65 ГПа.

2. Покрытия с твердостью ≥ 40 ГПа получены в диапазоне температур подложки $120\text{...}570^\circ\text{C}$, что позволяет наносить покрытия на поверхность изделий из конструкционных и малолегированных сталей с низкой температурой отпуска.

3. Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно [200] при низких значениях постоянного потенциала ($-5\text{...}-20$ В). По мере его увеличения уменьшается интенсивность линий [200], увеличивается [111], а при значениях более 200 В присутствуют только линии [111].

4. При длительном хранении в комнатных условиях или вакуумном отжиге при температуре 700°C твердость покрытий снижается на 6...15%.

5. Сверхтвердые TiN покрытия, осажденные на инструментах из быстрорежущих сталей при температуре $120\text{--}140^\circ\text{C}$ показали увеличение их стойкости в 3...4 раза превышающие результаты инструментов без покрытий.

Литература

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2010. – 318с.
2. J. Pelletier, A. Anders. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – V. 33, No 6. – P. 1944–1959.
3. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко. Модернизация серийной установки «Булаг-6» для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования // Сб. докл. Межд. конф. «Нанотехнологии», Харьков, ННЦ ХФТИ, 2008, т. 1, с. 5-14.
4. Аксёнов И.И., Ю.Н. Антупьев, Брень В.Г. и др. Влияние давления газа в реакционном объёме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // Химия высоких энергий. – 1986. – Т.20, №1. – С.82–86.
5. T. Ikeda, H. Satoh. Phase formation and characterisation of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method // Thin Solid Films. 1991, v. 195, p. 99 – 110.
6. Кунченко В.В., Андреев А.А., Картмазов Г.Н.. Структура и свойства эрозионностойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана // Научные ведомости (Россия). 2001, № 2(15), с. 21 – 25.
7. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н.. Упругонапряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79–91.
8. Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н., Сергеев В.П., Борисов В.Д.Савостиков., В.М.. Многокомпонентные твердые и сверхтвердые субмикро- и нанокомпозитные покрытия на основе нитридов титана и железа // Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 10, № 3. – С. 39–52.