

УДК 621.7+678.5

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

д-р техн. наук, доц. В.Я. ЩЕРБА

(Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством)

Рассмотрены особенности композиционных триботехнических материалов различного состава, строения и технологии получения, в том числе на основе фторсодержащих высокомолекулярных матриц, и возможности их формирования на поверхностях трения машиностроительных изделий в виде тонкопленочных покрытий как с применением специальных технологий, так и в процессе эксплуатации. Проведенные исследования по применению фторсодержащих соединений в виде тонких покрытий различного состава, строения и технологии получения свидетельствуют об особой эффективности комбинированных покрытий, каждый из слоев которых оказывает дополняющее действие на совокупную структуру.

Введение. Современные вакуумные технологии позволяют формировать функциональные покрытия различного состава, строения, геометрических размеров, назначения. Номенклатура таких покрытий в настоящее время необычайно широка и непрерывно развивается в связи с совершенствованием технологического оборудования и материальной базы, основанной на применении новых компонентов, в том числе наноразмерных. Вместе с тем практический опыт применения традиционных покрытий, обладающих сравнительно простой и доступной технологией нанесения на рабочие поверхности деталей трения, обрабатывающий инструмент, показывает, что их потенциальные возможности реализованы не в полной мере, и при использовании дополнительных методов модифицирования область их применения может быть существенно расширена [1; 2].

В последние годы широкое распространение получают методы нанесения износостойких покрытий в вакууме. Различают три основных метода нанесения покрытий: катодное распыление, термическое напыление и ионное осаждение [1 – 3]. В зависимости от реакционной способности газовой среды методы напыления могут быть физическими и химическими. Для получения покрытий из химических соединений применяют химические методы – реактивное катодное распыление и реактивное испарение. В этом случае металлы или их соединения распыляют или испаряют в среде соответствующих газов или их смесей при давлении 10^{-1} Па. Химические методы напыления покрытий в вакууме представляют наибольший интерес в связи с применением в узлах трения покрытий оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других соединений, обладающих высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью. Высокую износостойкость имеют покрытия TiC, TiN, отличающиеся высокой твердостью и относительно невысоким коэффициентом трения. Качество нанесения покрытия зависит от давления, расхода газа, вида и состава газовой среды, температуры в камере и других факторов.

Особенности формирования тонкопленочных вакуумных покрытий

Среди электрофизических способов получения тонких покрытий, обладающих повышенной фреттинг-коррозионной стойкостью, эффективным является метод ионного осаждения из плазмы дугового разряда, т.е. метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ). Оборудование для реализации этого метода обладает рядом преимуществ – это, прежде всего, высокая производительность и экологическая чистота процесса конденсации; возможность получения конденсатов широкого круга материалов и структурных состояний в высоком вакууме; высокие энергии конденсирующих ионов обуславливают широкие адгезионные свойства получаемых конденсатов, их простоту и т.д. Недостатком этого метода является сильная зависимость эксплуатационных свойств полученных покрытий от параметров технологического процесса их нанесения (давления азота, напряжения смещения, температуры подложки и др.), которые прямо или косвенно влияют на химический состав, структуру, механические и трибологические свойства покрытий. Причем в ряде работ отмечается, что структура свойства покрытий и параметры процесса их осаждения связаны сложным, «безнадежно запутанным» образом [4; 5].

Для повышения стойкости режущего инструмента широко применяют покрытия нитрида титана, получаемые путем ионно-плазменного осаждения из паровой фазы, в частности методом КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой поверхности).

Ионно-плазменные покрытия нитрида титана имеют очень высокую твердость ($HV = 16...30$ ГПа [3 – 5]), превышающую в 1,13...2,5 и 2,3...4,3 раза твердость твердых сплавов и быстрорежущих сталей соответственно. В результате нанесения покрытий нитрида титана значительно уменьшается сила трения и тем-

пература в зоне контакта, ослабляется адгезионное взаимодействие трущихся поверхностей, снижается энергия образования стружки. Все эти факторы приводят к увеличению стойкости режущего инструмента в 2...10 раз и более [3 – 5].

Физические и механические свойства покрытий нитрида титана в большей степени зависят от различных параметров их получения, в частности от давления реактивного азота. В литературе приводятся различные данные по величине p_N (давление реактивного азота), соответствующей максимальной стойкости инструмента с покрытием нитрид титана: $6,6 \cdot 10^{-1} \dots 1,3$ Па; $0,4 \dots 0,8$ Па; $2,6$ Па; $2 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ Па. Наилучшими трибологическими характеристиками обладает образец с покрытием, осажденным при давлении азота $p_N = 6,7$ Па. От величины p_N зависят химический и фазовый состав, текстура, напряженное состояние и соответственно твердость и износостойкость [3 – 5].

Анализ влияния давления азота p_N на химический и фазовый состав покрытия нитрида титана показал, что максимальная твердость соответствует соединению Ti_2N [4] либо структуре, включающей, помимо Ti_2N , нитрид стехиометрического TiN [4; 5] или нестехиометрического TiN_x (например, $TiN_{0,6}$, $TiN_{1,05}$) состава. Кроме того, в покрытии обычно присутствует металлический $\alpha-Ti$ («капельная фаза»), количество которого уменьшается с увеличением p_N . Снижение твердости при недостатке азота связано именно с большим количеством $\alpha-Ti$ (до 30 % при $p_N \leq 9 \cdot 10^{-1}$ Па). При осаждении покрытий методом КИБ $p_N \geq 2 \cdot 10^{-1}$ Па полученное покрытие содержит стехиометрический нитрид титана TiN (основа) и некоторое количество капельной фазы $\alpha-Ti$ и других фаз (например, карбидов и карбонитридов титана). Считается, что металлическая фаза увеличивает склонность к схватыванию с обрабатываемым материалом, уменьшает стойкость упроченного инструмента [3; 4]. Установлено, что количество металлического титана в структуре покрытия падает с увеличением давления азота до нуля, при $p_N \geq 5 \cdot 10^{-1}$ Па или $p_N = 20$ Па, по данным работы [3], при $p_N \approx 1,3 \cdot 10^{-1}$ Па содержание $\alpha-Ti$ составляет 1...2 %.

Исходя из этих данных, можно полагать, что максимальная износостойкость, характерная для образца с покрытием нитрида титана, осажденным при $p_N = 6,7$ Па, объясняется практически полным отсутствием капельной металлической фазы в структуре. Стехиометрический TiN , обладающий меньшей твердостью, чем Ti_2N , обеспечивает оптимальное сочетание твердости и сопротивления хрупкому разрушению и соответственно высокую износостойкость [4].

При получении монопкрытий ионно-вакуумными методами поверхностная микротвердость определяется составом и структурным состоянием покрытия. При получении карбидных, нитридных соединений поверхностная микротвердость покрытия в основном определяется давлением реактивного азота. Твердость же зависит не только от давления азота, но и потенциала смещения, материала и температуры подложки, так как эти параметры процесса осаждения влияют (в разной степени) на размер зерна, морфологию, плотность дефектов, пористость, уровень остаточных напряжений [4].

Покрытие нитрида титана, получаемое при конденсации ионов титана в атмосфере ионизированного азота, преимущественно состоит из нитрида титана и некоторого количества $Ti-\alpha$, зависящего от давления азота, при котором покрытие синтезируется. В соответствии с диаграммой состояния $Ti-N$ при температуре ниже 1323 К, т.е. в интервале напыления нитридных покрытий, кроме δ -фазы (TiN), может существовать ϵ -фаза (Ti_2N), имеющая тетрагональную кристаллическую решетку и узкую область гомогенности. Нитрид титана – фаза внедрения δ (TiN) – имеет гранцентрированную кубическую решетку типа NaCl. Нитрид титана имеет широкую область гомогенности и может рассматриваться как раствор внедрения с избытком атомов в решетке TiN . От степени заполнения азотом октаэдрических пор зависит микротвердость нитрида титана. Однако в зависимости от степени ионизации, энергии плазмы, в конечном счете, и температуры плазмы плазмохимическая реакция будет протекать с различными скоростями, и полученные структура, состав и микротвердость покрытия будут различны. Таким образом, поверхностная микротвердость покрытий из TiN определяется давлением реактивного газа и температурой ведения процесса.

Состав и структурное состояние покрытия влияют на характер разрушения его в процессе трения. При недостатке азота, т.е. при образовании Ti_2N , происходит разрушение покрытия по механизму хрупкого растрескивания. При давлении азота, соответствующем образованию примерно стехиометрического состава нитрида титана TiN , изнашивание покрытия происходит по окислительному механизму. При давлении азота, соответствующем сверхстехиометрическому содержанию азота в покрытии при трении, наряду с окислительным наблюдается и усталостный механизм разрушения.

В работе [6] на основе анализа экспериментальных результатов показано, что максимум износостойкости фиксируется при давлениях азота $(2...5) \cdot 10^{-2}$ Па. Это совпадает с экстремальными значениями твердости (30...32 ГПа) и связано с появлением в структуре динитрида титана. Металлографические исследования показали, что Ti_2N образуется на границе контакта капельной фазы (неионизированного азота $\alpha-Ti$) с нитридом титана, дефектным по азоту (25...42 ат. % N_2) в результате твердофазной реакции $TiN_{2-x} + \alpha-Ti \rightarrow Ti_2N$. Капельная фаза, присутствующая в таком покрытии в заметных количествах (таб-

лица), не влияет на адгезионное схватывание с контртелом при трении на воздухе. Провоцируя твердофазную реакцию, частицы α -Ti частично или полностью превращаются в динитрид титана, упрочняя покрытие. В связи с этим твердость капельной фазы возрастает до 18...32 ГПа.

Таким образом, можно сделать вывод, что покрытие нитрида титана уменьшает коэффициент трения, скорость изнашивания, весовой износ и повышает износостойкость образцов. Максимум твердости покрытия КИБ не совпадает с максимумом износостойкости при резании и соответствует максимуму износостойкости при трении скольжения без смазки, что характерно для штампов холодного деформирования и других тяжело нагруженных деталей машин. При этом капельная фаза не является отрицательным фактом. Получение в покрытии нитрида титана нестехиометрического состава (содержание азота в TiN 35...45 %) позволяет обеспечить высокий комплекс свойств в покрытиях, нанесенных методом КИБ.

Химический и фазовый состав покрытий в зависимости от давления азота в камере

Давление азота, Па	Содержание азота, ат. %	Количество капельной фазы (α -Ti), %	Фазовый состав
2	44	5	TiN
$5 \cdot 10^{-1}$	53	7	TiN
$5 \cdot 10^{-2}$	48	15	TiN + α
$2 \cdot 10^{-2}$	43	25	TiN + α + Ti ₂ N
$9 \cdot 10^{-3}$	35	30	Ti ₂ N + α + TiN

Формирование комбинированных покрытий

В последнее время большое применение находят комбинированные покрытия, так, например, в работе [7] было исследовано покрытие TiN и мультислойное полосчатое покрытие (Cu + TiN)_x. Авторами работы [7] на основании проведенных исследований было предложено в трибоузлах, работающих без смазки, покрытие из нитрида титана осаждать на обе детали пары трения; процесс изнашивания в этом случае носит абразивно-усталостный характер. При трении поверхности образцов с покрытием по контртелу из закаленной стали имеет место интенсивное окислительное изнашивание контртела, сопровождающееся значительными колебаниями величины момента и коэффициента трения, поэтому оптимальным для этого класса пар трения является мультислойное полосчатое покрытие (Cu + TiN)_x. Процесс изнашивания упрочненных деталей определяется видом и толщиной покрытия, жесткостью материала подложки и ее исходной шероховатостью. Для обеспечения высокой износостойкости деталей при трении без смазки толщина покрытия должна быть $\geq 5...7$ мкм. С уменьшением исходной шероховатости поверхности трения от $R_a = 0,6...0,75$ мкм до $R_a = 0,11...0,14$ мкм износостойкость покрытия увеличивается в 1,8...2,1 раза, а коэффициент трения уменьшается в 1,2...1,4 раза. При трении без смазки мультислойное полосчатое покрытие (Cu + TiN)_x эффективнее покрытия TiN за счет реализации ротационного метода смазывания, а также большей устойчивости ультрадисперсной слоистой структуры к процессам хрупкого разрушения, носящим стохастический характер, и меньшей глубины разрушения при схватывании поверхностей трения.

Результаты исследования влияния условий нанесения конструкции многослойных покрытий на основе нитрида титана на их триботехнические характеристики при трении без смазочного материала и в среде дизельного топлива показали, что наиболее высокие характеристики имеют покрытия с последовательно расположенными слоями нитрида титана, меди и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Для таких покрытий интенсивность изнашивания пары трения «сталь – покрытие» на порядок меньше по сравнению с парой «сталь – сталь», а коэффициент трения уменьшается с 0,35 до 0,15.

Тонкие фторопластовые покрытия, сформированные из растворов и ионно-электронно-плазменными методами, могут быть с успехом использованы при решении широкого круга технических задач. При этом важным является знание специфических свойств тонких полимерных слоев, их поведения при различного рода внешних воздействиях, структурных и релаксационных изменениях в материалах. Отметим, что вследствие технологических особенностей процесса осаждения покрытия из растворов и газовой фазы тонкие слои полимера на начальных стадиях находятся, как правило, в термодинамически неравновесном метастабильном состоянии. Практически всегда имеет место существенное изменение во времени физико-химических свойств сформированных покрытий.

Электронно-микроскопические исследования морфологических особенностей полимерных пленок показали, что в зависимости от природы полимера, режима и условий протекания процессов переноса на стадиях диспергирования мишени и транспортировки продуктов распыления в газовой фазе возможно

формирование различных структур, от ориентированных двумерных до каплеподобных с различным размером образований. Установлено, что полимерные пленки, с высокой точностью воспроизводящие микрорельеф поверхности подложки, формируются при относительно невысоких скоростях роста и, что особенно важно, если процесс диспергирования полимера протекает без образования пузырей в поверхностном слое. Такие условия реализуются, например, при формировании пленок ПТФЭ электронно-лучевым диспергированием. Если же поверхность подложки является неоднородной, то такие пленки начинают расти на областях с более высокой поверхностной энергией и имеют ориентацию в пределах однородной области подложки. При распылении таких полимеров, как полиуретан, поликарбонат и др., как правило, в поверхностных слоях образуются пузыри из летучих продуктов, и на поверхности подложки осаждается покрытие, состоящее из равномерно распределенных дисперсных сфероподобных образований размером 2...6 мкм. Установлено, что в этих случаях структура покрытия практически не зависит от природы подложки. Если покрываемая поверхность находится в зоне прямого попадания продуктов распыления, то на ней наблюдается формирование покрытия с двухуровневой структурой [1; 2].

По мнению ученых, указанные морфологические особенности формирования полимерных покрытий обусловлены протеканием процессов вторичной полимеризации не только на подложке, но и в газовой фазе. Более крупные частицы неправильной формы, вероятнее всего, формируются в результате микро-разбрызгивания расплава полимера при воздействии на его поверхность потока электронов [1; 2; 4].

По результатам проведенных исследований морфологических особенностей роста покрытий ПТФЭ из активного газового потока, генерируемого ВЧ-распылением исходного полимера, можно сделать следующие выводы:

- значительное влияние на кинетику роста покрытия, его структуру оказывают процессы его травления активной высокоэнергетической компонентой потока. Так, при определенных режимах процесса, при минимальной концентрации кислорода в камере обнаружена практически нулевая скорость роста покрытия на поздних стадиях;

- окисление полимера затрудняет, по-видимому, его вторичное распыление, и скорость роста покрытия возрастает.

Электронно-микроскопические исследования показали:

- формирующаяся при таких режимах нанесения поверхность покрытий при определенной толщине (~ 0,5...3 мкм), зависящей от температуры формирования и состава молекулярного потока, становится шероховатой. При относительно низких температурах поверхности подложки ($T < 430$ К) и ее обработки потоком электронов шероховатость незначительна и проявляется в виде системы равномерно распределенных округленных микровыступов, которые могут быть идентифицированы как элементы надмолекулярной структуры полимера. При отсутствии в молекулярном потоке заряженных частиц поверхность покрытия более развита, и скорость роста достигает максимального значения [1; 2];

- при повышении температуры ($T > 430$ К) и толщинах больше 3 мкм на поверхности покрытия, сформированного в условиях действия на него плазмы, обнаружено появление столбчатых образований, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, высота которых соизмерима с толщиной покрытия.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что ориентированные образования имеют более высокую, в сравнении с основным покрытием, степень кристалличности. Можно предположить, что интенсивный рост кристаллических областей покрытия обусловлен их теплофизическими характеристиками: более высокой теплопроводностью, что может привести к локальному уменьшению температуры, а соответственно и повышению адсорбционной активности. Результаты оценки разогрева поверхности под действием падающего на нее теплового потока, выделившейся теплоты полимеризации показали [1; 2], что при данных толщинах покрытия и морфологии ее поверхности температура ориентированных кристаллических выступов может быть при определенных режимах процесса даже выше температуры аморфных областей. Следовательно, локальное изменение температуры поверхности покрытия не может объяснить столь значительное экспериментально наблюдаемое различие скоростей роста аморфных и кристаллических образований.

Заключение. Проведенный обзор исследований по применению фторсодержащих соединений в виде тонких покрытий различного состава, строения и технологии получения свидетельствует об особой эффективности комбинированных покрытий, каждый из слоев которых оказывает дополняющее действие на совокупную структуру. Также покрытия могут быть сформированы как с применением специальных технологий, например, вакуумных, растворных, так и в процессе эксплуатации трибосистемы вследствие создания благоприятных условий для предотвращения процесса удаления из зоны фрикционного контакта продуктов трибохимических превращений. Этот подход может быть реализован путем применения специальных подслоев на контактных поверхностях, например, из TiN или композиций на

его основе, а также при введении в состав композиционных триботехнических материалов на основе фторсодержащих матриц компонентов, активирующих процессы знакопеременного и латерального переноса вследствие особого строения модификаторов. Особый интерес представляют в этом аспекте фторкомпозиты на основе высокомолекулярных матриц, преимущественно политетрафторэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф.Г. Ловшенко [и др.]. – М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
2. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / С.В. Авдейчик [и др.]; под ред. В.А. Струка. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.
3. Верещака, А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А.С. Верещака, И.П. Третьяков. – М., 1986. – 240 с.
4. Шадричев, Е.В. Изучение износостойкости инструментальных материалов с ионно-плазменными покрытиями нитрида титана / Е.В. Шадричев // Трение и износ. – 1994. – Т. 15, № 4. – С. 660 – 666.
5. Влияние фазового состава на износостойкость ионно-плазменных покрытий из нитрида титана / Г.С. Фукс-Рабинович [и др.] // Трение и износ. – 1989. – Т. 10, – № 4. – С. 742 – 744.
6. Фукс-Рабинович, Г.С. О некоторых принципах выбора композиционных материалов с поверхностью, упрочненной по комбинированной технологии, для условий адгезионного изнашивания режущего инструмента / Г.С. Фукс-Рабинович // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, № 2. – С. 291 – 297.
7. Мрочек, Ж.А. Триботехнические характеристики вакуумно-плазменных покрытий / Ж.А. Мрочек, С.А. Иващенко, И.С. Фролов // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 3. – С. 305 – 310.

Поступила 08.02.2013

CHARACTERISTICS OF THE FORMATION OF THIN-FILM VACUUM COATINGS MADE OF COMPOSITE MATERIALS ON FRICTION FACES OF MECHANICAL PRODUCTS

V. SCHERBA

Characteristics of composite materials with different composition and structure on the base of fluorinated high molecular matrix and possibilities of their forming on friction faces of mechanical products as thin-film coatings either using special technologies or during operation process have been studied. The given research of the usage of fluorinated compounds in the form of thin coatings with different composition, structure and technology indicate a special effectiveness of combination coatings, each layer of which has a complementary impact on the combined structure.