

УДК 621.793.182

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДА  
ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПЛАСТМАСС**

**Н.М. ЧЕКАН, В.В. АКУЛИЧ, И.П. АКУЛА, Н.В. ЛОГУНОВСКАЯ**  
*(Научный инженерный центр «Плазмотек»  
Физико-технического института НАН Беларуси, Минск)*

*Исследована возможность применения алмазоподобных покрытий углерода для защиты рабочих поверхностей форм для литья термо- и реактопластов. Алмазоподобные углеродные покрытия были получены импульсным катодно-дуговым методом в вакууме из ускоренных пучков углеродной плазмы. Высокие энергии плазменного потока обеспечивают высокую адгезию покрытий к стали, из которой изготавливаются литейные формы. Практически полная ионизация плазмы и импульсная ее подача на подложку способствует формированию гладких сплошных покрытий при малых толщинах. Показано, что алмазоподобные покрытия углерода толщиной 0,5...0,6 мкм обеспечивают хорошие защитные свойства литейных форм и увеличивают срок эксплуатации форм в 2...3 раза в отличие от форм с покрытиями из гальванического хрома. При этом благодаря оптической прозрачности материала покрытий в видимом диапазоне длин волн покрытия обладают яркой интерференционной окраской, что делает возможным визуально определять износ покрытия и необходимость его повторного нанесения.*

В последние годы углеродные покрытия, получаемые методами осаждения из газовой фазы или в вакууме, привлекают пристальное внимание исследователей и инженеров. Постоянно растущий интерес к этим покрытиям объясняется уникальностью их свойств: высокой твердостью и удельным электрическим сопротивлением, оптической прозрачностью в видимом и инфракрасном диапазонах электромагнитного излучения, низким коэффициентом трения, высокой стойкостью в агрессивных химических средах и к некоторым видам излучений. Эти покрытия могут использоваться в качестве абразивных материалов для суперфинишной обработки изделий точной механики и оптики, в качестве износостойких покрытий на режущих и измерительных инструментах, антифрикционных покрытий в прецизионных узлах трения, теплопроводов полупроводниковых приборов, пассивирующих и изолирующих покрытий, просветляющих покрытий для германиевых линз, защитных покрытий на магнитных дисках, коррозионно-стойких покрытий металлов, биосовместимых покрытий медицинских инструментов и др.

Сочетание таких свойств, как высокая абразивная стойкость, механическая прочность, химическая инертность и крайне низкая шероховатость, дает возможность их использовать в качестве покрытий рабочих поверхностей форм для изготовления изделий из пластмасс.

В настоящей работе приводятся результаты исследований процессов формирования алмазоподобных углеродных покрытий на литейные формы методами катодно-дугового осаждения в вакууме, их трибологических и химических свойств.

Одним из современных методов нанесения покрытий и тонких покрытий в вакууме является метод, базирующийся на использовании в качестве напылительных систем электромагнитных плазменных ускорителей, в которых рабочее вещество, предварительно переводимое сначала в паровое, а потом в плазменное состояние, ускоряется в результате использования энергии электромагнитного поля [1]. При этом плазма образуется в сильноточном вакуумном дуговом разряде того или иного типа, горящем в парах материала электродов. Основные преимущества метода - высокая чистота процесса (все детали плазменной системы выполняются из исходного вещества, процесс ведется в глубоком вакууме); высокая производительность процесса, обусловленная возможностью получения в сильноточных разрядах плазмы высокой концентрации, увеличением КПД использования массы за счет направленности плазменного потока, возможностью широкого и плавного регулирования параметров процесса, возможностью фокусировки и управления плазменным потоком с помощью магнитного поля; простота используемых плазменных систем.

Для получения износостойких покрытий в настоящей работе была использована серийная установка вакуумного напыления УВНИПА-1-001 [2]. Установка оборудована газовым ионным источником ИИ-4-0,15 типа «Радикал», с помощью которого можно производить очистку и нагрев поверхности подложек, источником плазмы стационарного катодно-дугового разряда с металлическим катодом и источником плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом из графита. Общая упрощенная схема такого устройства приведена на рис. 1.

Разряд между анодом и катодом возбуждается с помощью специального иницирующего устройства, которое должно обеспечивать стабильный поджиг основного разряда, иметь длительный ресурс работы и задаваемую частоту повторения иницирующих импульсов.

В результате пробоя вакуумного промежутка между анодом и катодом развивается сильноточный дуговой разряд в промежутке катод - анод за счет накопленной энергии основной батареи конденсаторов С1,

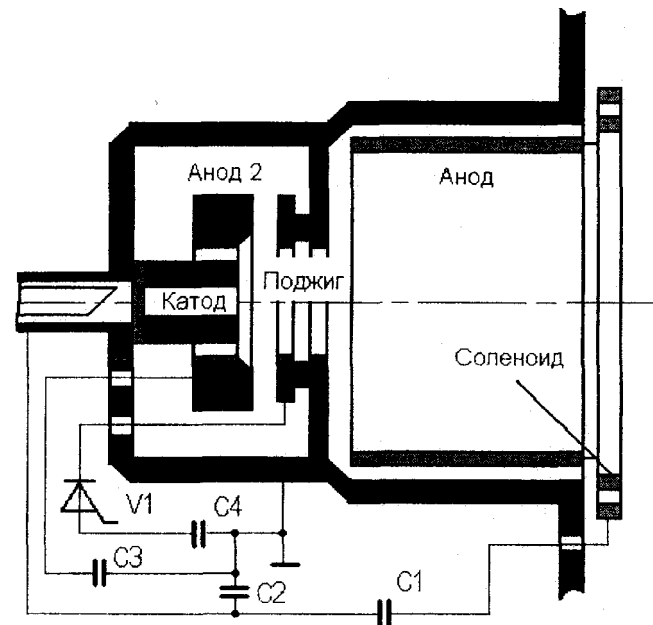


Рис. 1. Схема источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда

приводящий к испарению центрального электрода, созданию плазменного сгустка, переносу и конденсации последнего на подложке. Анодный узел источников состоит из медного анода с графитовой кольцевой вставкой и соленоида, фокусирующего поток плазмы и обеспечивающего формирование необходимой диаграммы направленности.

При разработке режимов формирования покрытий было выбрано несколько основных параметров процесса нанесения покрытий, таких как напряжение разряда, количество и частота разрядных импульсов. Варьированием этих параметров планировалось обеспечить максимальную твердость и износостойкость покрытий при их хорошей адгезии к материалу основы.

Толщина наносимых покрытий варьировалась в пределах 0,3...0,6 мкм. Выбор толщины покрытий был определен исходя из того, что при толщине до 0,1...0,2 мкм не обеспечивается удовлетворительная механическая прочность и коррозионная стойкость из-за большого количества микропор. В то время как при толщине покрытий > 1,0 мкм величина внутренних сжимающих напряжений

настолько велика, что может привести к отслоению покрытия от основы. Кроме того, с увеличением толщины покрытия растет и его шероховатость, что может негативно сказаться на качестве получаемых изделий из пластмасс.

В состав покрытий вводились промежуточные слои карбидообразующих металлов различной толщины. В результате проведенных исследований было установлено, что на величину внутренних напряжений и адгезию углеродных покрытий влияют как природа материала подслоя, определяющая такие свойства, как твердость, взаимная растворимость, способность к образованию карбидов и др., так и толщина нанесенного подслоя. Важное влияние оказывают также способ обработки материала подложки и ее шероховатость. Точно охарактеризовать влияние этих параметров сложно, так как они оказывают одновременное воздействие и образуют многофакторную зависимость адгезии и внутренних напряжений.

Проведенные исследования позволяют заключить, что в качестве промежуточного слоя предпочтительно использовать материалы, образующие соединение с углеродом и имеющие достаточно высокую твердость, такие как Ti и Zr. Нами было установлено, что подслои Ti и Zr увеличивают адгезию напряженной алмазоподобной углеродной основы покрытия к подложке в несколько раз. Предположительно, улучшение адгезии происходит, с одной стороны, за счет усиления химической связи слоев титана и циркония со стальной подложкой (по сравнению со связью углеродных слоев), а также за счет более развитой морфологии поверхности слоев титана и циркония (по сравнению с углеродным слоем той же толщины). Кроме того, взаимная химическая растворимость пар титан - углерод и цирконий - углерод выше, чем у пар никель - углерод и сталь - углерод.

Энергия осаждения углеродной плазмы изменялась в диапазоне 200...350 В и управлялась напряжением разряда импульсного генератора. Изменение энергии осаждения может двояко влиять на свойства осаждаемых покрытий и их адгезию к основе. С одной стороны, с увеличением энергии осаждаемых частиц адгезия покрытия должна возрастать за счет более интенсивного внедрения материала в основу. С другой стороны, изменение энергии разряда вызывает изменение структуры покрытия (соотношения  $sp^3/sp^2$  гибридных валентных электронов атомов углерода), что в свою очередь определяет величину внутренних напряжений, и показывает, что с увеличением энергии осаждаемых частиц возрастает сила сцепления углеродного покрытия с металлической подложкой.

Были исследованы механические, трибологические, термические и химические свойства полученных покрытий, в различных условиях осаждения. Микротвердость покрытия оценивалась методом его индентирования четырехгранной пирамидой Виккерса. Измерения проводились при нагрузке 0,5 Н, прикладываемой к индентору. Эта величина обусловлена малой толщиной углеродного покрытия. Для про-

ведения исследований на износостойкость покрытий использовался испытательный стенд, реализующий трение по схеме сфера - диск. В качестве контртела использовалась сфера из синтетического алмаза диаметром 6,35 мм при нормальной нагрузке 1,0 Н. Установлено, что наибольшей твердостью HV 2150 и наименьшим удельным объемным износом  $3 \cdot 10^{-77}$  мм<sup>3</sup>/Н·м обладают углеродные покрытия, полученные при энергии ионов углерода 50 эВ, которая достигается при напряжении катодно-дугового разряда 300 В. Адгезия оценивалась методом индентирования с применением алмазного индентора Кнупа, перемещающегося в направлении, перпендикулярном поверхности покрытия. В качестве параметра, влияющего на адгезию покрытия к подложке, была выбрана величина нагрузки на индентор, при которой возникает отслоение покрытия вокруг отпечатка. Оценка области отпечатка проводилась методом оптической микроскопии. На рис. 2 представлена зависимость микротвердости углеродных покрытий от напряжения

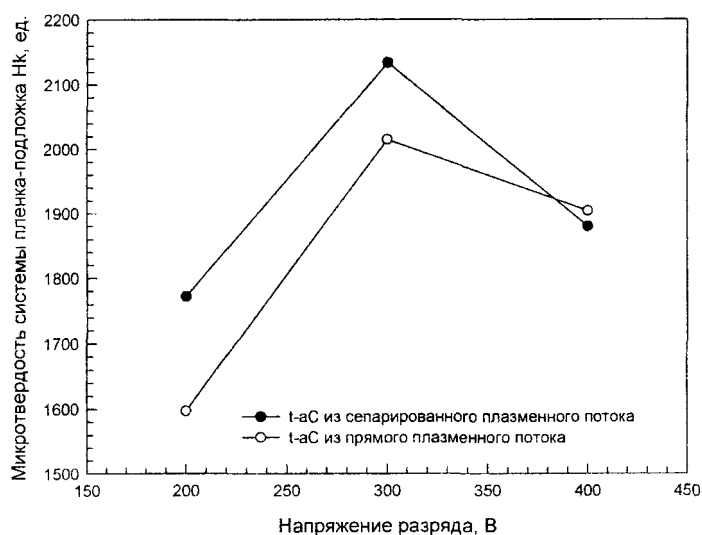


Рис. 2. Зависимость микротвердости углеродных покрытий от условий получения

исследование трибологических и химических свойств позволили разработать способ упрочнения и защиты

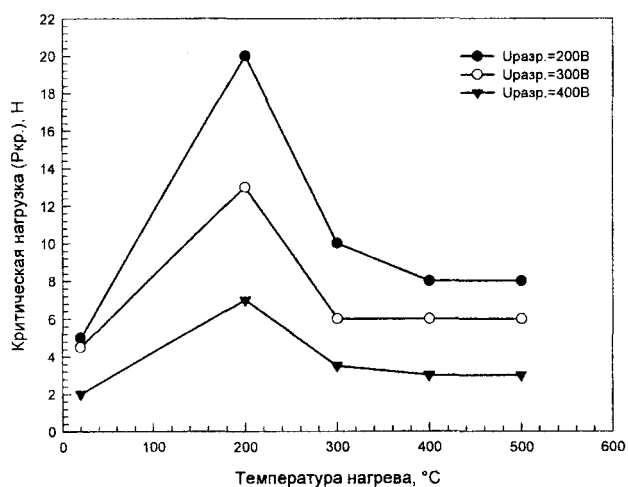


Рис. 3 - Зависимость критической нагрузки, приложенной к индентору, от температуры нагрева образцов взаимодействия концентрированных уксусной и фтористоводородной кислот, 25 % раствора аммиака с покрытием.

В результате проведенных исследовательских работ было разработано алмазоподобное покрытие литейных форм со следующими характеристиками:

- сплошность обеспечивается при толщине 0,1... 1,0 мкм;
- микротвердость составляет 40...60 ГПа;

разряда генератора плазмы.

В диапазоне температур нагрева 50...200 °С наблюдается резкое увеличение критической нагрузки, что, по видимому, связано с релаксацией внутренних напряжений без изменения адгезии и фазового состава осажденных покрытий (рис. 3). При температурах нагрева выше 300 °С адгезия углеродных покрытий к материалу подложек начинает ухудшаться из-за появления в системе покрытие - подложка высоких термических напряжений, большой разницы коэффициентов термического расширения материалов этой системы и возможной графитизации. Н. Liu и другие ученые [3] сообщают о температуре 300 °С, выше которой происходит ухудшение механических свойств углеродных алмазоподобных покрытий.

Выполненные исследования процессов осаждения алмазоподобных пленок на инструментальную сталь и ис-

следования трибологических и химических свойств позволили разработать способ упрочнения и защиты рабочих поверхностей форм для изготовления деталей из пластмасс [4]. Анализ технологического процесса литья и номенклатуры используемых пластмасс показывает, что покрытие будет находиться в контакте с пластмассой в течение 15... 120 с. Для наиболее распространенной номенклатуры пластмасс - полиэтилен, пропилен, полистирол, акрилобутадиеновый сополимер (АБС), полиамид, поликарбонид, дифлон, армомид, капрон - можно предположить, что при осуществлении литья с применением температур от 150 до 300 °С могут образовываться следующие агрессивные по отношению к покрытию вещества: органические кислоты, аммиак, фтористый водород. Исследования химической стойкости покрытий к уксусной кислоте, водному раствору аммиака и фтористого водорода показали, что не происходит химического

- износостойкость (удельный объемный износ в контакте с монокристаллическим искусственным алмазом)  $-10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ;

- проявляет химическую стойкость к реактопластам, в частности к фенопласту 120000 циклов литья; структура и фазовый состав остаются стабильными до 350 °С.

У покрытых хромом литейных форм интервал замены рабочих элементов составляет 20000...25000 циклов литья. Принимая во внимание, что формы для литья без покрытий выдерживают до 2500 циклов непрерывного литья, покрытия хрома обеспечивают десятикратное увеличение срока службы литейных форм. Однако необходимо учитывать, что гальванические процессы являются энергоемкими и экологически вредными. Покрытия из нитрида и карбонитрида титана, получаемые ионно-плазменными методами фирмой «Бальцерс», увеличивают рабочий ресурс до 100000 циклов, но не являются инертными по отношению к агрессивной химической среде. Их стоимость выше стоимости предлагаемых покрытий.

Испытания разработанных алмазоподобных покрытий на формах для изготовления пластмасс на ОАО «Термопласт» и ООО «Митра» в условиях производства показали, что рабочий ресурс форм для получения изделий из фенопласта составляет 120000 циклов, т.е. более чем в 50 раз по сравнению с формами без покрытия, при этом поверхность пластмассовых изделий имеет

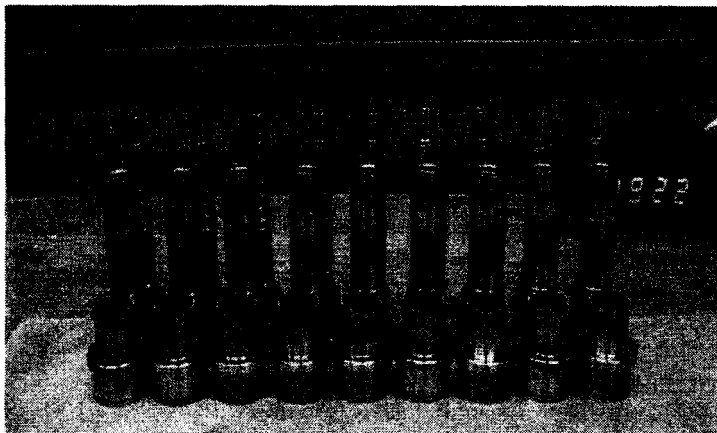


Рис. 4. Детали литейной формы «Колпачок» с алмазоподобным покрытием углерода

более высокую гладкость, практически отсутствует залипание и снижается процент брака. Наибольший эффект использования алмазоподобных покрытий углерода на литейных формах достигается, если они состоят из подвижных деталей, у которых не допускается смазка трущихся поверхностей из-за опасности загрязнения маслами изготавливаемых деталей (рис. 4). В этом случае покрытие действует не только как защитное покрытие, но и как твердый лубрикант, обеспечивая коэффициент трения по стали 0,15.

Проведенные исследования позволили разработать технологию упрочнения и химической пассивации рабочих поверхностей форм для литья

пластмасс посредством нанесения углеродных покрытий импульсным катодно-дуговым методом.

В настоящее время данная технология используется на нескольких промышленных предприятиях Беларуси, в частности на РУП «Термопласт» (литейные формы «Гайка», «Крышка», «Стаканчик») и ООО «Митра» (литейная форма «Колпачок», см. рис. 4).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tochitskiy E.L., Stanishevsky A.V., Formation of metastable carbon film structure by pulsed arc plasma deposition in vacuum // J. of Chemical Vapor Deposition. - 1996. - V. 44. - P. 297 -310.
2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации: Установка нанесения упрочняющих покрытий УВНИПА-1-001, 3.279.0702.
3. Liu H., Tanaka A., Umeda K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures // Thin Solid Films. - 1999 -№ 346. -P. 162 - 168.
4. Заявка a20030648 от 26.06.2003. Форма для литья изделий из пластмасс и способ её изготовления // Изобретения, полезные модели, промышленные образцы (офиц. бюллетень). - 2004. - № 4. - С. 29.