

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ОТ4-1

Д. Б.-Д.Цыренов, А.П.Семенов, Н.Н.Смирнягина

Отдел физических проблем при Президиуме БНЦ СО РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия,
E-mail: ionbeam@ofpsrv.bsc.buryatia.ru

Получены и исследованы свойства слоев TiN на титановом сплаве ОТ4-1. Показано влияние потенциала смещения и способа подготовки поверхности на износостойкость слоя TiN.

Введение

Вакуумно-плазменная технология нанесения твердых покрытий позволяет упрочнять поверхность деталей машин и конструкций. Декоративно-защитные слои нитрида титана наносят на различные материалы и сплавы. Наибольшее распространение получило создание износостойких покрытий на металлорежущем инструменте [1,2]. Параметры технологического процесса нанесения определяют свойства покрытий. Осаждение в условиях ионной бомбардировки приводит к ионной очистке обрабатываемой поверхности, увеличению адгезии наносимого слоя к исходной металлической матрице, улучшению физико-химических свойств. Эксплуатационные свойства наносимых слоев зависят от степени совершенства кристаллической структуры покрытия. В то же время имеющиеся литературные данные о технологических аспектах получения этих покрытий, их структурных особенностях и защитных свойствах весьма ограничены.

Работа посвящена изучению влияния параметров технологического процесса на состав, структуру и прочностные характеристики защитных покрытий TiN на титановом сплаве ОТ4-1.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. В качестве материала, на который наносили износостойкое покрытие нитрида титана, использовали листы из титанового сплава ОТ4-1. Титановый сплав ОТ4-1 (система Ti—Al—Mn), обладающий пределом прочности $\sigma_{0.2} < 700$ МПа, относится к сплавам невысокой прочности и повышенной пластичности. Он представляет собой псевдо- α -сплав с небольшим количеством β -фазы ($K\beta < 0,25$), благодаря незначительному легированию α - (Al) и β - (Mn) - стабилизаторам. Отличается высокой пластичностью, как в горячем, так и в холодном состоянии. Для повышения твердости и износостойкости, стойкости к «схватыванию» при работе в условиях трения, усталостной прочности для сплава требуется химико-термическая обработка. Практическое применение находит азотирование. Кроме того, сплав ОТ4-1 подвергают изотермическому отжигу (альфированию) с целью завершения формирования структуры, выравнивания структурной и концентрационной неоднородности, а также механических свойств. Температура отжига при этом должна быть выше температуры рекристаллизации, но ниже температуры перехода в β -состояние ($T_{\text{пп}}$) во избежание роста зерна. Методика формирования покрытия. На рис.1 представлена принципиальная схема установки ВУ-1М. Для получения по-

крытия твердое вещество (катод) 7 испаряют в вакууме под действием низковольтной электрической дуги постоянного тока 4. При испарении в вакуумной камере 1 образуется высоко ионизированная плазма испаренного вещества. Между ка-

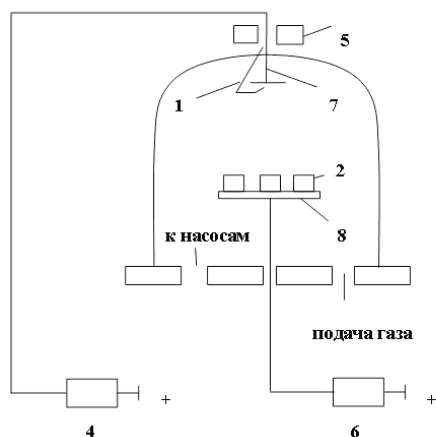


Рис. 1. Схема установки ВУ-1М: 1-вакуумная камера, 2- обрабатываемые детали, 3- поджигающий электрод, 4- блок питания, 5- фокусирующая катушка, 6- блок питания, 7- катод, 8- вспомогательный электрод

тодом 7 и электродом 8 создается регулируемая разность потенциалов. В электрическом поле заряженные частицы плазмы ускоряются до достижения энергии, пропорциональной разности потенциалов, и устремляются к вспомогательному электроду 8, на котором располагаются обрабатываемые детали 2, образуя на поверхности плотное и равномерное по толщине покрытие. Материалом катода служит титан марки «ВТ-1-0», диаметром 60мм. В качестве реакционного газа использовали азот газообразный высокой степени очистки. Предельное остаточное давление в вакуумной камере $6,6 \times 10^{-3}$ Па. Режим нанесения покрытий обеспечивал получение равномерных слоев в интервале толщин 1,0-4,5 мкм. Исследования проводили на образцах, изготовленных из титанового сплава ОТ4-1. Предварительную ионную очистку поверхности образцов проводили в тлеющем разряде на азоте.

Методы исследования

Микротвердость сформированных слоев, определяли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на алмазную пирамиду составляла 50 или 20 г.

Микроструктуру и толщину образцов исследовали также на микротвердомере ПМТ-3 при увеличении $\times 130$ и $\times 500$.

Исследование износостойкости при абразивном износе проводили путем многократного скольжения образца по одному и тому же следу на плоскости контртела по шлифовальной шкурке под нагрузкой 68,6 Н (7кгс) на машине МИ-2. Скорость скольжения образцов по плоскости шлифовальной шкурки составляла 40 оборотов/мин или $0,28 \pm 0,05$ м/с. Критерием износа является потеря массы образца. Потерю массы образцов при скольжении по шлифовальной шкурке оценивали взвешиванием образцов на аналитических весах ВЛА-200. Погрешность взвешивания $\pm 0,0002$ г. В работе использовали шлифовальные шкурки на тканевой основе с электрокорундом с номерами зернистости 40, 10 ГОСТ 6456-79, ГОСТ 5009-76.

Данный вид стойкостных испытаний относится к ускоренным методам. Абразивное зерно, вращаясь со скоростью 0,285 м/с, срезает металл или слой покрытия с поверхности образца. Следовательно, шлифование следует рассматривать как сверхскоростное резание (царапанье) поверхностных слоев образца большим числом мельчайших шлифующих зерен (резцов), сцементированных в шкурке с помощью связки. Полученная таким образом шлифованная поверхность представляет собой совокупность шлифовочных рисок, оставляемых вершинами абразивных зерен круга. Образование каждой шлифовочной риски происходит в результате последовательного внедрения режущей кромки зерна в обрабатываемую поверхность.

В процессе испытаний одновременно измеряли силу трения (по ГОСТ 11626-75) с погрешностью не более 5% и рассчитывали коэффициент трения по формуле:

$$f = \frac{F_{cp}}{P}, \text{ где}$$

F_{cp} -среднеарифметическое значение сил трения, определенное для всех испытаний, H ;

P - нагрузка, прижимающая испытуемые образцы к контртелу, H .

Силу трения F_{cp} рассчитывали по формуле:

$$F_{cp} = \frac{R}{6,8 \times 1000} \cdot (P_1 + q_m + \frac{a}{R} P_2),$$

где $6,8$ - расстояние от центра образца до центра вращения рычага, см;

P_1 - среднее значение веса груза (уравновешивающего), подвешенного к длинному плечу рычага, гс;

P_2 - среднее показание пружин динамометра во время испытания, гс.

R - расстояние от точки подвеса груза P_1 до центра вращения рычага, см

q_m - постоянная машины, гс;

Результаты и их обсуждение

Процесс формирования покрытия можно условно разделить на три этапа. Первая стадия- формирование плазменного потока частиц испаряемого вещества, при этом, электрод 3 зажигает дугу, и начинается процесс испарения материала катода (рис.1). В катодной зоне протекают эмиссионные процессы, обеспечивающие величину электронного тока с катода, близкую к полному току разряда. Причём превалируют процессы термо-, авто- и термоавтоэлектронной эмиссии. Получая от тока большое количество энергии, катоды сильно нагреваются и испаряются, а чаще всего происходит их эрозия - разрушение электрода с уносом массы. Поэтому дуговые разряды, как правило, горят в парах испаренного ме-

талла [3]. Для инициирования дугового разряда использовалось короткое замыкание вспомогательного анода 3 с катодом. При замыкании в месте контакта электроды сильно раскаляются и дают эмиссию. В момент разведения электродов в парах металла зажигается дуга. Для локализации плазменного потока предназначена фокусирующая катушка 5 (рис.1). Особенность дуги с катодными пятнами проявляется в том, что ток на катоде концентрируется в одном или нескольких возникающих, быстроисчезающих и беспорядочно перемещающихся пятнах. Плотность тока в катодных пятнах достигает 10^7 А/см². Начальную стадию образования пятен предположительно связывают с микро взрывами мельчайших выступов на поверхности. Однако уже через 10^{-4} с маленькие пятна объединяются в более крупные образования, скорости перемещения, по катоду которых не превышают 0,1...1 м/с. В этих укрупненных пятнах эрозия носит термический характер, и они являются источниками интенсивных струй пара, истекающих со скоростью 10^3 .. 10^4 м/с.

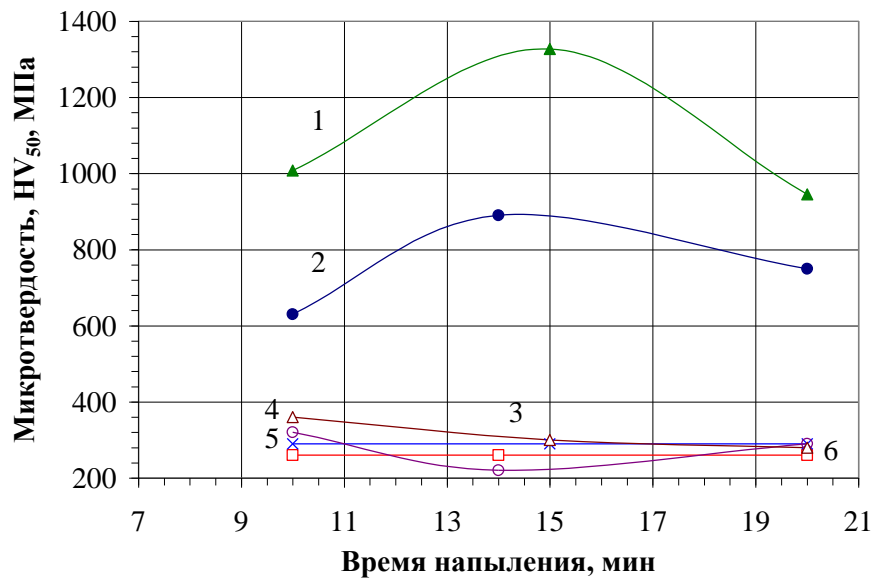
Вторая стадия – ионная бомбардировка или ионная очистка поверхности – играет очень важную роль в процессе формирования. На этой стадии между катодом и электродом 8 создается высокое напряжение (1,2...1,5 кВ), заряженные частицы плазмы (ионизированные атомы испаренного вещества, электроны, конгломераты частиц) приобретают большую энергию и с высокой скоростью устремляются к вспомогательному электроду, бомбардируя ее поверхность. В результате такой бомбардировки в высоком вакууме происходят физическая и химическая очистка поверхности, значительный разогрев поверхностного слоя изделия, а основная масса образца остается относительно холодной. Это, в свою очередь, приводит к появлению значительных напряжений

сжатия, способствующих заживанию поверхностных микротрещин и улучшению рабочих характеристик поверхности. Наконец, бомбардировка приводит к схватыванию частиц напыляемого вещества очищенной и разогретой поверхностью, т.е. образуется тончайшая прослойка между подложкой и покрытием.

Третья стадия - непосредственно нанесение покрытия заданной толщины на обрабатываемую поверхность - осуществля-

ния $U_{оп}$ между катодом и вспомогательным электродом (не более 200 В).

Микротвердость слоев TiN. В связи с анизотропией механических свойств нитрида титана TiN в различных кристаллографических направлениях следует ожидать повышения эксплуатационных свойств покрытия вдоль одного из них. Если слой текстурировать вдоль направления [111], то прочностные характеристики будут максимальными, поскольку



ется при небольшом потенциале смеще-

Рис.2. Влияние потенциала смещения на микротвердость слоя TiN: 1-180 В; 2-200В; 3-Ti травл.; 4- α -Ti; 5-Ti после 180В; 6- Ti после 200В

кубической элементарной ячейке наиболее заселена атомами. Как известно [4], TiN (структурный тип NaCl) кристаллизуется в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ с параметрами элементарной ячейки: $a=0,422-0,424$ нм.

На рис.2 представлено влияние технологических параметров (потенциала смещения) микротвердость слоев TiN. Микротвердость исходного титанового сплава ОТ4-1 варьировалась от $HV_{50}=150$ до $HV_{50}=290$ МПа в зависимости от способа подготовки поверхности перед напылени-

ем. Исходный образец был альфированной

плоскость (111) в гранцентрированной (термообработка проводилась при $T=450^{\circ}C$ в течение 1 ч.). Травление образцов (удаление альфированного слоя) проводили в водном растворе, содержащем 100-120 г/л серной (H_2SO_4), 120-130 г/л азотной (HNO_3) и 30-40 г/л плавиковой (HF) кислот [5].

Рентгенофазовый анализ покрытий, осажденных при различных давлениях азота, показал, что максимальным значениям микротвердости соответствует наименьшая ширина дифракционных линий.

Как следует из рисунка 2, наряду с влиянием потенциала смещения, микротвердость зависит от продолжительности напыления. Увеличение толщины (продолжительности напыления) покрытия приводит к увеличению микротвёрдости. Данный факт не является новым. Нами обнаружено уменьшение микротвердости с увеличением продолжительности с 15 до 20 мин. Это, по-видимому, связано с тем, что, достигнув толщины 5-6 мкм, пленка TiN начинает распыляться под воздействием плазменного столба и ее поверхность со временем становится более дефектной, и как следствие этого, наблюдается уменьшение микротвердости. В табл.1 представлено влияние типа формирования покрытия на микротвердость.

Наибольшую микротвердость $HV_{50}=2000$ МПа наблюдали в двухслойном образце, сформированном в условиях максимальной HV_{50} однослойного TiN. На травленую поверхность титанового сплава наносили слой титана, затем нитрида титана. Слой TiN на альфированной поверхности сплава OT4-1 имел $HV_{50}=1080$ МПа, но был более шероховатым.

Таблица 1. Микротвердость TiN в зависимости от типа формирования слоя

Условия формирования слоя TiN	HV_{50} , МПа
Ti травл.	150
Ti альфированный	290
Ti травл./Ti слой/TiN	2000
Ti альфир./TiN	1080
Ti травл./TiN/Ti слой	440
12X18H10T	250

Износостойкость покрытия TiN. Как известно [6], износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интен-

сивности изнашивания. Изнашивание – процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела. В настоящей работе мы использовали ускоренный метод стойкостных испытаний. Абразивное зерно, вращаясь со скоростью 0,285 м/с, срезает слой покрытия с поверхности образца. Следовательно, в данном случае шлифование следует рассматривать как сверхскоростное резание (царапанье) поверхностных слоев образца большим числом мельчайших шлифующих зерен (резцов), сцементированных в шкурке с помощью связки. Полученная таким образом шлифованная поверхность представляет собой совокупность шлифовочных рисок, оставляемых вершинами абразивных зерен круга. Образование каждой шлифовочной риски происходит в результате последовательного внедрения режущей кромки зерна в обрабатываемую поверхность. Нами установлено, что износ материала или слоя в условиях ускоренного абразивного скольжения по шлифовальной шкурке не зависит от размера зерен последней, при этом наблюдается сложный характер износа. На кривых износа можно наблюдать первоначальный (притирочный) износ, затем наступает момент скольжения пленки TiN по абразивному зерну электрокорунда (90-95% Al_2O_3), а после разрушения пленки происходит потеря массы металлической основы (рис.3).

Как следует из рисунка 3, замена стали 12X18H10T титановым сплавом OT4-1 позволяет уменьшить износ почти в 2 раза. (При $l=30$ м износ $m=0,044$ г (12X18H10T), для альфированного OT4-1 $m=0,023$ г). Как и в случае с микротвердостью, износ титанового сплава зависит от состояния поверхности. Альфированный слой защищает титановый сплав от абра-

живного износа. Характер износа альфированного слоя сложен, поскольку слой неравномерен по поверхности листа, рыхл и имеет значительную шероховатость.

Наибольший интерес представляет износостойкость многослойных покрытий

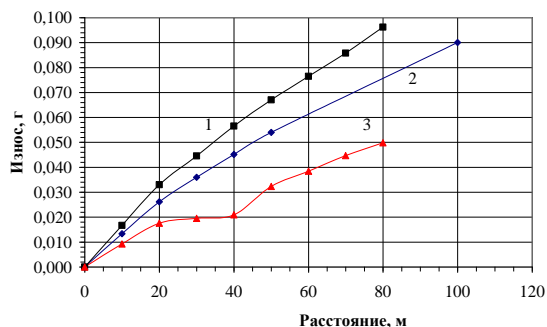


Рис.3. Износостойкость исходных образцов: 1-12X18H10T; 2- Ti травл.; 3- Ti альфированный

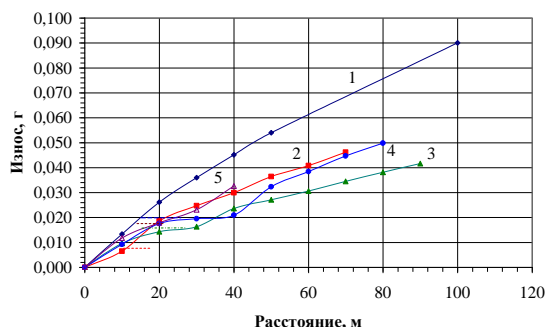


Рис.4. Износостойкость слоя TiN: 1-Ti травл.; 2- Ti/ TiN 2000; 3- TiN/ Ti 440; 4- Ti альфированный; 5- Ti альфированный/ TiN 1080 (рис.4). Слои TiN формировали либо на травленной, либо на альфированной поверхности. Микротвердость этих слоев представлена в табл. Во всех исследованных образцах наблюдали повышение износостойкости. Наибольший износ наблюдали в образце Ti травл./Ti/TiN с максимальной микротвердостью $HV_{50}=2000$ МПа. Образец был двухслойным: первый содержал пластичный Ti, а второй – твердый TiN. Толщина слоя – 9,5 мкм, однако, износ его наблюдали на первых метрах при скольжении по шлифовальной шкурке №10. Для двухслойного покрытия Ti травл./TiN/Ti нами зафиксировано наименьшее значение микротвер-

дости $HV_{50}=440$ МПа, однако, износ (0,018 г) и разрушение обнаружено при скольжении 36 м. Альфированный слой на титановом сплаве OT4-1 имеет максимальную устойчивость (40 м скольжения) и наибольший износ при этом (0,020 г).

При выполнении сравнительного анализа следует, по нашему мнению, проанализировать область «полки», хотя даже область притирки свидетельствует о различном характере износа слоя TiN, альфированного слоя и травленной поверхности титан. Рассчитанные коэффициенты трения (табл.2) также свидетельствуют о различном характере износа нитридных слоев, сформированных в разных условиях. Образцы сплава OT4-1, как в травленном, так и в альфированном состоянии обладают большей абразивной износостойкостью по сравнению со сталью 12X18H10T. Альфированные слои изнашиваются на расстоянии 24 м при скольжении по шлифовальной шкурке №10.

Таблица 2. Рассчитанные коэффициенты трения

Покрытие	
12X18H10T	0,87
Ti травл.	0,57
Ti альфир.	0,52
TiN (1330)	0,51
TiN (750)	0,50

Разрушение слоя TiN, с максимальной микротвердостью начинается при скольжении на расстоянии 23 м, но износ его меньше, чем для альфированного слоя титанового сплава. Слой TiN, обладающий микротвердостью $HV_{50} >1330$ МПа, начинается разрушаться при скольжении на расстоянии 45 м, имеет износ такой же

как и титановый сплав при скольжении на расстоянии 20 м.

Таким образом, в результате ионно-плазменного нанесения покрытия TiN на титановом сплаве ОТ4-1 наблюдается упрочнение поверхности, снижение износа и коэффициента трения.

Список литературы

- [1] *Верещака А.С., Третьяков И.П.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. - М.: "Машиностроение", 1986.-192 с.
- [2] *Мацевитый В.М.* Покрытия для режущих инструментов.- Харьков: "Вища школа", 1987.-128 с.
- [3] *Дуговой и тлеющий разряды в технологии нанесения защитных покрытий деталей ДЛА. (Уч. пособ.).* Москва:Издательство МАИ, 1990. 198с.
- [4] *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* Тугоплавкие соединения.М.:Металлургия 1976. 560 с.
- [5] *Гриликес С.Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.Машиностроение, Ленингр. Отд. 1983, 101с.
- [6] *Основы трибологии (трение, износ, смазка) /А.В.Чичинадзе, Э.Д.Браун, Н.А.Буше и др.; Под общ. ред. А.В.Чичинадзе.– М.:Машиностроение,2001.*