

СТРУКТУРА НАНОПОКРЫТИЯ, НАНЕСЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИНИШНОГО ПЛАЗМЕННОГО УПРОЧНЕНИЯ

ТОПОЛЯНСКИЙ А.П., ЕРМАКОВ С.А., ТОПОЛЯНСКИЙ П.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
НПФ «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрена эффективность антифрикционных и дисперсионно-упрочненных материалов. Приведены исследования структурно-фазового состояния и микротвердости тонкопленочного покрытия DLC Pateks, наносимого с использованием технологии финишного плазменного упрочнения. Анализ результатов показал аналогию структуры получаемого покрытия с антифрикционными и дисперсионно-упрочненными материалами.

Ключевые слова: антифрикционные материалы, дисперсно-упрочненные материалы, финишное плазменное упрочнение, износостойкое нанопокрывтие, DLC покрытие.

Examination of the anti-friction and dispersion-hardened materials effectiveness. Research on the structure and physical state and microhardness of the thin-film DLC Pateks coating layered with the usage of the finishing plasma hardening technology. Analysis of the results showed the correspondence of the coating structure with the anti-friction and dispersion-hardened materials.

Key words: anti-friction materials, dispersion-hardened materials, finishing plasma hardening, wear-resistant nanocoating, DLC coating.

Нанопокрывтия открывают новые резервы при создании деталей и инструмента с повышенными эксплуатационными свойствами. Эффективность использования таких покрытий в качестве трибологических может быть рассмотрена с учетом закономерностей создания антифрикционных материалов (обеспечивающих минимальные коэффициент трения, длительность приработки, тепловыделение при трении и параметры износа) и дисперсионно-упрочненных материалов (повышающих прочностные характеристики относительно материала матрицы). Изучение технологий дисперсионного упрочнения наночастицами при нанесении различных покрытий, и создание их эффективных антифрикционных свойств является актуальной задачей.

Антифрикционные и дисперсионно-упрочненные материалы

В 1897 году известный французский инженер Georges Charpy (Жорж Шарпи) сформулировал требования к антифрикционным материалам - они должны быть пластичными и неоднородными по своей структуре, состоять из распределенных в пластичной массе твердых частиц [1]. При этом используемый материал твердых частиц должен обеспечивать отсутствие образования задиров на контртеле, что предопределяется соизмеримостью твердости этих частиц и вторичных фаз контртела (карбидов, интерметаллидов), а также иметь невысокий коэффициент трения. В условиях трения и износа пластичная матрица изнашивается быстрее, образуя каналы и оголяя твердые частицы.

При эксплуатации таких гетерогенных материалов контактное давление передается на твердые частицы, а пластичная матрица наиболее эффективно прилегает к поверхности контртела. Это приводит к выравниванию контактной нагрузки, образованию специфического микрорельефа с выступающими твердыми частицами, равномерному распределению циркулирующей смазки,

которая обеспечивает максимальное охлаждение трибосопряжения и вынос продуктов износа из зоны трения.

В соответствии с этими требованиями, антифрикционные сплавы могут иметь структуру, состоящую из пластичной основы и равномерно распределенных в ней твердых частиц. К таким материалам относятся оловянистые баббиты, антифрикционные силумины, сплавы на кадмиевой, алюминиевой и медной основах, специальные чугуны [2-5]. Например, в состав первых антифрикционных алюминиевых сплавов, как правило, входили медь, никель, сурьма, железо, кремний и другие легирующие элементы, резко повышающие прочность и твердость. В структуре они образовывали твердые интерметаллические соединения типа CuAl_2 , FeAl_3 , NiAl_3 , Mg_2Si и др. Такие сплавы соответствовали правилу Шарпи, где роль мягкой пластичной матрицы выполняли твердые растворы на основе алюминия, а интерметаллидные включения воспринимали основную нагрузку и создавали оптимальный микрорельеф, удерживающий масляный слой [6].

К дисперсионно-упрочненным относятся материалы, состоящие из частиц дисперсной фазы, распределенных в объеме матрицы. Механизм упрочнения дисперсными частицами, основанный на взаимодействии с ними движущихся дислокаций, был описан в 1948 г. английским ученым Е. Огван (Эгон Орован) [7]. Согласно этого механизма, дислокации при движении будут удерживаться на частицах дисперсной фазы до тех пор, пока прикладываемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокаций изогнулась и прошла между ними, оставив около них дислокационную петлю. Чем плотнее расположены частицы, тем больше они будут противодействовать движению дислокаций (рис. 1).

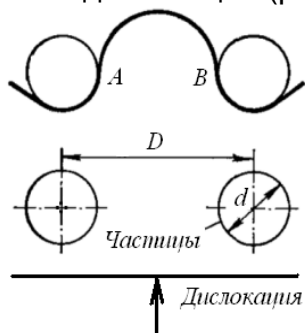


Рис. 1. Огибание дисперсных частиц при движении дислокации по механизму Орована



Рис. 2. Влияние количества дислокаций на прочность металла (кривая Одингга), где способы увеличения плотности дислокаций в реальных металлах: I – поверхностное пластическое деформирование, II - легирование (замена чистых металлов сплавами), III - неравновесная термообработка (закалка)

Дислокации оказывают исключительное влияние на прочность металла. Характеристикой, непосредственно влияющей на сопротивление сплава пластической деформации, является плотность дислокаций, т.е. суммарная их длина, приходящая на единицу объема металла. Согласно теории И.А. Одингга [8], зависимость между плотностью дислокаций и прочностью металла может быть представлена в виде графика (рис. 2). Как видно, прочность металла может быть повышена, как с увеличением плотности дислокаций (за счет поверхностного пластического деформирования, легирования, термообработки

и др.), так и с её уменьшением (например, за счет торможения и организации препятствий перемещению дислокаций). При этом уменьшение плотности дислокаций за счет препятствий дисперсной фазой может привести к более высоким значениям прочности материала.

На практике встречается много примеров использования такого механизма упрочнения. Например, разработка мартенситно-старяющихся сплавов, где пластичный высоконикелевый мартенсит упрочняется выделениями дисперсных фаз интерметаллидов при старении. Если отжигать закалённый ранее дюралюминий (сплав системы Al-Cu-Mg-Mn), то за счет выделения из пересыщенного твердого раствора большого количества частиц мелкодисперсной фазы сплав также будет упрочняться. Дисперсионное упрочнение является перспективным направлением в создании высокопрочных конструкционных титановых сплавов нового поколения [9]. Известна технология обработки аморфных пиролитических хромовых покрытий для осуществления контролируемого процесса кристаллизации с выделением наноразмерных дисперсных карбидных частиц [10]. Важно отметить, что увеличение прочности дисперсно-упрочненного материала зависит от многих факторов, в том числе и от прочности самих дисперсных частиц.

Нанесение нанопокровтий с использованием атмосферных плазменных струй

В России технология для нанесения упрочняющих нанопокровтий с использованием атмосферных плазменных струй получила развитие с 1987 г. [11]. Данный процесс под названием финишное плазменное упрочнение (ФПУ) предназначен для модификации поверхности путем осаждения износостойких нанопокровтий с применением плазмотрона постоянного тока, дополненного малогабаритным плазмохимическим реактором. Метод ФПУ не требует вакуума и осуществляется при обычных атмосферных условиях, что предопределяет его малые энергозатраты (рис. 3). В качестве плазмообразующего газа применяется аргон, который обеспечивает повышенную долговечность и надежность элементов оборудования при длительном ведении процесса. В качестве материалов для образования покрытия используются пары летучих жидких реагентов, подача которых в реактор осуществляется специальным жидкостным дозатором. Источником питания плазмотрона служит инвертор постоянного тока со специальной вольтамперной характеристикой. Для стабильного охлаждения реактора и плазмотрона используется охладитель, изготовленный на базе холодильного агрегата. Система мониторинга процесса обеспечивает управление и контроль за параметрами режима, а также определение толщины наносимого покрытия в процессе его осаждения.

Плазменная струя, истекающая из электродугового плазмотрона обеспечивает оптимальную теплопередачу в обрабатываемый материал для гетерогенного формирования покрытия на поверхности изделия, локальность воздействия в сочетании с широкой зоной охвата за счёт программируемого перемещения, возможность упрочнения изделий в любом пространственном положении, а также маневренность плазмотрона с плазмохимическим реактором. Применение дугового разряда между электродами, находящимися внутри плазмотрона, обеспечивает отсутствие воздействия ультрафиолетового излучения на оператора, а минимальный расход паров исходных жидких реагентов осуществляется при полном их разложении в процессе формирования покрытия, что определяет экологичность процесса.

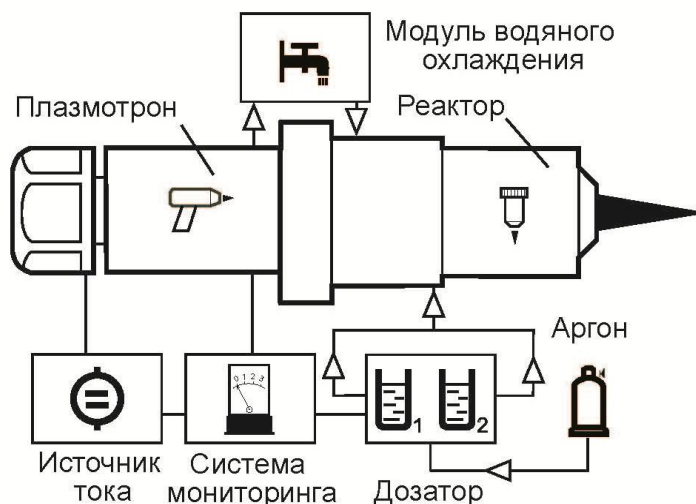


Рис. 3. Схема оборудования для ФПУ

Покрытие в безвакуумной технологии ФПУ при типичных скоростях перемещения плазменной струи (10...100) мм/с наносится слоями толщиной (30...3) нм. В отличие от конденсированных покрытий в вакууме, осуществляемых при PVD и CVD процессах, в данном методе покрытие формируется в локальной зоне касания плазменной струи подложки и только в условиях многослойного нанесения покрытия, что является важной отличительной особенностью технологии ФПУ. Известно, что многослойные покрытия при PVD процессах, даже из одного и того же материала, обеспечивают значительное повышение микротвердости покрытия. Это связано с увеличением числа поверхностей раздела и, соответственно, образованием большего количества препятствий на пути распространения дислокаций и трещин. Циклическое взаимное перемещение плазменной струи и упрочняемой поверхности при ФПУ определяет получение слоистой структуры покрытия и позволяет до минимума уменьшить термическое воздействие плазмы на подложку, полностью исключая разупрочняющий отпуск для всех сталей. Интегральная температура упрочняемых деталей при нанесении покрытия, как правило, не превышает 150°C. Формируется упрочняющее покрытие в виде прозрачной пленки, которая на полированной поверхности имеет вид интерференционной картины с радужными оттенками от фиолетово-голубого до зелено-красного в зависимости от толщины покрытия.

Исследования структурно-фазового состояния и микротвердости

Под руководством докт. физ.-мат. наук проф. Скакова М.К. в Восточно-Казахстанском государственном техническом университете проведены исследования структурно-фазового состояния и микротвердости поверхности термообработанной быстрорежущей стали Р6М5 после нанесения методом финишного плазменного упрочнения тонкопленочного покрытия системы SiOCN [7]. Морфология поверхности стали изучалась на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV. Исследования фазового состава и кристаллической решетки осуществлялось на дифрактометре X'Pert Pro в SiK_α-излучении. Элементный анализ проводился на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV с приставкой энергодисперсионного микроанализа. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3М при нагрузках 50 г и 100 г с выдержкой 10 с.

В результате исследований было выявлено, что микроструктура стали Р6М5 после закалки и трехкратного отпуска состоит из пластинчатого

мартенсита отпуска и специальных карбидов (рис. 4, а, б). Частицы карбидов равномерно распределены в матрице и близки к сферической форме диаметром менее 5 мкм. После нанесения покрытия системы SiOCN наблюдаются видимые изменения - поверхность стали покрывается тонким слоем, который состоит из мелкодисперсных частиц (рис. 4, в). При этом в связи с прозрачностью нанесенного покрытия также видны сферические карбидные частицы стали Р6М5. Анализ изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, позволил заключить, что нанесенное покрытие состоит из сферических частиц на основе соединений кремния размером 100-300 нм (рис. 4, г).

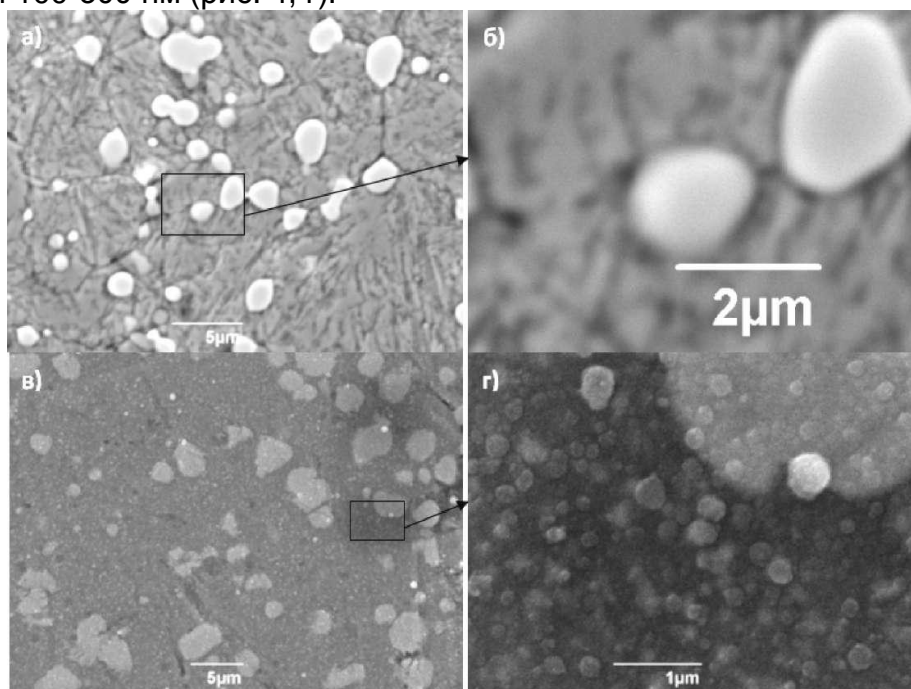


Рис. 4. Микроструктура стали Р6М5 до (а, б) и после (в, г) нанесения тонкопленочного покрытия

На рис. 5 указаны области, выбранные для проведения микроанализа и результаты анализа. Элементный анализ показал, что содержание кремния в поверхностном слое стали Р6М5 в среднем составляет 6%, в том числе, на поверхности сферических карбидов около 4-5%, на поверхности матрицы около 7%. Малая концентрация кремния по видимому, связана с малой толщиной покрытия, так как зона охвата энергодисперсионного микроанализа составляет 5-10 мкм в зависимости от материала. Кроме этого важно отметить, что многими исследователями отмечалось особое влияние Si на свойства материала (увеличение прочности стали, при сохранении пластичности и вязкости) в его присутствии в количестве более 1%.

На рис. 6 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов стали Р6М5 до и после нанесения покрытия. Рентгеноструктурный анализ показал, что сталь в исходном состоянии состоит из отпущенного мартенсита и карбидов типа M_6C (Fe_3W_3C) и MC (VC) (рис. 6, а). После нанесения тонкопленочного покрытия на дифрактограмме появляются рефлексы фазы SiC (111) и (202), которые имеют большую интенсивность отражения и находятся в меньших углах отражения. Появление только этих рефлексов связано с малой толщиной покрытия. Таким образом, по рентгеноструктурным исследованиям установлено, что тонкопленочное покрытие состоит из фазы SiC и нанесенное

покрытие не приводит к изменению исходного фазового состава приповерхностного слоя стали Р6М5 (рис. 6, б).

Известно, что SiC представляет собой очень прочное соединение. Энергия связи атомов Si и C значительно превышает энергию связи атомов кремния и лишь несколько меньше сил связи атомов углерода в алмазе. В соединении SiC тип связи преимущественно ковалентный. SiC характеризуется высокой термической устойчивостью – заметное испарение с разложением начинается при атмосферном давлении при температуре выше 2000°C, а в неравновесных условиях – при температуре более 1700°C. SiC обладает исключительной химической стойкостью. При температуре выше 1500°C SiC реагирует с парами воды и водородом; в атмосфере кислорода он окисляется при температуре выше 1400°C, причем толщина окисной пленки не превышает долей микронметра. При окислении независимо от температуры образуется лишь один стабильный окисел SiO_2 [13].

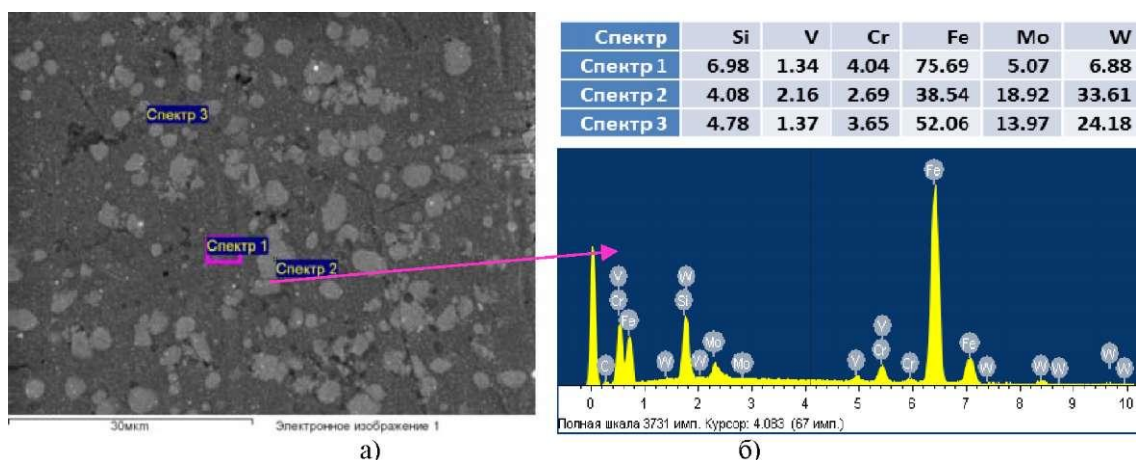


Рис. 5. РЭМ изображение (а) и элементный анализ (б) стали Р6М5 с покрытием

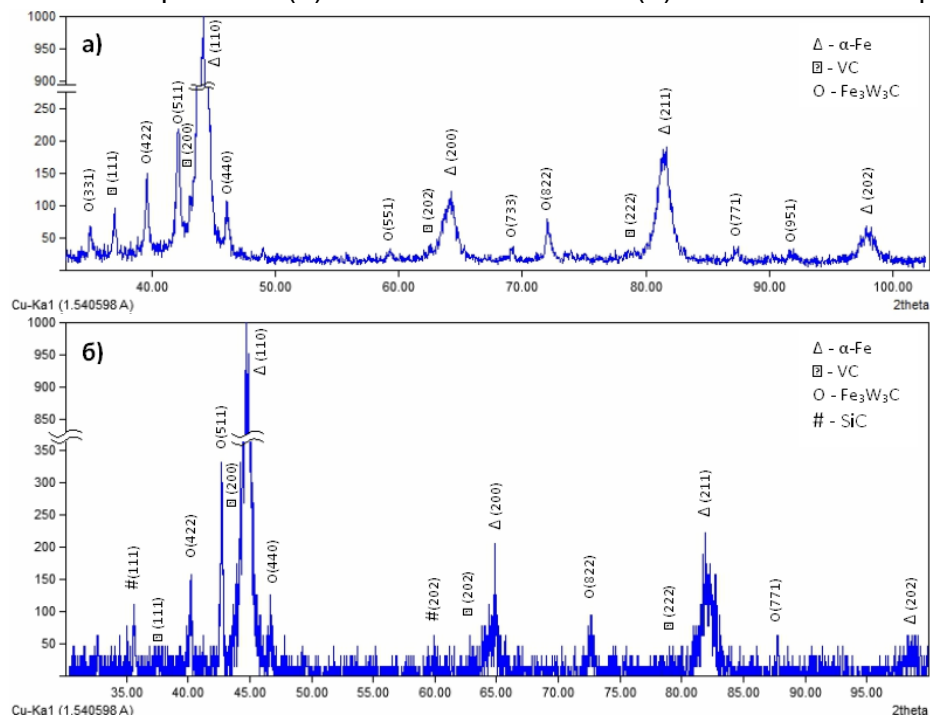


Рис. 6. Дифрактограммы приповерхностного слоя стали Р6М5 до (а) и после нанесения покрытия (б)

На рис. 7 представлены гистограммы измеренной микротвердости стали Р6М5 до и после нанесения покрытия при нагрузках 100 и 150 г. Микротвердость стали Р6М5 до нанесения покрытия составила 7,3 ГПа и 7,35 ГПа, а после нанесения покрытия - 12,4 ГПа и 18,5 ГПа (измерения соответственно при нагрузках 100 г и 50 г). Разброс твердости при разных нагрузках связан с малой толщиной покрытия и интегральным значением микротвердости система «покрытие-подложка». Микротвердость поверхности стали Р6М5 после нанесения покрытий, при малых нагрузках на индентор, увеличивается почти в 2,5 раза. Высокая твердость связана с мелкодисперсной структурой наносимого покрытия (порядка 100 нм), что позволяет отнести его к наноструктурным.

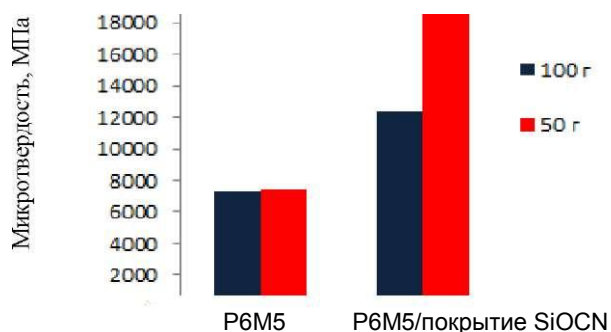


Рис. 7. Микротвердость поверхности стали Р6М5 до и после нанесения покрытия

Выводы

1. Экспериментально установлено, что нанесенное методом ФПУ покрытие, состоит из мелкодисперсных частиц, отвечающей фазе SiC размером порядка 100 нм, что позволяет его отнести к наноструктурным покрытиям.
2. Для обеспечения антифрикционности по правилу Шарпи соизмеримость твердости твердых частиц в покрытии с материалом контртела (для исключения царапания) может быть обеспечено нанесением аналогичного покрытия на контртело или наличием вторичных фаз в структуре контртела (карбидов, интерметаллидов).
3. Наличие в наносимом покрытии частиц SiC соответствует принципу создания дисперсионно-упрочненных материалов, где дисперсные частицы увеличивают прочность материала за счет торможения движущихся дислокаций.
4. Нанесение покрытия методом ФПУ не приводит к изменению исходного фазового состава поверхностного слоя стали Р6М5.
5. Микротвердость поверхности стали Р6М5 после нанесения покрытия увеличивается почти в 2,5 раза, что может быть связано с мелкодисперсностью структуры. При этом значения микротвердости соизмеримы с твердостью вторичных фаз стали (карбидов).

Литература

1. Charpy G. Les alliages blancs, dits antifricition. Bull. Soc. d'Encouragement pour l'Industrie Nationale. 1898. Juillet. p. 670-707 (<http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSPI.97/709/80/1693/691/700>)
2. Жуков А.А., Эпштейн Л.З., Сильман Г.И. Микроструктура стали и чугуна и принцип Шарпи. Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 2, С. 145-152

3. Жуков А.А., Шилина Е.П., Кокора А.Н. Получение в высокопрочном чугуна износостойкой структуры, соответствующей принципу Шарпи. Физика и химия обработки материалов. 1986, № 3. - С. 4-5
4. Матсин Э.А. Правило Шарпи и микрорельеф поверхности антифрикционных сплавов. Материалы 2-й Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. М.: Изд-во АН СССР, 1948. Т.3. - С. 222-229
5. Номинас С.В., Москалец А.А., Чулкин С.Г. Правило Шарпи и антифрикционные сплавы. XL Неделя науки СПбГПУ: Материалы международной научно-практической конференции. Ч. IV. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. - С. 80-82
6. Хрущов М.М. Трение, износ и микротвердость материалов: Избранные работы (к 120-летию со дня рождения). КРАСАНД, - 2012. - 512 с.
7. Orowan E. Condition for dislocation passage of precipitation. Proc. symp. on intern stresses in mettals. - 1948. - P. 451-454
8. Одинг И.А. Допускаемые напряжения в машиностроении и циклическая прочность металлов. М. Машиностроение. 1962г. 260 с.
9. Григоренко Г.М., Задорожнюк О.М. Дисперсионное упрочнение – путь к повышению прочностных свойств титановых сплавов нового поколения. Современная электрометаллургия. 2012, №4, С. 42-49
10. Белашова И.С., Шашков Д.П. Влияние дополнительной термической обработки на механические характеристики пиролитических хромовых покрытий. Технология металлов. 2005. № 2. С. 28-34
11. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии: руководство для инженеров. Изд. Политехнического университета, СПб.: 2013 - 405 с.
12. Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Рахадиллов М.К. Упрочнение поверхности стали Р6М5 нанесением тонкопленочного покрытия из SiC. Инновационные технологии и экономика в машиностроении. Сб. трудов 6-й МНПК, Томск, Изд-во ТПУ, 2013, С. 156-159
13. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976, - 560 с.