

УДК 621/793.14

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Т.А. Кузнецова, М.А. Андреев, Л.В. Маркова

¹ Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, Минск, Беларусь,
E-mail: kuzn06@mail.ru

Представлена методика АСМ-исследования многослойной структуры износостойкого покрытия, полученного комбинацией вакуумного дугового напыления и ионного азотирования. Предлагаемая технология позволяет сформировать в покрытии наноразмерную структуру, которая существенно повышает его свойства. Покрытие изучали как в исходном состоянии, так и после механических испытаний различными инденторами.

Введение

Несмотря на многообразие существующих покрытий, используемых для упрочнения и повышения износостойкости поверхностей инструмента, проблема увеличения его стойкости остается актуальной. Режущий инструмент (РИ) работает в сложных условиях при высоких температурах и контактных напряжениях, часто при затрудненном отводе стружки. Повышение эффективности его применения достигается за счет нанесения покрытий с низким коэффициентом трения, снижающих величину крутящего момента и тепловыделения. Ведущие изготовители инструмента и покрытий (Balzers, Titex, Kennametal) для метчиков и сверл предлагают покрытия из TiN, повышающие ресурс их работы. Однако в условиях автоматизированного производства срок службы данных покрытий недостаточен.

Комплекс требований к физико-механическим свойствам поверхностных слоев для РИ усложняется необходимостью обеспечения высокой твердости одновременно с высокой пластичностью [1]. Использование традиционных покрытий обычно ограничивается тем, что увеличение твердости приводит к снижению пластичности. Решением, приближающим инструментальный материал с покрытием к оптимальному сочетанию свойств, является использование многослойного строения, где каждый слой выполняет определенную функцию, а нижний – отвечает за адгезионную прочность покрытия. Такая схема была описана еще в работах А.С. Верещаки [2]. Современное разрешение противоречия между твердостью и пластичностью заключается в использовании наноструктурных покрытий и увеличении пластичности материала при уменьшении размера его зерен за счет их сдвигового перемещения при наложении нагрузки [3].

Предполагая значительное повышение свойств изделия при использовании наноструктурных покрытий, необходимо обеспечить их стабильность за счет воспроизводимости структуры при получении [4, 5]. Главная роль в существенном повышении физико-механических свойств наноструктурных материалов отводится поверхностям раздела, поэтому представляется особенно важным изучение размера зерна покрытия как основного параметра, непосредственно связанного с долей поверхностей раздела, и установление связей между структурой и физико-механическими и эксплуатационными свойствами покрытий.

Применявшиеся в последние 5–10 лет комбинированные технологии, сочетающие различные вакуумные методы для повышения свойств упрочняемой поверхности, как

правило, не рассматривались с точки зрения создания наноструктурных покрытий, но давали многократное увеличение эксплуатационных характеристик. Различные сочетания вакуумного напыления с ионным азотированием при различных режимах и последовательности методов применялись в ведущих научных центрах СНГ (Харьковском физико-техническом институте, МГТУ «Станкин») и зарубежья для эффективного упрочнения режущего инструмента и деталей пар трения [6–10]. В качестве основного метода вакуумного напыления в комбинированной технологии предлагается использовать электродуговое распыление, которое дает возможность получать наноструктурные покрытия и наиболее распространено на машиностроительных предприятиях Республики Беларусь.

Основным методом определения размера зерна в наноструктурных пленках, по данным большинства работ, остается просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [11]. С возникновением туннельной и атомно-силовой микроскопии появилась возможность изучения топографии поверхности слоев в нанометровом диапазоне. Результаты АСМ все чаще приводятся в работах, посвященных изучению структуры наноразмерных слоев, но пока только для визуализации низкой шероховатости поверхности [12]. Определение же размера зерна, по данным АСМ, встречается редко. Очевидно, это связано с расхождением в определяемых АСМ- и ПЭМ-величинах. Однако следует отметить, что предметом ПЭМ являются не прямые исследования покрытия, сформированного на металлической подложке в исходном виде, а исследование более тонких, чем реальное покрытие, слоев, снятых с кристаллов NaCl либо подвергнутых интенсивной механической деформации и ионному травлению фольг, что позволяет лишь косвенно судить о реальных размерах зерен. Поэтому актуально прямое изучение структуры наноструктурных покрытий методом АСМ. Следует отметить, что в настоящее время АСМ представляет собой единственный метод, позволяющий оценить размер зерен в слоях, полученных ионной бомбардировкой.

Цель исследования – разработка методики изучения наноструктурных вакуумных покрытий методом АСМ, позволяющей выявить взаимосвязь структуры покрытия и его свойств.

Методика эксперимента

В данной работе рассмотрены наноструктурные покрытия, полученные комбинированной технологией, включающей вакуумное электродуговое испарение и ионное азотирование в плазме тлеющего разряда пульсирующего тока. Технология заключается в нанесении на подложку из Р6М5 подслоя тугоплавкого металла толщиной 1 мкм электродуговым испарением, азотировании подложки с подслоем и последующем нанесении слоя нитрида того же тугоплавкого металла толщиной 3 мкм. Отличие разработанной технологии от существующих в настоящее время состоит в азотировании не просто материала-подложки, а подложки с подслоем тугоплавкого металла.

В качестве основных элементов для формирования комбинированных покрытий были выбраны тугоплавкие металлы IV–VI групп Периодической системы: Ti, Cr, Mo, Zr и Hf. Выбор обусловлен свойствами металлов и их нитридов, наиболее подходящими для условий эксплуатации РИ: инертностью по отношению к обрабатываемым материалам, высокими значениями твердости и горячей твердости. Коэффициент температурного расширения (КТР) тугоплавких металлов занимает промежуточное положение между КТР быстрорежущей стали и нитридов тугоплавких металлов, что позволяет плавно перейти от КТР подложки к КТР нитридного слоя. Использование в работе в качестве объектов исследования нескольких тугоплавких металлов позволяет исследовать особенности

структурообразования в рамках одного технологического процесса различных материалов, находящихся применение в различных условиях эксплуатации инструмента (для обработки как вязких, так и хрупких металлов и сплавов).

В работе сравнивали структуру покрытий, полученных с использованием трех технологий: электродуговых нитридных покрытий (TiN, CrN, Mo₂N и ZrHfN), предлагаемых комбинированных покрытий с азотированным подслоем тугоплавкого металла, на основе которого формируется покрытие, и существующих комбинированных покрытий с нитридным слоем на азотированной подложке. Для возможности исследования структуры и свойств тонких слоев (50 нм – 1 мкм) выбрана пооперационная схема изготовления и исследования образцов.

Методы исследований, применяемые в данной работе: АСМ, для которой характерно нанометровое разрешение и отсутствие препарирования, вносящего искажения в структуру поверхности; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для исследования микроструктуры материала; количественный анализ изображения геометрических параметров структуры.

Исследование эксплуатационных свойств материала включало: определение коэффициента трения в условиях трения без смазки и испытания на износ по возвратно-поступательной схеме, для чего была специально собрана экспериментальная установка.

Изучение физико-механических свойств тонких (1–3 мкм) слоев комбинированного покрытия представляло собой известную сложность из-за отсутствия инструментального и методического обеспечения и потребовало разработки методики определения микротвердости царапанием, достоинством которой является малая глубина внедрения индентора в материал, способа оценки пластичности материала и способа определения модуля упругости материала.

АСМ применяли не только для исследования исходной структуры покрытий, но и для изучения результата воздействия на его поверхность различного типа инденторов при определении механических свойств.

Оценку пластичности материала проводили в процентах по соотношению глубин восстановленного и полного отпечатка [13]. Определение модуля упругости базируется на модифицировании решения контактной задачи с учетом формы индентора в виде пирамиды Виккерса. За основной параметр принималось значение упругого сближения в центре вдавливания, которое определяли экспериментально как величину упругого восстановления отпечатка [14].

Результаты и обсуждение

Последовательное исследование слоев комбинированных наноструктурных покрытий (КНП) методами АСМ (рис. 1) в сочетании с СЭМ позволило выявить полную структуру покрытия, включающую микро- и наноструктурный уровень.

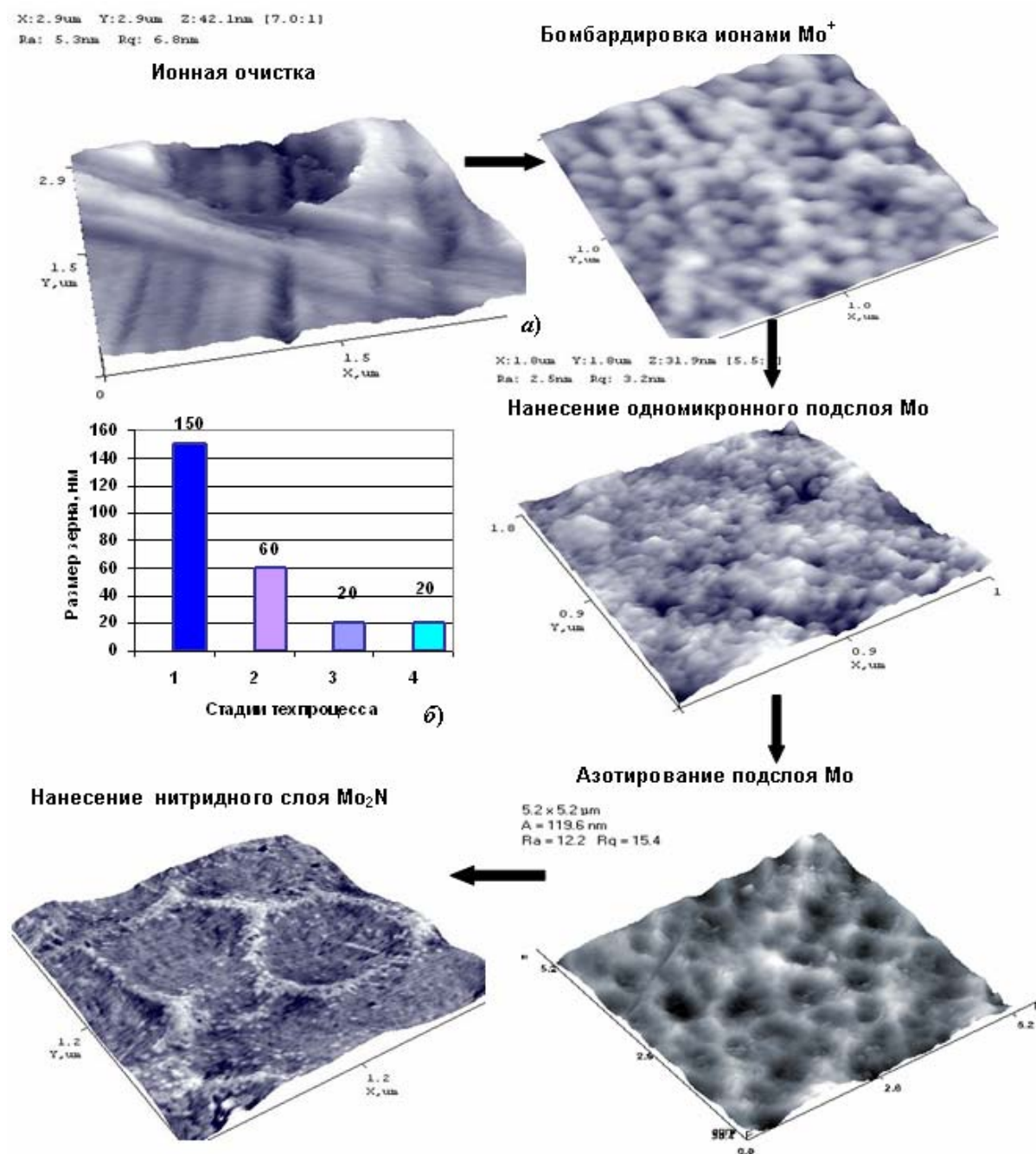


Рис. 1. Структура слоев, образующихся последовательно при формировании КНП на основе Mo (а), и размер их зерен (б): 1 – бомбардировка ионами Mo⁺; 2 – нанесение одномикронного подслоя Mo; 3 – азотирование подслоя Mo; 4 – нанесение нитридного слоя Mo₂N

Методом АСМ и количественного анализа изображения определены средние размеры зерен тонких переходных слоев, формирующихся на поверхности Р6М5 при бомбардировке ионами, которые составили 20 нм для ионов Cr, 60 нм для ионов Ti, 100 нм для ионов Zr и Hf и 150 нм для ионов Mo. Строение этого слоя оказывает влияние на наноструктурирование последующих слоев материала. Правильность и развитость структурных элементов верхнего слоя КНП, отличающая его от нитридных покрытий,

определяется порядком зерен нижележащих слоев. Наноразмерное строение характерно для всех слоев КНП. При этом в нитридных покрытиях тех же элементов (TiN, CrN, Mo₂N, (Zr, Hf)N) наноструктурного строения не обнаружено. Для установления характера влияния наноразмерной структуры на физико-механические свойства КНП методом АСМ исследовали их поверхность после трибоиспытаний, вдавливания индентором Виккерса и царапания индентором Роквелла.

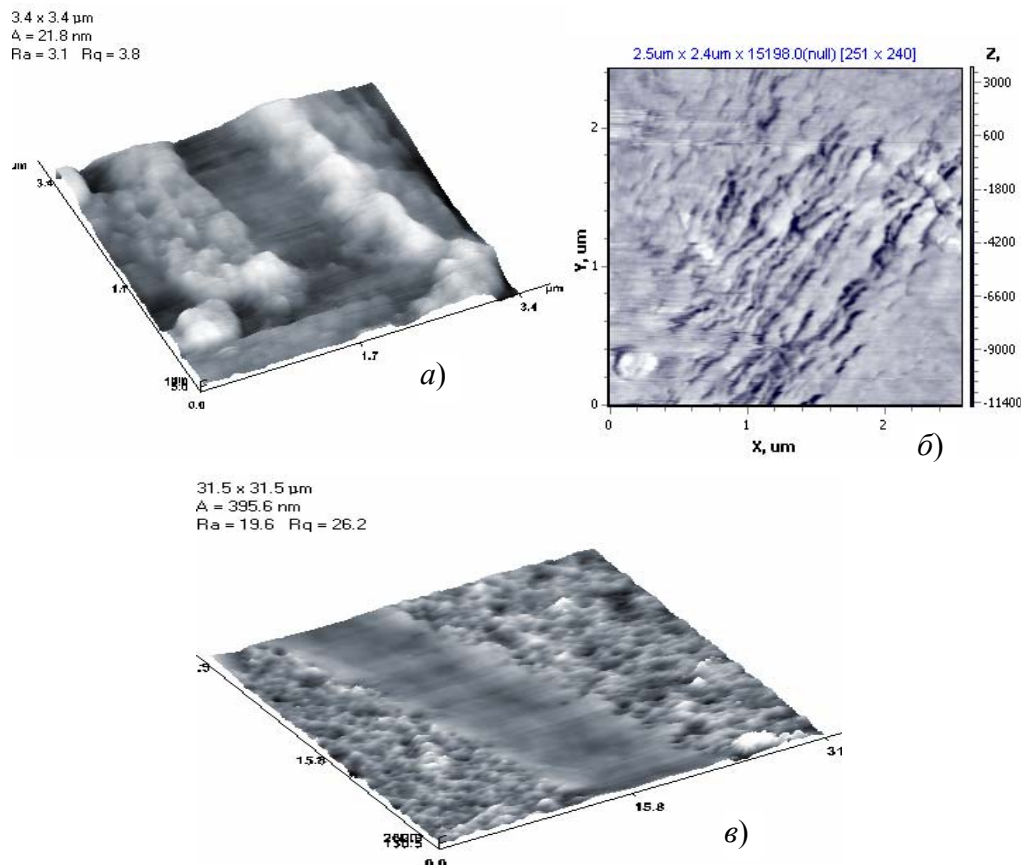


Рис. 2. Оценка с помощью АСМ-результатов воздействия различных видов испытаний на поверхность КНП: трибоиспытаний (а), граней отпечатка Виккерса (б), царапания (в)

Эти исследования позволили выявить механизм формирования структуры КНП, обеспечивающей их высокие физико-механические и эксплуатационные свойства. Значения удельного объемного износа КНП составили $(0,6-6,8) \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$, что почти в три раза ниже, чем у нитридных покрытий тех же элементов. Коэффициент трения КНП в условиях трения без смазки в режиме возвратно-поступательного движения составил 0,1–0,3. Установлено, что малый износ КНП и низкий коэффициент трения определяются образованием на поверхности вторичного слоя с особой структурой, состоящей из однородных по размеру ламелей толщиной 2–5 нм (рис. 2).

АСМ использовалась для определения глубины восстановленного отпечатка после внедрения индентора Виккерса, что позволило оценить модуль упругости и пластичность КНП. Установлено, что повышенная пластичность КНП (41–60 %) по сравнению с нитридными покрытиями (34–54 %) определяется их способностью к зернограничному проскальзыванию на 3–10 нм под действием нормальной нагрузки. Измерены

модули упругости КНП с толщиной рабочего слоя до 5 мкм (330–380 ГПа) и нитридных покрытий толщиной 3 мкм (250–400 ГПа). Установлено, что КНП отличаются более высоким индексом пластичности H/E , определяющим стойкость слоев к упругой деформации разрушения, чем нитридные покрытия тех же тугоплавких металлов.

Значения микротвердости КНП, полученные методом царапания при определении чистой ширины царапины АСМ, составили 32–67 ГПа, тогда как у нитридных покрытий этих же элементов значения микротвердости царапанием 16–42 ГПа.

Заключение

Таким образом, данная работа показывает, что АСМ может быть применена для изучения структуры не только тонких однородных слоев, но и многослойных композиций вакуумных износостойких покрытий. Использование АСМ для выявления результатов воздействия различными инденторами для микроиспытаний на поверхность покрытий позволяет определять их физико-механические свойства и объяснять механизмы формирования структуры, обеспечивающей высокие свойства КНП.

Литература

1. Васин С.А., Верещака А.С., Кушнир В.С. Резание металлов: термомеханический подход к системе взаимосвязей при резании: Учеб. для техн. вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 448 с.
2. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. – 190 с.
3. Алферов Ж.И. и др. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–13.
4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 192 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
6. Лапшин В.И., Шулаев В.М., Андреев А.А. Вакуумные технологии в производстве инструмента из быстрорежущих сталей с повышенными служебными характеристиками // Сб. докл. 3-й Междунар. конф. “ОТТОМ-3”. 2002, Харьков. С. 33–37.
7. Григорьев С.Н. Прогрессивное оборудование и технологии для вакуумно-плазменной поверхностной обработки и опыт их промышленного внедрения // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 28–32.
8. Верещака А.С., Верещака А.А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9–18.
9. Пат. № 2210621 РФ, МПК7 C23C14/48. Способ комбинированной вакуумной ионно-плазменной обработки инструмента / заявитель: Акционерное общество «Автоваз» / А.Б. Чумиков, В.А. Акифьев, Ю.Н. Сизых. №2000123120/02; заявл. 05.09.00, опубл. 20.08.03 // Изобрет. Полезн. модели. 2003. № 23. С. 707.
10. Mazurkiewicz A., Smolik J., Walkowicz J. New technologies of surface engineering in the area of industrial implementation // Contributions of Surface Engineering to Modern Manufacturing and Remanufacturing: 3rd Int. Conf. on Surface Engineering. Chengdu, 2002. p. 323–328.
11. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
12. Штанский Д.В. и др. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B(N) и Cr-B(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып.2. С. 242–251.

13. Кузнецова Т.А., Андреев М.А., Маркова Л.В., Чижик С.А. Комплексный метод исследования структуры и механических свойств тонких износостойких покрытий с применением индентирования и атомно-силовой микроскопии // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 1. С. 105–109.
14. Заявка на патент Республики Беларусь, МПК7 G01 N3/42. Способ определения модуля упругости покрытия / Заявитель: ГНУ «Институт порошковой металлургии» / М.А. Андреев, Т.А. Кузнецова, Л.В. Маркова, С.А. Чижик. № а20060568; заявл. 07.06.06.