

ФОРМИРОВАНИЕ ИОННО–МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ И МЕТАЛЛАМИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

© 2017 г. А.С. РУДЕНКОВ¹, А.В. РОГАЧЕВ¹, Д.Г. ПИЛИПЦОВ¹,
П.А. ЛУЧНИКОВ², Н.Н. ФЕДОСЕНКО¹

¹Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Беларусь,

²Московский технологический университет (МИРЭА)

Введение

К поверхностям, испытывающим большие нагрузки, предъявляются особые требования, в числе которых высокие значения предела твердости поверхностных слоев, стойкость к действию высоких контактных статических и динамических нагрузок, низкий коэффициент трения и высокая износостойкость. Предложенные методики формирования ионно-модифицированных углеродных покрытий [1, 2], предназначенных для увеличения износостойкости и микротвердости поверхности, могут найти применение в машиностроении и металлообработке. Наноконпозиционные углеродные покрытия и многослойные системы на их основе характеризуются высокими физико-химическими, механическими свойствами, что определяет их высокую перспективность и эффективность при использовании в качестве защитных износостойких покрытий. На стадии синтеза гетерогенных композиционных наноразмерных структур и их эксплуатации на границе раздела фаз протекают сложные химические и диффузионные процессы [3–6]. При ионной обработке композиционных углеродных покрытий реализуется селективное травление определенной компоненты покрытия, изменяется концентрация и характер влияния легирующих элементов, происходит имплантация ионов рабочего газа, процесс химического взаимодействия становится значительно более сложным, особенно если в слое происходит инициирование химического взаимодействия между легирующими элементами и углеродом. Стоит отметить, что характер этих процессов, оказывающих влияние на структуру, состав и свойства покрытий, в значительной степени определяются условиями генерации газовой фазы углерода, металлов, а также, что очень важно режимами и условиями ионной обработки покрытий.

Одним из эффективных приемов повышения эксплуатационных свойств материалов является формирование на их поверхности градиентных слоев [3, 4]. Технический результат, достигаемый при использовании такой конструкции покрытия, заключается в повышении эксплуатационных свойств изделий за счет комплексного повышения твердости.

Конструкция покрытия и технологические рекомендации

Для формирования углеродных покрытий, легированных ионами и атомами металлов, была использована установка УВНИПА-1-001, содержащая:

- ионный источник типа «Радикал», предназначенный для поверхности и ионного азотирования;
- источник плазмы импульсного катодно-дугового разряда, необходимый для осаждения углеродных покрытий;
- магнетронная распылительная система постоянного тока планарного типа для легирования углеродных покрытий металлами.

Для измерения микротвердости по Кнупу в проведенных исследованиях применялся микротвердомер DM-8 (*AFFRI, Италия*).

Предложена конструкция покрытия (рис. 1), содержащего азотированный слой (1), глубина которого составляет 1...10 мкм, переходный слой карбонитридов железа и легирующих элементов 2 толщиной 10...20 нм, легированный металлом углеродный слой толщиной 200...400 нм и, легированный металлом углеродный слой, модифицированный ионами азота, толщиной 30...50 нм. Модифицированный ионами азота (4) и легированный металлом углеродный слой (3) воспринимают контактную нагрузку в локальных участках и передают ее детали более распределенной. Слой (2) обеспечивает высокую прочность адгезионного соединения с внутренним азотированным слоем (1), расположенным на стальной детали.

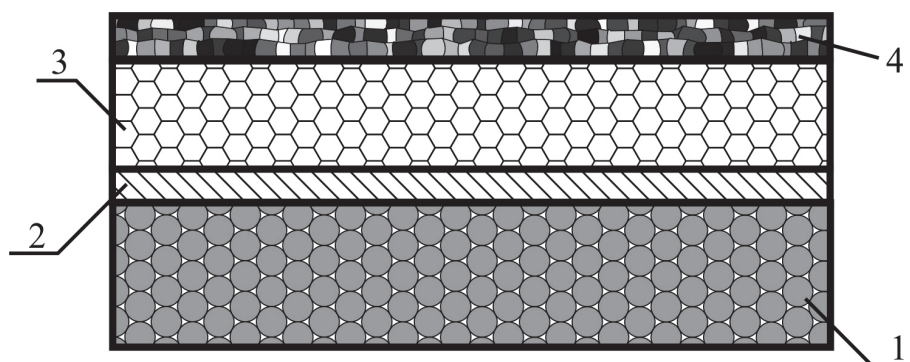


Рис. 1. Деталь с многослойным покрытием с градиентным увеличением микротвердости отдельных слоев. 1 – азотированный слой; 2 – переходный слой из карбонитридов железа и легирующих элементов; 3 – легированный металлом углеродный слой; 4 – легированный металлом углеродный слой, модифицированный ионами азота

В табл. 1 приведены состав, условия формирования и основные характеристики отдельных слоев многослойного покрытия.

Таблица 1

Состав, условия формирования и параметры слоев многослойного покрытия

Слой	Химический состав	Условия формирования	Толщина, мкм	Микротвердость H_k , ГПа
Слой 1	Me, MeN	Азотирование ионами азота с энергией до 1,5 кэВ, 1 час	1...10	Для 12X18H10T ~ 2,3
Слой 2	Me, MeC, MeCN	Диффузия и химическое взаимодействие ионов углерода и азотированного слоя	0,01...0,02	-
Слой 3	C, MeC	Импульсное катодно-дуговое осаждение углерода + магнетронное распыление Me	0,2...0,4	10...13
Слой 4	CN _x , C, MeN, Me	Азотирование ионами азота с энергией до 1,5 кэВ, 60 с	0,05...0,1	11...14

Поверхность изделия в течение 1 часа обрабатывается ионами азота с энергией до 1,5 кэВ. Такая обработка, помимо предварительной очистки поверхности, приводит к образованию азотированного слоя. Для детали из нержавеющей стали микротвердость после азотирования повышается до ~ 2,30 ГПа.

Затем на обработанную поверхность наносят легированное металлом углеродное покрытие путем одновременной работы импульсного источника углеродной плазмы и магнетрона, являющегося источником потока частиц металлической плазмы. В результате химического взаимодействия элементов азотированного слоя с углеродным покрытием образуется переходный слой, состоящий из карбидов, нитридов и кар-

бонитридов железа. Формирование переходного слоя позволяет уменьшить градиент микротвердости между основой и углеродным слоем, а также способствует повышению адгезии покрытия к поверхности изделия. Последующая обработка ионами азота приводит к травлению покрытия со скоростью 30...40 нм/мин. Кроме этого, такая обработка сопровождается частичной имплантацией ионов азота, с последующим образованием соединений типа CN_x , характеризующихся высокой твердостью, содержание азота в поверхностном слое достигает 10...14 ат. %.

Оптимальное время ионной обработки равняется 60 с. При увеличении длительности обработки происходит значительное уменьшение толщины покрытия, особенно на кромках детали, что негативно сказывается на механических свойствах покрытия на основе углерода. При уменьшении длительности обработки концентрация азота в поверхностном слое снижается, что не позволяет существенно увеличить микротвердость системы в целом.

Основными преимуществами применения магнетронных распылительных систем при легировании углеродных покрытий металлами является:

1. Отсутствие в потоке осаждаемого металла капельной фазы и микрочастиц в отличие от термического испарения с использованием вакуумно-дугового или электронно-лучевого метода. Сочетание магнетронной распылительной системы и импульсного источника углеродной плазмы позволяет свести к минимуму наличие капельной фазы в покрытии, что благоприятно сказывается на взаимодействии пары трения.

2. Отсутствие бомбардировки подложки высокоэнергетическими вторичными электронами. Источниками нагрева подложки в таких системах служат энергия осаждаемых атомов, энергия отраженных от мишени нейтрализованных ионов, а также излучение плазмы. Таким образом, снижается тепловая нагрузка на поверхность изделия, что позволяет избежать изменения его линейных размеров.

3. Наличие аргона, необходимого для работы магнетронной системы, благоприятно влияет на работу импульсного катодно-дугового источника углеродной плазмы. Присутствие аргона усиливает обратный поток ионов на катод импульсного дугового источника в окрестностях центра эмиссии, тем самым повышая вероятность инициирования новых эмиссионных центров [7].

4. Бомбардировка растущего покрытия низкоэнергетическими ионами и атомами металла, а также отраженными частицами рабочего газа, активирует диффузионные процессы на поверхности изделия, что может привести к существенным структурным и фазовым изменениям в покрытии, которые, в свою очередь, могут изменить комплексные механические свойства системы.

5. Варьирование мощности магнетронного разряда позволяет не только контролировать содержание легирующего элемента, но и влиять на фазовый состав углеродного покрытия из-за изменения плотности потока частиц металлической плазмы. Изменение плотности потока частиц металлической плазмы ведет к изменению числа неупругих соударений между частицами металла и углерода, а также отраженными и нейтрализованными атомами рабочего газа. Данный процесс сопровождается изменением энергии ионов углерода в потоке углеродной плазмы, за счет рассеяния на атомах и ионах металла и аргона, что в свою очередь влияет на вероятность образования sp^3 -фазы углерода при осаждении на подложке. Таким образом, можно влиять на содержание sp^2 -фазы в покрытии, а поскольку графит является твердой смазкой, то и формировать покрытия с заданными триботехническими свойствами.

Важное значение имеет выбор легирующего металла и его концентрация в покрытии. Например, наибольшей микротвердостью, 13,16 ГПа, обладают углеродные покрытия с содержанием вольфрама 0,9 ат. %. Однако, коэффициент трения и значения износа контртела также максимальны. Оптимальным, с точки зрения сочетания высокой микротвердости покрытия и низкого износа контртела, является содержание вольфрама порядка 0,3 ат. % при мощности магнетрона 120 Вт. Данный режим позволяет получить покрытия, характеризующиеся достаточно высокой микротвердостью 12,18 ГПа и низким износом контртела $147,8 \times 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Легированные вольфрамом углеродные

покрытия не рекомендуется использовать в качестве покрытий триботехнического назначения, поскольку данный тип покрытий характеризуется более высокими, по сравнению с углеродными покрытиями, легированными другими металлами, значениями коэффициента трения и износа. Наименьший износ контртела, не более $109,1 \times 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ наблюдается для покрытий легированных алюминием при мощности магнетрона не менее 280 Вт. Также малыми значениями износа характеризуются покрытия с содержанием титана 2,41 ат. %, сформированные при мощности магнетрона 280 Вт, и покрытия легированные медью с содержанием не более 2,24 ат. %, сформированные при мощности магнетрона 200 Вт. Наиболее оптимальным сочетанием высокой микротвердости (12,45 ГПа) и низкого износа контртела ($138,1 \times 10^{-18} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) обладают покрытия легированные хромом (2,05 ат. %) при мощности магнетрона 400 Вт.

Заключение

Применение магнетрона в качестве источника металлической плазмы при легировании углеродных покрытий металлами позволяет исключить наличие капельной фазы, увеличить микротвердость (за исключением легированных медью) углеродных покрытий на 20...30 % и снизить износ в 1,2...4 раза. Технологический эффект достигается за счет уменьшения размеров, увеличения числа и степени упорядоченности sp^2 -кластеров. Таким образом, выбор легирующего элемента и изменение мощности разряда магнетрона при легировании углеродных покрытий металлами является эффективным методом управления их фазовым составом, морфологией, механическими свойствами и триботехническими свойствами. Последующее ионное азотирование легированных металлом углеродных слоев сопровождается частичной имплантацией ионов азота, с последующим образованием соединений типа CN_x , MeN, характеризующихся высокой твердостью, содержание азота в поверхностном слое достигает 10...14 ат. %.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 3.5.01, выполняемого по ГПНИ, подпрограмма «Материалы в технике» на 2016–2018 гг., а также при поддержке Минобрнауки РФ России в рамках государственного задания (№ 3.8074.2017/8.9 базовая часть).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piliptsou D.G., Rudenkov A.S., Rogachev A.V., [et al] XPS study of the structure of nitrogen doped a-C film // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 168. P. 012103 (P.1) DOI:10.1088/1757-899X/168/1/012103*
2. *Piliptsou D.G., Rudenkov A.S., Rogachev A.V., [et al] Growth feature of ionic nitrogen doped A-C:N_x films obtain by pulse cathode arc discharge // *Nanomaterials and Nanostructures – XXI Century*. 2016. V. 7. № 3. P. 35–42.*
3. *Рогачев А.В.* Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами. // *Трение и износ*. 2008. Т. 29. № 3. С. 285–592.
4. *Фролов К.В.* Научно-технический прогресс в машиностроении: Современные методы упрочнения поверхностей деталей машин. М., 1991. Вып. 9. 187 с.
5. *Donnet C.* Diamond-like carbon based functionally gradient coatings for space tribology. // *Surface and Coatings Technology*. 1999. V. 120. P. 548–554.
6. *Grill A.* Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review // *Surface and Coatings Technology*. 1997. V. 95. P. 507–513.
7. *Аксёнов И.И.* Физические аспекты вакуумно-дугового осаждения покрытий // *East European Journal of Physics*. 2014. V. 1. P. 22–39.