**Волхонский, Алексей Олегович. Разработка мультислойных наноструктурных покрытий для режущего твердосплавного инструмента расширенной области применения : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.06 / Волхонский Алексей Олегович; [Место защиты: Нац. исслед. технол. ун-т].- Москва, 2012.- 145 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/2452**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи



ВОЛХОНСКИЙ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА РАСШИРЕННОЙ

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Блинков И.В.

Москва 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

Глава 1. Аналитический обзор литературы 10

1. Т верд оспл авный инструмент 10
2. Повышение свойств твердосплавного инструмента поверхностным модифицированием 16
3. Методы напыления покрытий на твердосплавный инструмент 19
4. Химическое осаждение из газовой фазы 20
5. Физическое осаждение из газовой фазы 22
6. Магнетронно-ионное распыление 23
7. Метод конденсации и ионной бомбардировки 24
8. Гибридные arc-PVD/mrs-PVD покрытия 27
9. Комбинированные CVD/PVD покрытия 28
10. Покрытия в системах Ti-N, Cr-N, Ti-Al-N 30
11. Наноструктурирование материала покрытий 35
12. Многофазные наноструктурные покрытия 36
13. Мультислойные покрытия 38
14. Мультислойные покрытия Ti-N/Cr-N (Ti-Al-N/Cr-N) 39
15. Термическая стабильность мультислойных покрытий 47

Глава 2. Методики исследования 51

1. Получение МИЛ 51
2. Определение толщины покрытий формируемых МНП и состояние поверхности 56
3. Методы исследования структуры и химического состава МНП 57
4. Исследование физико-механических свойств МНП 60
5. Определение адгезионной/когезионной прочности МНП к СМП 63
6. Исследование трибологических свойств покрытий 64
7. Определения режущих свойств СМП с МНП 65
8. Определение жаростойкости МНП 68
9. Исследование термической стабильности МНП 68

Глава 3. Экспериментальные исследования характеристик структуры, состава и выявленные закономерности формирования МНП в зависимости от параметров осаждения 69

1. Моделирование процесса формирования мультислойной структуры покрытий при

плазменно-дуговом распылении 69

1. Морфология и структура МНП 75
2. Элементный состав МНП 79
3. Фазовый состав и субструктура МНП 80

Глава 4. Результаты исследований термической стабильности МНП 90

Глава 5. Результаты экспериментальных исследований физико-механических, трибологических свойств покрытий и эксплуатационных характеристик твердосплавных СМП с разработанными МНП 99

1. Физико-механические свойства МНП 99
2. Адгезионная/когезионная прочность МНП к СМП 100
3. Трибологические свойства МНП 106
4. Эксплуатационные свойства СМП с МНП 112

Выводы 118

Список использованных источников 120

Приложение А 130

Приложение Б 132

Приложение В 134

Приложение Г 136

Приложение Д 138

Приложение Е 140

Приложение Ж 141

Приложение 3 142

Приложение И 143

Приложение К 145

Введение

Актуальность работы

Разработка износостойких покрытий по-прежнему остается сегодня основным направлением повышения надежности режущего инструмента для современной металлообработки в различных машиностроительных отраслях. В течение последних десятилетий двух, трех и четырех компонентные нитридные керамические покрытия, полученные методом PVD и CVD, нашли широкое применение в области защиты обрабатывающего инструмента от износа. Однако возрастание скорости обработки материалов, отказ от смазочно-охлаждающих технологических сред (СОТС), расширение областей применения инструмента с одними и теми же покрытиями, как на операции точения, так и фрезерования требуют от упрочняющих покрытий повышенных характеристик твердости, сочетающейся с вязкостью, прочной адгезией к подложке, теплостойкостью, жаростойкостью и другими. К таким покрытиям могут быть отнесены мультислойные наноструктурные покрытия (МНП) на основе различных нитридов. Изменяя параметры их нанесения, можно регулировать состав, структуру, морфологию, а также толщину и количество отдельных слоев в МНП, твердость которых может достигать значений 45 - 50 ГПа. При этом они сохраняют достаточно высокую вязкость в результате диссипации энергии хрупкого разрушения на межзеренных и межслойных границах раздела. Высокие значения твердости, стойкости к пластической деформации определяют повышенную прочность адгезии их с различными подложками по сравнению с покрытиями, где мультислойная архитектура отсутствует.

Однако серьезным недостатком ряда МНП на основе систем Ti-N/Cr-N; Ti-Al- N/Cr-N; Ti-N/Nb-N; Ti-N/V-N и других является взаимная растворимость фаз слоев при температурах ниже 1000 °С. Нагрев такой многослойной двухфазной системы во время нанесения покрытий и последующей эксплуатации приводит к огрублению границ раздела слоев, интенсивному диффузионному перемешиванию компонентов и, следовательно, выравниванию концентраций нитридообразующих металлов по толщине покрытий и образованию твердого раствора. Это в свою очередь сопровождается уменьшением твердости покрытий и ухудшением других свойств.

В связи с этим важной задачей является повышение термической устойчивости (стабильности) многослойной структуры таких покрытий, расширяющей область применения режущего инструмента с ними, и его использование в тяжелых условиях резания. Одним из путей решения проблемы стабилизации структуры при температуре выше 1000 °С может быть формирование дополнительного барьерного слоя на основе нитридов тугоплавких металлов, которые не обладают взаимной растворимостью с соседними слоями вплоть до более высоких температур.

В связи с вышеизложенным, данная работа по разработке и изучению МНП, направленная на повышение термической стабильности их структуры и состава, обеспечивающей повышение эксплуатационных характеристик, является актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по следующим проектам:

* Государственный контракт № 16.740.11.0028 «Разработка твердосплавного режущего инструмента с мультислойными наноструктурными покрытиями расширенной области применения» в рамках ФЦП «Научные и научно­педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»;
* Государственный контракт № 14.740.12.0434 «Разработка нового поколения многофункциональных керамических покрытий на основе пяти - шести компонентных нитридов» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

Цель работы

Создание мультислойных наноструктурных покрытий с высокой термической стабильностью структуры и состава, высокими адгезионно-прочностными, трибологическими, механическими и эксплуатационными свойствами для режущего твердосплавного инструмента расширенной области применения как на операции прерывистого, так и непрерывного резания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

* изучение влияния параметров нанесения на морфологию, структуру, состав и свойства покрытий;
* исследование термической стабильности мультислойной структуры покрытий;
* изучение закономерностей и механизма разрушения покрытий в процессе трения и износа;
* изучение особенностей разрушения покрытий в условиях эксплуатации;
* проведение испытаний на стойкость режущего инструмента с разработанными покрытиями в условиях прерывистого и непрерывного резания;
* разработка нормативно-технической документации на твердосплавный режущий инструмент с МНП.

Методики исследования. Покрытия наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления на установке «Булат-ННВ 6.6-И1» с использованием трехкатодной распыляющей системы, включающей устройства для сепарации плазменных потоков от капельной фазы. Структура и состав покрытий исследовались методами: рентгенофазового структурного анализа; просвечивающей и растровой электронной микроскопии; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии. Для прецизионных исследований физико-механических и трибологических свойств поверхности использовалось оборудование фирмы CSM Instruments (Швейцария), предназначенное для анализа наноструктурных материалов и покрытий: микроиндентометр МНТ, скретч-тестер Revetest и машина трения Tribometer. Эксплуатационные свойства покрытий были исследованы с использованием токарных и фрезерных станков в соответствии с ISO 3685:1993.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством экспериментального материала, полученного с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также применением статистических методов обработки данных.

Научная новизна

1. Экспериментально установлена связь между параметрами нанесения МНП и их составом, структурой и свойствами, выражающаяся в том, что при возрастании отрицательного электрического потенциала смещения на подложке происходит уплотнение покрытий и увеличение уровня микродеформаций кристаллической решетки, а при увеличении скорости вращения подложки относительно распыляемых катодов - утончение слоев мультислойной структуры и уменьшение размера кристаллитов.
2. Из экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты диффузии основных металлических элементов покрытия (Ті, Zr, Сг) в соответствующие нитридные слои мультислойной структуры на основе TiN, ZrN, Cr2N (CrN) при нагреве в интервале температур 800-1 ООО °С, величина которых свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми TiN и Cr2N (CrN).
3. Установлена связь между структурой МНП и стойкостью при эксплуатации твердосплавного режущего инструмента с разработанными покрытиями, проявляющаяся в том, что с уменьшением размера кристаллитов и утончением нанослоев в покрытии наблюдается ее увеличение при условии стабильности структуры при реализуемых параметрах резания.

Практическая ценность

1. Получены ионно-плазменные вакуумно-дуговые МНП Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr- N, обладающие высоким комплексом физико-механических свойств (твердостью до 37 ГПа, адгезионной\когезионной прочностью более 100 Н, коэффициентом трения 0,45, работой пластической деформации до 61 %), делающими их перспективными для защиты от износа режущего инструмента, работающего в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок. Отработаны режимы их нанесения для получения покрытий заданной структуры, состава и эксплуатационных свойств.
2. Разработан способ нанесения износостойких многокомпонентных нитридных покрытий на режущий твердосплавный инструмент (Патент РФ № 2423547, 2011 г.). Созданы технические условия (ТУ 1960-002-02066500-2010) и

комплект документов на технологический процесс изготовления пластин твердосплавных с разработанными износостойкими покрытиями (№ 01271.00001). Зарегистрирован каталожный лист продукции (код ЦСМ 200, группа КГС В56, регистрационный номер 109033).

1. Опытно-промышленные испытания по поперечному фрезерованию серого чугуна СЧ30 и продольному точению серого чугуна СЧ30, сталей 45 и 12Х18Н10Т сменными многогранными пластинами (СМП) ВК6, ВК6НСТ, ВРК15, ТТ10К8Б, с разработанными покрытиями, выполненные в производственных условиях на ОАО «Московский инструментальный завод», ФГУП «ВНИИТС», ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», ООО «АЛНА-инструмент» и др. показали, что нанесение данных МНП приводит к увеличению стойкости твердосплавных СМП до 5-6 раз, как на операциях точения, так и фрезерования.
2. Разработанный способ нанесения покрытий внедрен на малом инновационном предприятии ООО «Прочность», созданном на базе НИТУ «МИСиС».

На защиту выносятся:

* установленные закономерности влияния параметров нанесения на состав, структуру и физико-механические свойства МНП;
* результаты исследований термической стабильности МНП на основе нитридов титана и хрома с использованием барьерного слоя и без него;
* результаты сравнительных трибологических и эксплуатационных исследований свойств разработанных и традиционных покрытий, применяемых в металлообрабатывающей промышленности.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на IX Международной конференции «Пленки и покрытия - 2009», г. Санкт- Петербург, 2009 г.; Международном форуме по нанотехнологиям (Rusnanotech), г. Москва, 2009 г., 2010 г.; 5-ой Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения», г. Волгоград, 2010 г.; 7-ой Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико- химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2010 г.; XXII и XXIII

Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, г. Черноголовка, 2010 г., 2011 г.

Публикации. Содержание диссертационной работы отражено в 14 публикациях. Из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных источников и девяти приложений. Диссертация имеет объем 140 страниц, включая 9 таблиц и 55 рисунков, список использованных источников состоит из 101 наименования.

Выводы

1. Определены закономерности влияния параметров ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления МНП на их состав, структуру и свойства. Показано, что при увеличении скорости вращения покрываемых образцов относительно распыляемых катодов происходит утончение слоев мультислойной структуры и уменьшение размера кристаллитов фаз материала МНП, возрастание отрицательного потенциала смещения на подложке приводит к увеличению уровня микродеформаций и уплотнению МНП вследствие эффекта ионного наклепа. Полученные МНП характеризуются высокой твердостью до 37 ГПа, высокой стойкостью к пластической деформации до 0,14 ГПа, низким коэффициентом трения 0,45 и работой пластической деформации до 61 %.
2. Установлен когезионный механизм разрушения МНП и определены критические нагрузки, характеризующие появление в них первых трещин и полное истирание до подложки (Lcl и Lc3), достигающие значений 49,7 и 100 Н соответственно. Показано, что Ьсз возрастает с повышением коэффициента сопротивления пластической деформации (Н3/Е2).
3. Установлено, что введение в мультислойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе ZrN между взаимнорастворимыми слоями Ti-Al-N и Cr-N, приводит к повышению ее термической стабильности. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов МНП в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800 - 1000 °С свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми TiN и Cr2N (CrN). Так, их значения снижаются при введении барьерного слоя (при температуре 1000 °С DCr/TiN=5T0'17 см2/с, DCr/ZrN=2T0'18 см2/с; DTi/Cr2N=9T0 18см2/с, Dxi/ZrN=3T0 |8см2/с).
4. Исследованы эксплуатационные свойства твердосплавных СМП с МНП при прерывистом и непрерывном резании которые показали, что стойкость инструмента не однозначно зависит от твердости МНП, а определяется термической стабильностью мультислойной структуры.
5. В ФГУП «ВНИИТС», ОАО НПП «ЦНИИТМаш», ВТО ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», ООО «АЛНА-инструмент» проведены опытно-промышленные испытания СМП из сплавов ВК6, ВК6НСТ, ВРК15 и ТТ10К8Б с разработанными МНП по поперечному фрезерованию и продольному точению серого чугуна СЧ 30, стали 45, 12Х18Н10Т и сплавов ЭИ787, ВТ20, которые показали увеличение их стойкости до 5-6 раз как на операциях точения, так и фрезерования, что позволяет расширить области применения твердосплавного режущего инструмента с разработанными покрытиями.
6. Разработан способ нанесения износостойких многокомпонентных нитридных покрытий на режущий твердосплавный инструмент (Патент РФ № 2423547, 2011 г.), технические условия (ТУ 1960-002-02066500-2010) и комплект документов на технологический процесс изготовления пластин твердосплавных с мультислойными износостойкими нитридными покрытиями (№ 01271.00001). Зарегистрирован каталожный лист продукции (код ЦСМ 200, группа КГС В56, регистрационный номер 109033).
7. [www.dedalusconsulting.com](http://www.dedalusconsulting.com)
8. [www.stankoinstrument.ru](http://www.stankoinstrument.ru)
9. Арзамасов Б.Н. Материаловедение. - М.: Машиностроение, 1986.
10. Панов B.C., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. - М.: МИСиС, 2001.
11. Повышение работоспособности режущего инструмента при обработке труднообрабатываемых материалов путем комплексного применения наноструктур износостойкого покрытия и твердых сплавов оптимального состава/ А.С. Верещака,

А.В. Дачева, А.И. Аникеев// Известия МГТУ МАМИ. 2010, №1, С. 99-106.

1. Кииффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. - М.: Металлургия, 1971.
2. Нано кристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамо-кобальтовые твердые сплавы на их основе/ В.А. Фальковский, Л.И. Клячко, В.А. Смирнов//-М.: Обзор-М, 2004 г, с. 105.
3. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005.
4. Поворознюк С.Н. Модифицирование инструментальных твердых сплавов ионными пучками различной интенсивности: Диссертация канд. ф.-м. наук. - Омск, 1997.
5. Калистратова Н.П. Модифицирование твердых сплавов мощными ионными пучками и послерадиационной термической обработкой: Диссертация канд. ф.-м. наук. - Омск, 1998.
6. Коршунов А.Б., Миркин Л.И., Мякотин Е.А. и др. //Физика и химия обработки материалов. 1997. №3. с. 5.
7. Shimada. S., Yoshimatsu М./ Preparation of (Ti!.xAlx)N films from alkoxide solution by plasma CVD// Thin solid films. 2000. Vol. 370, No. 1-2, p. 146 - 150.
8. Технологические особенности нанесения покрытий из карбонитрида титана на твердые сплавы/ В.И. Аникин, А.И. Аникеев, Н.Н. Золотарева и др.//

Прогрессивные технологические процессы в инструментальном производстве, 1979, с. 263-266.

1. An analysis of the TiN plasmachemical vapor deposition process based on optical emission spectroscopy measurments / S. Peter, H. Giegengack, F. Richter, R. Tabersky, U. Konig // Thin Solid Films. 2001. Vol. 398 - 399. p. 343 - 348.
2. Исследование магнетронных систем ионного распыления материалов/ Данилин Б.С., Неволин В.К., Сырчин В.К.// Электронная техника. Сер. Микроэлектронника. 1977. вып. 3 (69). с. 37 - 44.
3. Pulsed-plasma assistedmagnetron methods of depositing TiN coatings/ J. Walkowicza, K. Miemika, A. Zykovb, S. Dudinb, V. Farenikc// Surface and Coatings Technology. 2000. Vol. 125. p. 341-346.