

Григорьев С. Н.  
S. N. Groigoryev

05.16.08

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОСАЖДЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ PRINCIPLES OF THE DEPOSITION OF WEAR-RESISTANT NANOCOATINGS IN TOOL PRODUCTION

Григорьев Сергей Николаевич Ректор, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой «Высокоэффективные технологии обработки» государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московский государственный технологический университет «Станкин». E-mail: rector@stankin.ru  
**Sergey N. Grigoryev** — Rector, Doctor in Engineering, Professor, Head of Department of High Performance Process Technologies, State Educational Institution for Higher Professional Education «Moscow City State Technological University STANKIN», rector@stankin.ru

**Аннотация:** Представлен обзор способов повышения износостойкости лезвийного инструмента путем применения различных методов нанесения покрытий и модификации поверхностного слоя.

**Summary:** The paper offers a review of methods for improving wear resistance of edge tools by using various techniques of coating deposition and modification of surface layer of material.

**Ключевые слова:** высокоскоростная механическая обработка, устойчивость, лезвийный инструмент, покрытия.

**Keywords:** high-speed machining, resistance, edge tool, coatings.

Хорошо известно, что используемые в настоящее время материалы для изготовления различных видов режущих инструментов специализированы для определенных условий работы и имеют различные основные свойства — например, быстрорежущие стали ха-

рактеризуются высокими прочностными свойствами, но имеют сравнительно невысокую твердость и теплоустойчивость, а керамика, напротив, имеет высокие значения твердости и теплоустойчивости, но обладает низкими прочностными свойствами. Поэтому создание современного инструментального материала, пригодного для эксплуатации в существенно отличающихся условиях резания, путем применения различных методов нанесения покрытий и модификации поверхностного слоя, является очень важной задачей для инструментального производства. Важным преимуществом методов нанесения покрытий и модификации является то обстоятельство, что их легко применить к уже готовому «рыночному» инструменту, когда реализация других направлений его совершенствования в большинстве случаев уже невозможна.

По своей сути методы, используемые для нанесения покрытий и модификации рабочих поверхностей режущих инструментов, имеют существенные различия в применяемых источниках энергии (лазерный луч, низкотемпературная плазма и др.), рабочих средах (воздух, вакуум и др.) и т. д. Однако, несмотря на это, эффекты, которые могут быть достигнуты при их применении, имеют существенные сходства и связаны с улучшением наиболее важных показателей эффективности (выходных параметров) процесса резания.

На рис. 1 представлена взаимосвязь между выходными параметрами процесса резания и физико-механическими и кристаллохимическими свойствами поверхности и поверхностного слоя инструмента. Представленная взаимосвязь наглядно демонстрирует, что улучшение выходных параметров процесса резания является следствием изменения функциональных и физических параметров процесса резания, которое, в свою очередь, является следствием изменения физико-механических и кристаллохимических свойств поверхности и поверхностного слоя инструмента, происходящего в результате применения того или иного метода нанесения покрытий и модификации [1].

В зависимости от решаемых задач поверхностный слой, сформированный каким-либо из методов поверхностной обработки, может выполнять функции:

- высокотвердого поверхностного слоя, препятствующего абразивному изнашиванию рабочих поверхностей инструмента в процессе резания;
- промежуточной среды, обладающей низким сродством с обрабатываемым материалом и препятствующей интенсивному схватыванию в условиях адгезионного изнашивания;
- антифрикционной твердой смазки, минимизирующей налипание обрабатываемого материала на инструмент в процессе резания;
- барьерного слоя, препятствующего отпуску поверхностного слоя инструмента в результате воздействия повышенных теплосиловых нагрузок;
- барьерного слоя, способного тормозить или останавливать распространение сетки усталостных трещин, приводящей к макровыкрашиванию рабочих кромок.

Поступила в редакцию 12.02.2010

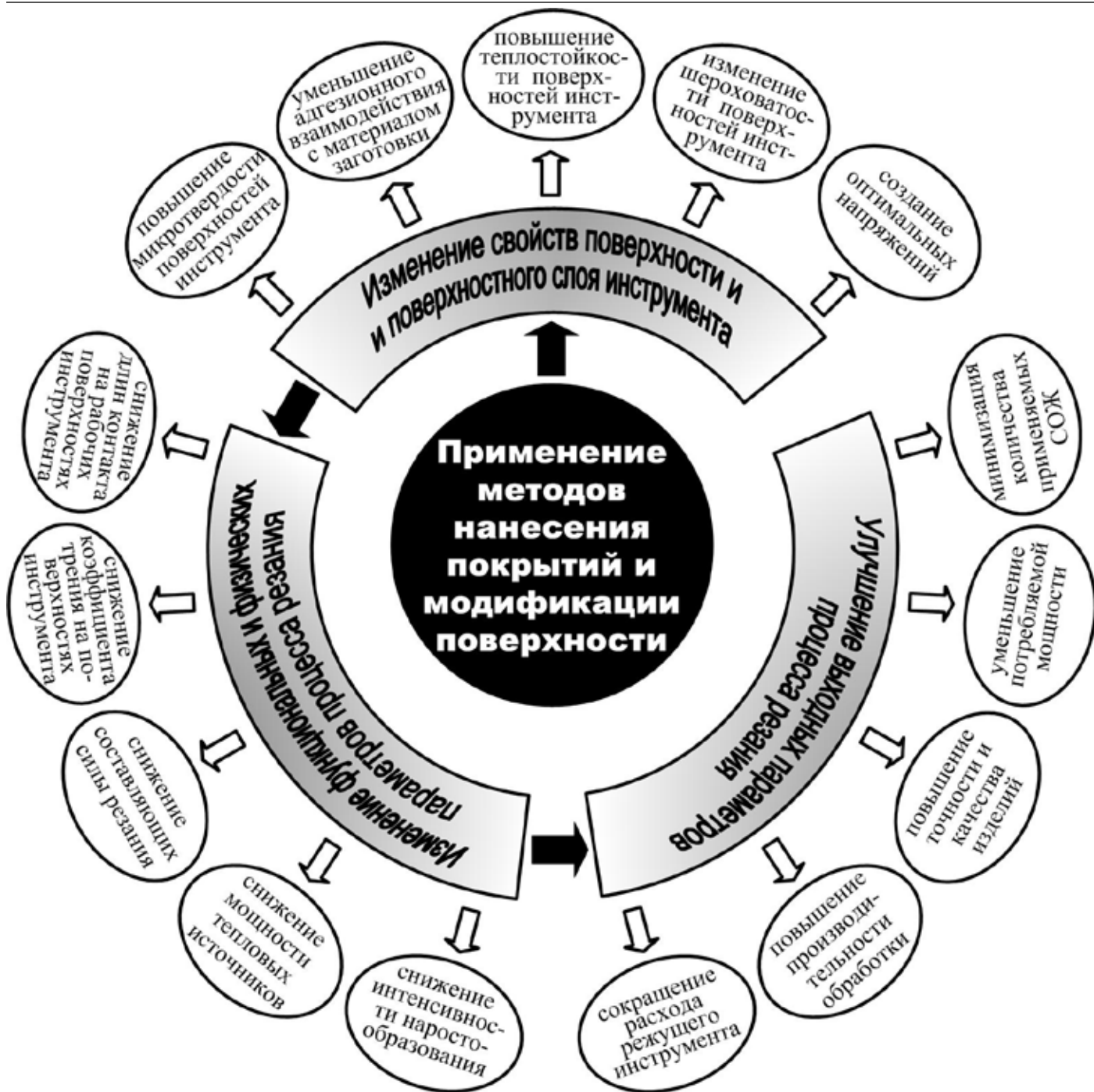


Рис. 1. Эффекты, достигаемые применением различных методов нанесения покрытий, и модификации рабочих поверхностей режущих инструментов

Широко применяемые в инструментальном производстве покрытия типа TiN, TiAlN, TiCrN и др., характеризуются высокими значениями твёрдости (до 35 ГПа) и низкими коэффициентами трения. Но в то же время эти покрытия характеризуются значительной хрупкостью, которая резко сужает область их рационального применения. Именно поэтому сегодня особый интерес во всем мире вызывают исследования, связанные с получением нанопокровтий с размерами зерен менее 100 нм, позволяющие реализовать в одном покрытии уникальный комплекс свойств. Впервые концепция наноматериалов была отчетливо сформулирована Г. Глейтером, который ввел в научный оборот термин

«нанокристаллические материалы», а затем «наноструктурные», «нанофазные», «нанокompозитные» и т.д. [2].

Практика показывает, что механическими свойствами наноматериалов можно варьировать в широких пределах путем изменения формы и структуры входящих в них наночастиц, а также структуры и свойств границ их раздела. У наноматериала с уменьшением размеров частиц наблюдается рост теплоемкости и, как следствие, внутренней энергии и энтропии системы. Это означает, что у поверхности при увеличении внутренней энергии и повышении твердости может увеличиваться пластичность вследствие роста энтро-

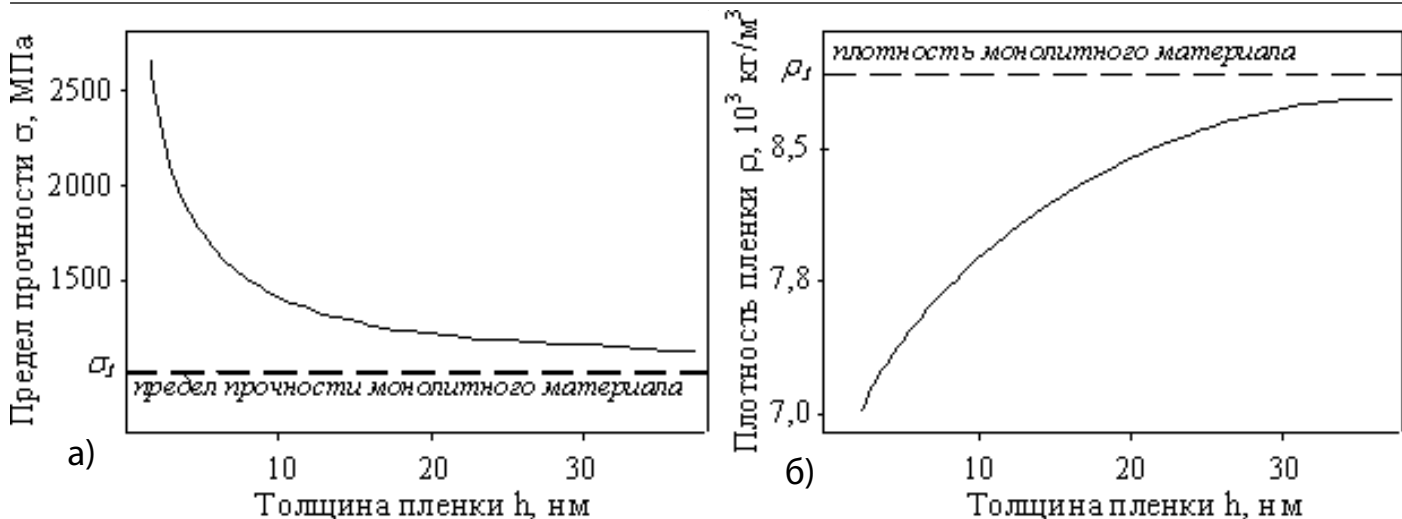


Рис. 2. Зависимости предела прочности  $\sigma$  (а) и плотности  $\rho$  (б) пленки от ее толщины  $h$

пийного фактора, в то время как в обычных материалах с увеличением твердости возрастает хрупкость.

Все без исключения материалы в виде тонкой пленки имеют характеристики, значительно отличающиеся от объемного (монокристаллического) материала, причем, чем тоньше покрытие, тем сильнее отличаются его свойства [3]. На рис. 2, а показана тенденция изменения предела прочности материала от толщины пленки. Такая тенденция связана с тем, что в процессе формирования тонкая пленка сначала не сплошная, а состоит из отдельных островков, которые затем увеличиваются, сливаются друг с другом вплоть до образования сплошного слоя. При этом изменяется и плотность формируемой пленки (рис. 2, б).

За последние несколько лет работы в области создания наноматериалов получили значительное развитие. Было доказано, что роль поверхностей раздела между элементами структуры (нанозерна, нанокристаллиты, нанофазы и т.д.) наноматериала очень важна, но не всегда определяющая. Роль среднего размера элемента структуры наноматериала сегодня остается ключевой.

На рис. 3 представлена зависимость изменения микротвердости покрытия от среднего размера его зерна. Видно, что измельчение зеренной структуры материала покрытия сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна (наноразмерный эффект). Снижение твердости при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна в покрытии происходит из-за проскальзывания по межзеренным границам (ротационный эффект). В этом случае для дальнейшего повышения твердости требуется затормозить процесс скольжения по межзеренным границам. Такое торможение может быть достигнуто за счет формирования соответствующей наноструктуры с упрочнением межзеренных границ. Эта проблема может быть решена синтезом многофазной (нанокомпозитной) структуры, которая имеет наноразмерные поверхности раздела с высокой когезионной прочностью. Развитие исследований в указанном направлении в скором времени сделает возможным синтез ультратвердых покрытий нового поколения — имеющих твердость до 100 ГПа в сочетании с достаточно высокой трещиностойкостью.

Все существующие сегодня в нашей стране и за рубежом технологические приемы нанесения нанопокровов, которые могут быть использованы для нужд инструментального производства, можно условно разделить на три основные группы: осаждение покрытий в условиях ионного сопровождения; осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины; осаждение многофазных покрытий; комбинация перечисленных способов.

### Осаждение нанопокровов в условиях ионного сопровождения

Процессы физического осаждения покрытий в сопровождении ионным пучком (ионно-стимулированное осаждение), за рубежом получившие название «Ion beam assisted deposition», сегодня являются наиболее простым средством для формирования нанопокровов.

Ассистирование пучком при конденсации покрытия

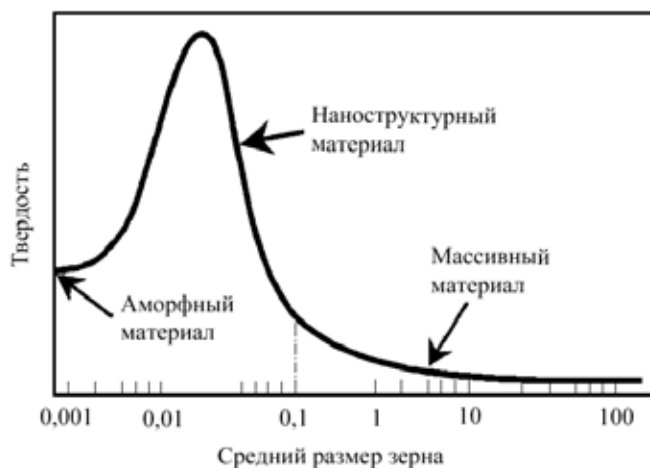


Рис. 3. Зависимость твердости материала от среднего размера зерна

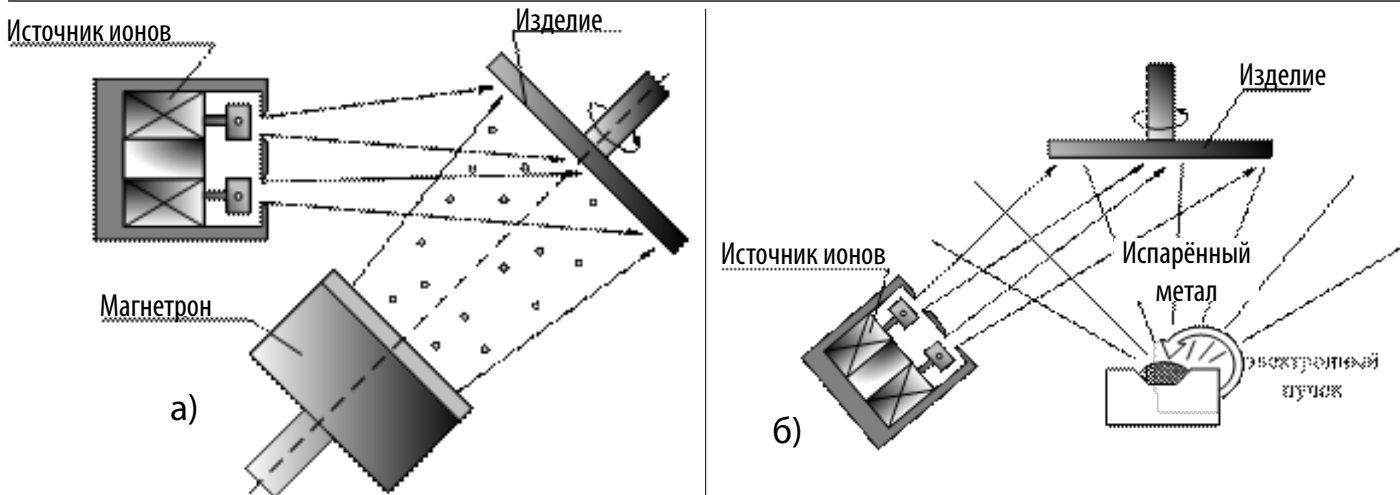


Рис. 4. Принципиальная схема осаждения покрытий магнетронным распылением (а) и электронно-лучевым испарением (б) в сопровождении ионного пучка

обеспечивает поддержание высокой подвижности поверхностных атомов. Ионная бомбардировка управляет механизмом роста конденсируемого покрытия при помощи энергии, поставляемой в плёнку ионами. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в очень малых объёмах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя реакции и диффузионные процессы. Это приводит к уменьшению размеров зёрен, способствует формированию нанокристаллических плёнок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно регулировать размеры и ориентацию зёрен и, как следствие, управлять микротвёрдостью, плотностью, стехиометрией и остаточными напряжениями в покрытиях.

Принципы, которые используются для осаждения

покрытий с ассистированием пучком, в основном заключаются в том, что на подложку из отдельных источников поступают металлический пар и ускоренные частицы. Схема осаждения покрытий магнетронным распылением в сопровождении ионного пучка представлена на рис. 4, а, а электронно-лучевым испарением — на рис. 4, б.

Плотность формируемого покрытия существенно зависит от плотности энергии, подводимой ионами на его поверхность. В качестве примера можно привести изменение плотности покрытий из свинца и магния при осаждении на подложку в вакууме ионов этих металлов. Плотность покрытия растёт с увеличением энергии ионов и достигает 100% плотности исходной мишени при энергии осаждаемых ионов свинца 72 эВ и при энергии осаждаемых ионов магния 48 эВ. С дальнейшим ростом энергии ионов плотности покрытий в обоих случаях снова снижаются и при энергиях 170 эВ составляют 35% от плотности исходной свинцовой мишени и всего 17% от плотности исходной магниевой

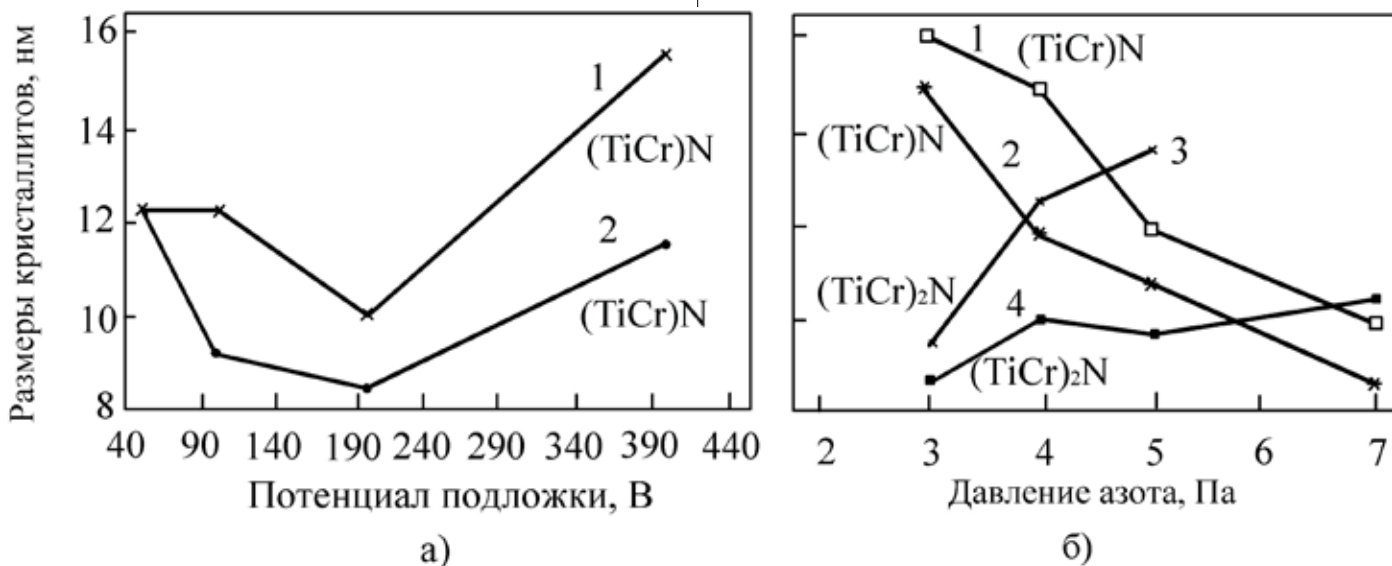


Рис. 5. Зависимости размеров кристаллитов от потенциала подложки (а) и давления азота (б) при осаждении покрытий на подложки из твёрдого сплава (1,3) и быстрорежущей стали (2,4)

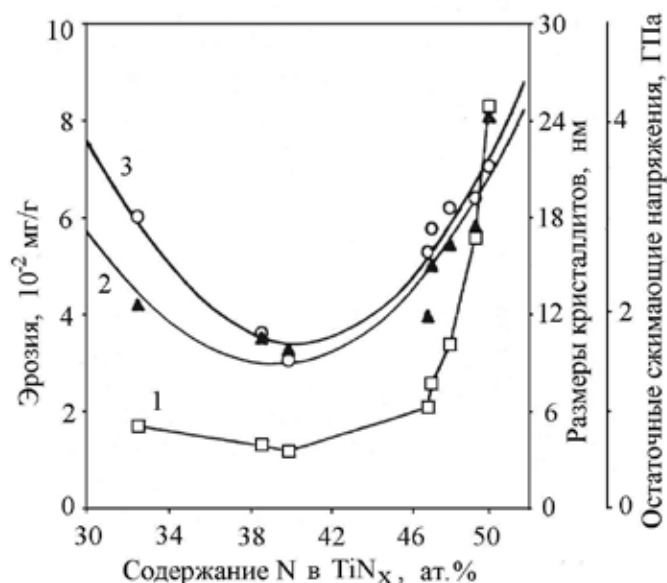


Рис. 6. Изменение эрозионного износа (1), остаточных напряжений (2) и размеров кристаллитов (3) в зависимости от содержания азота в покрытии TiN<sub>x</sub>

мишени [4].

Другим примером могут служить углеродные покрытия, получаемые прямым ионным осаждением — их твердость также зависит от энергии ионов. При осаждении моноэнергетических ионов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> она увеличивается с ростом энергии и при 92 эВ достигает максимального значения 61 ГПа, что составляет 60% твердости природного алмаза.

Данные, имеющиеся в литературе, свидетельствуют о том, что для получения заданной плотности и микротвердости покрытий необходима вполне определенная энергия ионов [4, 5]. Поэтому для точной регулировки параметров покрытия нужны источники моноэнергетических ионов. Изменяя плотность тока и энергию ионов, сопровождающих осаждение покрытия, можно не только регулировать микротвердость и плотность покрытия, но и модифицировать его структуру, стехиометрию, а также в широком диапазоне регулировать остаточные напряжения.

Что касается остаточных напряжений в осаждаемом покрытии, то их величина определяется удельной энергией, транспортируемой быстрыми частицами на поверхность подложки, приходящейся на один осаждаемый атом. В большинстве случаев при нулевой удельной энергии формируются напряжения растяжения. С увеличением энергии сначала напряжения растяжения уменьшаются до нуля, а затем начинается рост напряжений сжатия. Удельная энергия, при которой напряжения равны нулю, зависит от материала покрытия. Порядок ее величины составляет, например, для бора — 10 эВ/атом, а для хрома — 100 эВ/атом.

Примером влияния энергии ионов (определяемой потенциалом подложки) на размеры кристаллитов могут служить зависимости размеров кристаллитов (Ti, Cr) N от потенциала подложки при осаждении этих покрытий электродуговым способом (рис. 5, а). Видно, что мини-

мальные размеры кристаллитов находятся в пределах 8-10 нм при потенциале порядка 200 В (имеется в виду отрицательный потенциал, ускоряющий положительные ионы к подложке). При дальнейшем повышении потенциала размеры кристаллитов несколько увеличиваются за счёт повышения температуры в зоне конденсации. При этом размеры кристаллитов покрытия, осаждённого на подложку из твёрдого сплава, несколько больше, чем на подложку из быстрорежущей стали.

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на размеры кристаллитов, является давление азота (рис. 5, б). Видно, что с увеличением давления азота до 7 Па размеры кристаллитов (TiCr) N уменьшаются с 16 до 9 нм, в то время как размеры кристаллитов (TiCr) 2N увеличиваются с 9 до 14 нм. При этом размеры кристаллитов и скорость их формирования на подложках из твёрдого сплава и быстрорежущей стали различны.

Влияние содержания азота на размеры кристаллитов в покрытиях из нитрида титана представлено на рис. 6. Видно, что их минимальные размеры (9 нм) достигаются при нестехиометричном составе TiN<sub>x</sub> (x = 38-40%). При минимальных размерах кристаллитов покрытие обладает минимальными остаточными напряжениями и максимальным сопротивлением эрозионному износу.

Таким образом, на размеры кристаллитов влияют не только энергия ионов, но и состав покрытия, материал и температура подложки, давление, а также целый ряд других факторов. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо оптимизировать процесс осаждения в зависимости от конкретных условий эксплуатации инструмента с покрытием.

### Осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины

Идея увеличения трещиностойкости твердых покрытий за счет создания многослойных композиций была выдвинута более пятнадцати лет назад. Она заключалась в создании многослойных покрытий типа TiN/NbN, TiN/VN, (TiAl) N/CrN и др. с чередующимися слоями металлов или соединений, обладающих различными внутренними напряжениями (модулями упругости) и близкими по величине коэффициентами термического расширения. Толщина отдельных слоёв должна быть настолько малой, чтобы внутри них не являлся источник дислокаций, а дислокации, которые под действием напряжений двигались бы к границе раздела из более мягкого слоя, отталкивались бы силами, создаваемыми упругими напряжениями в более твёрдом слое. Общее количество слоев покрытия выбирается в зависимости от решаемых технологических задач и в ряде случаев может достигать двухсот.

Эксперименты показывают, что микротвердость многослойных нанопокровов, содержащих соединения с микротвердостью ≥ 20 ГПа, увеличивается приблизительно в 2 раза, т.е. достигает значений

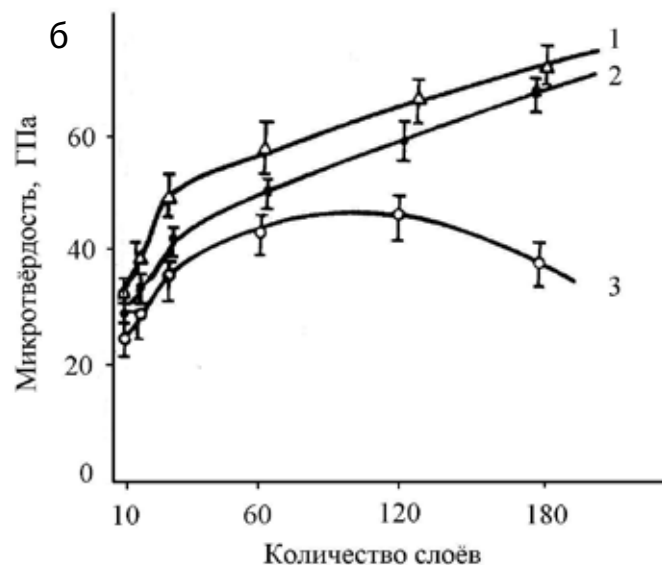
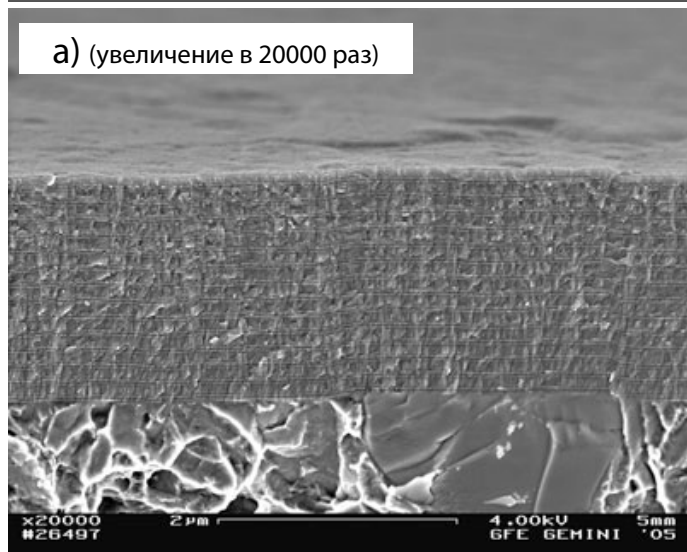


Рис. 7. Структура многослойного нанопокрyтия TiN-AlN (а) и зависимости микротвёрдости многослойных покрyтий TiN-NbN (1), TiN-ZrN (2) и TiN-CrN (3) от толщины их слоёв (при общей толщине плёнки — 2 мкм)

≥ 40 ГПа. Например, максимальная твердость, получаемая для покрытия TiN/NbN с толщиной отдельных слоев 4 нм, составляет 50 ГПа, а для TiN/VN — около 55 ГПа [6].

В качестве примера на рис. 7 представлена структура многослойного нанопокрyтия и приведены сведения о зависимостях микротвёрдости многослойных нанопокрyтий различного состава от количества слоёв, входящих в их состав (общая толщина покрyтий ~2 мкм). Видно, что покрyтия, состоящие из 60 слоёв при толщине каждого из слоев ~33 нм, имеют высокую микротвердость. Это связано с тем, что зёрна такого покрyтия не успевают коагулировать в процессе осаждения. С увеличением количества слоев покрyтия до 180 (т.е. с уменьшением толщины каждого из слоёв до 10 нм) размеры зёрен еще больше уменьшаются и микротвёрдость покрyтий TiN-NbN и TiN-ZrN достигает значений 70 ГПа. Хорошо известно, что микротвердость традиционных однослойных покрyтий на основе этих же соединений в зависимости от режимов их осаждения находится в пределах 20-30 ГПа. В то же время необходимо понимать, что отмеченная выше закономерность не является универсальной и применимой для всех химических соединений. Например, при увеличении количества слоев многослойного покрyтия TiN-CrN свыше 80 (уменьшении их толщины менее 25 нм) его твердость наоборот снижается.

#### Осаждение многофазных покрyтий

Комбинация двух или более нанокристаллических фаз в составе одного покрyтия обеспечивает сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению микротвердости. Такие покрyтия состоят из основной твёрдой нанокристаллической фазы, на границах зёрен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической или аморфной фазы,

препятствующий росту зёрен основной фазы. Другими словами, твёрдые зёрна первой фазы отделены друг от друга, покрyты тонкой сетью атомов другой фазы, сегрегированных на их поверхностях [7].

Структурные составляющие таких покрyтий должны удовлетворять целому ряду требований: иметь ограниченную смешиваемость в твердом состоянии, термодинамически обусловленную сегрегацию в ходе синтеза, определенное химическое сродство друг к другу для усиления межфазного взаимодействия на границах нанозерен.

В качестве удачных примеров можно привести покрyтия, синтезированные на основе систем TiN — TiB, (TiSiAl) N, TiN — Cu, ZrN — Cu, AlN — Cu, а также некоторые другие системы — на основе комбинаций металл-нитриды, карбид-бориды и др.

Например, при осаждении покрyтия TiN — Cu добавление меди в количестве 1,5 ат. % Cu обеспечивает формирование покрyтий с размерами зерен 22 нм (рис. 8) и приводит к увеличению микротвёрдости с 22 до 30 ГПа.

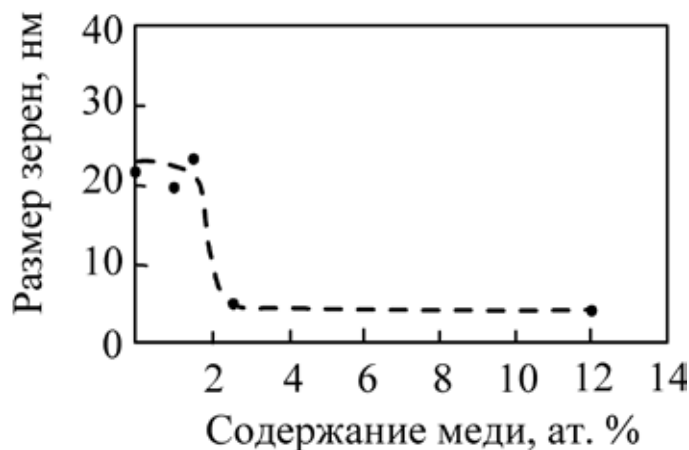


Рис. 8. Зависимость размеров зёрен покрyтия TiN/Cu от содержания меди

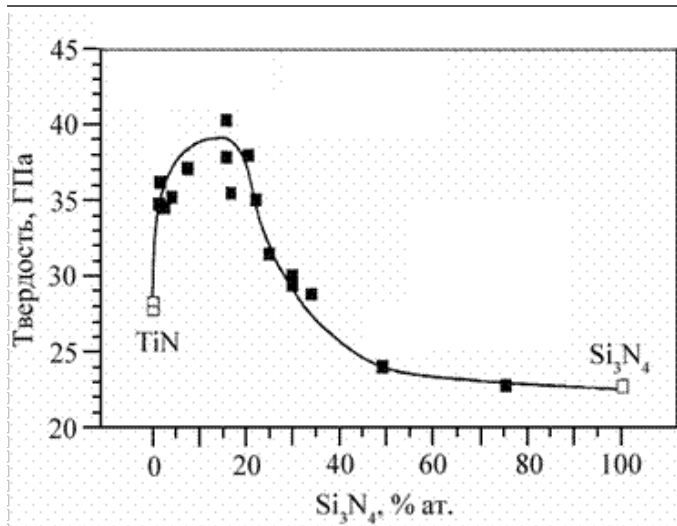


Рис. 9. Влияние концентрации нитрида кремния на твердость системы  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$

При этом покрытие обладает большей трещиностойкостью, чем чистый  $\text{TiN}$ . При дальнейшем увеличении содержания меди до ~ 2 ат. % и более, размеры зёрен снижаются примерно до 5 нм, но в то же время уменьшается микротвёрдость покрытия до 10-12 ГПа, а ориентация зёрен  $\text{TiN}$  и  $\text{Cu}$  становится хаотичной. При содержании меди около 12 ат. % уровень пластической деформации покрытия составляет 53% (почти как у чистой меди). Таким образом, присутствие атомов меди (~ 2 ат. %) на поверхности растущих зёрен  $\text{TiN}$  приводит к их измельчению, но в то же время увеличивает трещиностойкость и пластичность покрытий за счёт скольжения по границам зёрен.

Другим примером является покрытие  $\text{ZrN}/\text{Cu}$ , в котором максимальная микротвёрдость 54 ГПа и достаточно высокая трещиностойкость может быть достигнута введением 1,2 ат. %  $\text{Cu}$ . При этом размеры зёрен покрытия составляют около 35-38 нм. При увеличении содержания меди свыше 6 ат. % физико-механические характеристики покрытия значительно ухудшаются.

Еще одним вариантом формирования многофазных покрытий является случай, когда зерна нанокристаллической фазы внедрены в аморфную матрицу. Целый ряд твердых материалов может быть использован для создания таких композиций. На сегодняшний день одним из наиболее удачных примеров такой композиции является система  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ .

На рис. 9 приведена зависимость микротвердости многофазного покрытия  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  от содержания в нем нитрида кремния. Структура покрытий, полученных без легирования, представляет собой поликристаллический нитрид титана со средним размером столбчатых зёрен несколько сотен нанометров в высоту и несколько десятков нанометров в диаметре. Введение даже небольших количеств нитрида кремния в процессе конденсации покрытия приводит к дополнительному измельчению структуры и резкому росту величины микро-

твердости. При содержании аморфной фазы нитрида кремния в материале покрытия в количестве 15...20 ат. % средний размер нанокристаллов  $\text{TiN}$  не превышает 7 нм. В то же время при увеличении концентрации аморфной фазы нитрида кремния среднее расстояние между нанозернами  $\text{TiN}$  становится достаточным для возникновения и развития трещин в аморфной матрице. При этом твердость покрытия с преобладанием аморфной фазы монотонно приближается к твердости нитрида кремния.

Таким образом, в настоящее время существует достаточное количество технологических приемов, обеспечивающих формирование нанопокрований самого различного химического состава и обладающих повышенными физико-механическими свойствами, необходимыми для современных режущих инструментов. Однако практически все из рассмотренных выше подходов у нас в стране находятся еще на стадии лабораторных испытаний. В самом ближайшем будущем можно ожидать более масштабного производственного внедрения результатов, полученных в лабораториях. Применение нанопокрований позволит не только повысить работоспособность инструментов из быстрорежущих сталей, твердых сплавов и керамики, но и существенно расширить область их применения. В первую очередь речь идет о тех операциях механической обработки, где возникают нагрузки, зачастую приводящие к разрушению обычных покрытий уже в самом начале работы инструмента — высокоскоростная обработка, точение и фрезерование заготовок из труднообрабатываемых материалов с большими толщинами среза и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев С. Н. Методы повышения стойкости режущего инструмента (учебник для студентов втузов) М.: Машиностроение, 2009. — 368 с.:ил.
2. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater. 2000, v. 48, pp. 1-29.
3. Панфилов Ю. В. Нанотехнология в инженерии поверхности // Справочник. Инженерный журнал. — 2007. — №8. — с. 14-24.
4. Григорьев С. Н., Метель А. С. Модификация поверхности тлеющим разрядом с электростатическим удержанием электронов. Учебное пособие. — М.: МГТУ «Станкин», «Янус-К», 2007. — 452 С.
5. Андреев А. А., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Технологические особенности получения композиционных наноструктурных покрытий вакуумно-плазменными методами // Технология машиностроения. — №7, 2005. — С. 47-52.
6. C. Ducros, V. Benevent, F. Savchette. Deposition, characterisation and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools. // Surface and Coatings Technology. 2003, v. 163-164, pp. 681-688.
7. P. H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer. Recrystallisation and grain growth of nanocomposite Ti-B-N coatings. // Thin Solid Films. 2003, v. 440, pp. 174-179.