

**Увеличение ресурса металлообрабатывающего инструмента  
посредством нанесения износостойких наноструктурных покрытий на основе карбидов  
и оксидов титана**

Кохнюк В.Н., Изюмов А.А., Селифанов С.О., Мочайло Е.В., Дениженко А.Г.  
Физико-технический институт НАН Беларуси

Разработано многослойное многокомпонентное покрытие, представляющее собой чередующиеся слои титана, его нитридов, оксикарбонитридов и оксикарбидов (Ti–TiN–TiNCO–TiCO) и характеризующееся значительным снижением коэффициента трения при сопутствующем повышении его твердости.

**Ключевые слова:** износостойкое покрытие, вакуумно-дуговое осаждение, титан, оксикарбонитрид, оксикарбид, твердость, коэффициент трения.

Для повышения эксплуатационных характеристик инструментальной оснастки перспективно применение многослойных покрытий с наноразмерной структурой. При этом отдельные слои покрытия выполняют различные функции и для покрытия в целом обеспечивают его высокую адгезию с основой, высокую износостойкость и низкий коэффициент трения [1].

Инструментальная оснастка и подложки, на которые наносились покрытия, подвергались двухстадийной очистке потоком ионов инертного газа (аргона), а также потоком ионов титана в прерывистом режиме. В результате удалялись практически все загрязнения с поверхности, детали не перегревались, не происходил отпуск режущих кромок инструмента, а также исключалась возможность возникновения микродуговых разрядов. При этом дополнительно осуществлялся нагрев инструмента до 200–400 °С, что положительно влияет на адгезию синтезируемого покрытия. Давление реакционно-способных газов (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) изменялось в диапазоне 0,02–1 Па. Толщина слоев составляла 0,1–2,0 мкм, а общая толщина покрытий – до 2–5 мкм.

Покрытие представляет собой чередующиеся слои из титана и соединений титана при их суммарном количестве до 4, каждый слой выполнен в виде последовательной совокупности субслоев титана толщиной от 0,1 до 1,0 мкм, нитрида титана толщиной от 0,5 до 2,0 мкм, карбоксинитрида титана толщиной от 0,1 до 0,5 мкм и карбоксида титана, содержащего от 15 до 30 масс.% карбидной фазы, толщиной от 0,5 до 2,0 мкм [2].

Первый субслой титана в составе покрытия играет роль адгезионного слоя. Субслои титана, расположенные между слоями соединений титана, играют, в основном, демпферную роль и снижают возникающие в процессе эксплуатации покрытия механические напряжения. Толщина этого слоя может составлять величину от 0,1 до 1,0 мкм и зависит от конкретного вида упрочняемого основания и состояния его поверхности – с повышением шероховатости необходимая толщина адгезионного должны быть увеличена.

Каждый упрочняющий слой в составе покрытия представляет собой последовательную совокупность субслоев нитрида титана, карбоксинитрида титана и карбоксида титана. Субслой карбоксида титана является внешним слоем заявляемого покрытия и несет основную нагрузку в его составе. Выбор именно этого материала основан на его высокой твердости, обусловленной высокой энергией химической связи и чрезвычайно мелкой кристаллической структурой. По сути карбоксид титана является композитом, состоящим из диоксида титана и его карбида. В процессе формирования этого субслоя диоксид и карбид конкурируют друг с другом и взаимно подавляют рост кристаллов. Таким образом, нанесенные покрытия имеют мелкодисперсную поликристаллическую структуру со средними размерами зерен от 15 до 50 нм.

Толщина внешнего субслоя карбоксида титана в составе покрытия определяется возможными эксплуатационными нагрузками и выбрана в интервале от 0,5 до 2,0 мкм. Толщина

менее 0,5 мкм не обеспечивает приемлемый срок эксплуатации упрочняемого инструмента, а использовать толщину более 2,0 мкм нецелесообразно по экономическим критериям, т.к. увеличение затрат на формирование покрытия не приводит к дальнейшему росту его износостойкости.

Количество упрочняющих слоев в покрытии выбирается на основании экономических критериев в зависимости от вида обрабатываемого материала. С повышением твердости материала количество слоев повышают, однако, как установлено экспериментально, использование более четырех упрочняющих слоев не приводит к дальнейшему повышению эффективности процесса обработки.

Соотношение элементов в покрытии практически не меняется при изменении давления реакционных газов. Содержание фаз карбидов и оксидов титана изменяется при изменении давления углекислого газа. В зависимости от режимов нанесения доля карбидной фазы составляет 15–30 % для покрытий Ti–TiN–TiNCO–TiCO и 6–20 % для покрытий Ti–TiCO. При повышении давления реакционного газа от 0,02 до 0,5 Па содержание стехиометрического карбида титана в покрытиях существенным образом снижается.

В зависимости от режимов нанесения доля карбидной фазы составляет от 15 до 30%. При повышении давления реакционного газа от 0,02 до 0,5 Па содержание стехиометрического карбида титана в покрытиях существенным образом снижается (отношение TiC/TiO<sub>2</sub> уменьшается с 0,8 до 0,1).

Исследованные покрытия имеют развитый рельеф поверхности. Среднеквадратическая шероховатость поверхности покрытий составляет 50–120 нм. По-видимому, наблюдаемая структура поверхности покрытий определяется наличием макродефектов и большим содержанием карбидной фазы. Минимальную шероховатость (около 50 нм) имеют покрытия, полученные при давлении реакционного газа ~ 0,2–0,3 Па.

С увеличением доли карбидной фазы в поверхностном слое покрытий их микротвердость возрастает и составляет 12–20 ГПа. При содержании карбидной фазы менее 15 мас.% чрезмерно падает твердость покрытия, а при увеличении содержания карбидной фазы более 30 мас.% возрастает коэффициент трения. Максимальной твердостью (~ 20 ГПа) характеризуются покрытия системы Ti–TiN–TiNCO–TiCO, полученные при давлении углекислого газа 0,25–0,3 Па.

Скорость износа покрытий при трибологических испытаниях в режиме сухого трения не превышает  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. Наблюдается снижение коэффициента трения с 0,5 до 0,12 при увеличении давления реакционного газа до с 0,05 до 1,0 Па. Максимальную износостойкость имеют многослойные покрытия системы Ti–TiN–TiNCO–TiCO с чередованием толстого слоя TiN (до 2 мкм) и тонких слоев TiNCO и TiCO (до 1 мкм).

Покрытия на стали 9ХС, закаленной до 60 HRC, формировали в среде CO<sub>2</sub> при давлении  $4 \cdot 10^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $6,5 \cdot 10^{-2}$  Па. Как показали исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, для спектров электронов Ti2p характерно наличие основного максимума в области (457,8±0,2) эВ, что почти на 1 эВ ниже энергии связи в диоксиде титана (E<sub>св</sub> = 458,6 эВ). Более низкая энергия связи Ti–O наблюдается из-за частичного замещения атомов кислорода атомами углерода в структуре оксида титана с образованием оксикарбида Ti(C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Подтверждением наличия монокарбида служит присутствие в спектрах Ti2p пиков в области (455,5±0,2) эВ [3–5]. Кроме того, можно выделить пики с большей (456,6 эВ) и меньшей (453,8–454,4 эВ) энергией связи, что, по-видимому, связано с образованием нескольких наночастиц нестехиометрического карбида титана (TiC<sub>x</sub>).

Для спектров углерода этих покрытий, как и во всех рассматриваемых образцах, характерна сложная структура, связанная с присутствием нескольких различных соединений. Наличие пиков в области 287–288 эВ подтверждает присутствие на поверхности связей углерода с кислородом (–C–O и –C=O) в карбонильных и карбоксильных группах. Кроме того, в спектрах C1s всех образцов наблюдаются пики в области 282,6–283,6 эВ, которые могут быть связаны с образовавшимися связями атомов углерода и титана. Эти значения несколько выше, чем для

стехиометрического монокарбида титана (281,2–281,7 эВ) [3–5]. Причем с увеличением давления газа пик, отвечающий за связь C–Ti, постепенно смещается в сторону увеличения энергии от 282 до 283,5 эВ, что может быть связано с изменениями соотношения углерода и титана в результате образования нестехиометрических карбидов. Как известно, их наличие и концентрация могут существенно влиять на микротвердость сформированных покрытий из-за изменения статистического веса  $sp^3$  связей атомов [6].

Таким образом, поверхность покрытий, сформированных в атмосфере углекислого газа, представляет собой композит, состоящий, в основном, из оксикарбидов титана, диоксида титана и карбидов, имеющих переменный состав. Разработанные покрытия могут быть использованы для повышения эксплуатационных свойств различных изделий, включая металло- и деревообрабатывающий инструмент, плунжерное оборудование, штамповую оснастку.

### Литература

1. И.Л. Поболь, А.Г. Дениженко, Е.В. Станкевич, С.О. Селифанов. Наноструктурированные износостойкие вакуумно-плазменные покрытия на инструменте и деталях машин // Вестник двигателестроения. – № 1. – 2014. – С. 91-97.
2. Патент ВУ 23341 С1 2021.02.028
3. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В.И. Нефедов. — М.: Химия, 1984. – 256 с.
4. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. - Москва: Мир, 1987. – 503 с.
5. Wagner, C.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical electronics Div. / C.D Wagner, W.M. Rigys, L.E. Davis. - Percin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1979. – 92 p.
6. Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция как метод исследования поверхности. Практические приложения / М.В. Кузнецов [и др.] // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. - 2009. – №8. – С.1–4.