

ZAŠČITA ORODIJ IN STROJNIH DELOV S KOMBINACIJO RAZLIČNIH POSTOPKOV INŽENIRSTVA POVRŠIN

Peter Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispeku opisujemo kombinirane postopke površinske obdelave pri zaščiti orodij in strojnih delov ter možnosti njihove uporabe. Poudarek je na t. i. dupleks postopku, ki je kombinacija plazemskega nitiranja in nanosa trde PVD-prevleke.

Protection of tools and machine parts by a combination of various surface engineering techniques

ABSTRACT

In this paper combined procedures of surface treatment for protection of tools and machine parts are described. The emphasis is given on the duplex procedure, which is a combination of plasma nitriding and deposition of hard PVD coating.

1 UVOD

Površina orodja je bistveni sestavni del vsakega tribološkega sistema. Lastnosti površin trdnih snovi pa so v veliki meri odvisne od njihove strukture in sestave. Strukturno in sestavo površinske plasti orodja lahko spremenimo s termokemičnimi difuzijskimi postopki, močnim curkom laserske svetlobe, ionsko implantacijo ali pa tako, da na površino podlage nanese tanko plast nekega drugega materiala, ki ima ustrezne tribološke lastnosti.

Za nanos takšnih zaščitnih plasti imamo na voljo različne elektrokemijske in pršilne postopke, konvencionalne kemijske postopke nanašanja iz parne faze (CVD), kemijske postopke nanašanja v plazmi (PACVD) ter fizikalne oz. vakuumske postopke. Kadar z enim od naštetih načinov spremenimo lastnosti površin trdnih snovi, govorimo o **inženirstvu površin** oz. o **plazemskem inženirstvu površin**, če postopek poteka v plazmi. Uporaba nizkotlačne plazme prinaša vrsto prednosti. Plazma je odličen aktivacijski medij za kemijske reakcije, ki v njej stečejo pri bistveno nižji temperaturi kot pri termično spodbujenih reakcijah. Z visokoenergijskimi delci (elektroni, ioni) iz plazme lahko podlage segrejemo, jedkamo (čistimo) ali kemijsko aktiviramo.

S funkcionalnimi prevlekami načrtno spreminjamo določene tribološke lastnosti površine orodij in strojnih delov, da bi povečali njihovo obrabno, korozijsko in oksidacijsko obstojnost, zmanjšali trenje ali jih naredili kemijsko bolj inertne. V avtomobilski industriji se v zadnjih letih jeklene komponente vse pogosteje nadomešča s takimi, ki so narejene iz lažjih materialov, kot so aluminijeve, titanove in magne-

zijeve zlitine. Rezultat je manjša masa vozil ter posledično manjša poraba goriva. Slaba stran omenjenih zlitin je njihova majhna odpornost proti obrabi. Ker so to relativno mehke podlage, neposreden nanos trde prevleke in/ali plasti trdega maziva ne pride v poštev. Površino takšnih podlag je treba predhodno utrditi. Zahtevane tribološke lastnosti površin takšnih materialov dosežemo le z ustrezno kombinacijo postopkov inženirstva površin.^(1,2) V praksi se uporabljajo različni postopki, kot je netokovni nanos (kemijskega) niklja, trdega kroma, pršilni ali laserski nanos zaščitne prevleke, termokemična obdelava površine in ionska implantacija. Tako lahko npr. s kombinacijo elektrokemijskih in PVD-postopkov zagotovimo maksimalno korozijsko in obrabno obstojnost hkrati. S trdo kemijsko prevleko (npr. trdi nikelj, tj. Ni-P) lahko izravnamo površino, zmanjšamo poroznost in hkrati izboljšamo korozijsko obstojnost, vrhna zaščitna PVD-prevleka pa zagotovi obrabno obstojnost. Pri zaščiti površine strojnih delov iz aluminijevih zlitin je smiselno kombinirati anodno oksidacijo, s katero utrdimo površino, in PVD-postopek, s katerim nanese tanko plast trdega maziva, ki izboljša tribološke lastnosti aluminijeve zlitine v kontaktu z jeklom.

Pogosto je podlaga, na katero želimo nanesti trdo PVD-prevleko, premehka (npr. poboljšano jeklo, titanove zlitine) in ne zagotavlja zadostne podpore trdi in relativno krhki PVD-prevleki. V takem primeru jo moramo najprej plazemsko nitirati, da jo utrdimo do globine nekaj sto mikrometrov. V zadnjem času postaja vse bolj aktualna kombinacija laserske modifikacije površine orodij in nanosa PVD-prevleke. V nekaterih primerih pa je smiselno kombinirati PACVD- in PVD-postopka.

V nadaljevanju si bomo podrobneje ogledali možnosti uporabe kombiniranih postopkov zaščite površin orodij in strojnih delov.

2 KOMBINACIJA TERMOKEMIJSKE OBDELAVE IN NANOSA PVD-PREVLEKE

Kombinacijo termokemijske obdelave površine orodja in nanosa trde zaščitne prevleke (slika 1) pogosto imenujemo **dupleks-postopek**.⁽³⁻⁵⁾ Termokemijska obdelava je postopek utrjevanja površine podlag iz jekla, uporablja pa se tudi za titanove zlitine. Za nitiranje se uporablja dušik, za nitrocementiranje mešanica dušika in enega od nižjih ogljikovodikov pri temperaturi med 495 °C in 580 °C. Dušik oz. ogljik difundirata v feritno zlitino, kjer se vežeta z legirnimi

elementi. Pri teh temperaturah poteka proces nitiranja v feritnem območju, zato po nitiranju oz. nitrocementiranju nasprotno od cementiranja in karbo-nitriranja (ki potekata pri temperaturi avstenitizacije) ni potrebno popuščanje. Pri termokemijskih postopkih utrjevanja površin nastane na površini spojinska (bela) plast, pod njo pa relativno debela difuzijska cona. Bela plast, ki jo sestavljata fazi $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ in $\eta\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, je sicer zelo trda, vendar so v njej velike notranje napetosti, zaradi katerih je krhka. Zato je neželena in jo moramo pred uporabo orodij kemijsko ali mehansko odstraniti. Z ustrezno izbiro parametrov termokemijske obdelave pa lahko njeno debelino zmanjšamo na minimum.

Vsa jekla lahko med termokemijsko obdelavo pri določeni temperaturi tvorijo železove nitride in karbide. Proces nitiranja je intenzivnejši v jeklih, ki vsebujejo enega ali več legirnih elementov, kot so: Al, Cr, V, W ali Mo. Drugi legirni elementi (Ni, Cu, Si ali Mn) ne vplivajo bistveno na proces nitiranja. Zato ta ni odvisen samo od parametrov obdelave (temperatura, čas nitiranja), ampak tudi od sestave jekla. S termokemijsko obdelavo orodnih jekel povečamo trdoto površinske plasti (do nekaj 100 μm) in obrabno obstojnost, izboljšamo odpornost proti utrujanju in korozijsko obstojnost (z izjemo nerjavečega jekla). Na tako obdelano podlago je pogosto smiselno nanesti trdo PVD-prevleko. Tako dosežemo sinergijski učinek obeh metod utrjevanja. Če uporabimo plazemsko nitiranje oz. nitrocementiranje, potem lahko oba postopka naredimo v isti vakuumski posodi. Plazemsko difuzijsko utrjevanje omogoča tudi boljšo kontrolo sestave in debeline spojinske plasti.

Dupleks-postopek je zelo primeren za zaščito orodij za tlačno litje, toplo preoblikovanje (kovanje) in brizganje plastike. Takšna orodja so praviloma izdelana iz jekel za delo v vročem z relativno nizko trdoto (HRC 29 – 52). Posledica je obraba gravure, kar pomeni ne le njihovo manjšo obstojnost, ampak tudi

nesprejemljive poškodbe na površini izdelka in oprijemanje le-tega na gravuro orodja. Direktna zaščita takšnih orodij s trdo PVD-prevleko ni primerna, ker relativno mehka podlaga trdi prevleki ne zagotavlja zadostne nosilnosti. Zato je treba njihovo površino predhodno utrditi npr. s plazemskim nitiranjem.

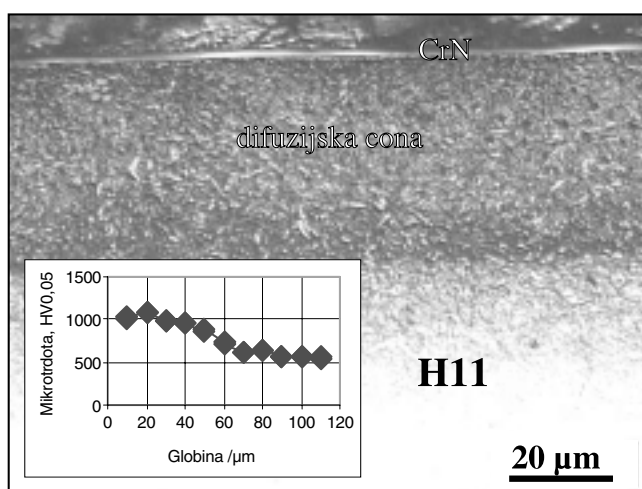
Orodja za brizganje plastike in tlačno litje kovin lahko zaščitimo s PVD-prevleko šele po opravljeni preskusni seriji. Ker je bila površina orodij pri tem v stiku s plastiko ali kovino, jo moramo pred nanosom očistiti, da ne pride do razplinjevanja v visokem vakuumu in kontaminacije preostalih orodij v delovni komori. Ostanke plastike oz. kovine, ki smo jo ulivali, bistveno zmanjšajo oprijemljivost trde prevleke na podlage. Čiščenje prilepljenih ostankov je težko in zamudno opravilo, še zlasti pri orodjih s komplicirano gravuro in hladilnimi kanali. Dodatna težava se pojavi pri tistih orodjih, ki so izdelana s potopno erozijo, saj se na njihovi površini tvori lita (bela) plast, ki ne omogoča dobre oprijemljivosti trde PVD-prevleke.

Pri orodjih za tlačno litje kovin, ki jih zaščitimo z dupleks-postopkom, trda zaščitna prevleka zmanjšuje erozijo, korozijo in lepljenje tekočega aluminija ali magnezija na gravuro. Druga prednost zaščite z dupleks-postopkom so zaostale tlačne napetosti v površinski plasti, ki povečajo odpornost orodja proti termičnemu utrujanju.

V primerjavi z drugimi obdelovalnimi postopki je **vroče preoblikovanje** še posebej neugoden tribološki sistem, saj pride do hkratnega učinka velikih termičnih, mehanskih in kemijskih obremenitev. Med segrevanjem obdelovanca nastane na njegovi površini škaja, ki je zelo trda in krhka. Trda škaja povzroči abrazijsko obrabo orodja. Ker so temperature v kontaktnem območju med orodjem in obdelovancem nad 600 °C, pride do znižanja trdnosti površinske plasti orodja. Najobetavnejši način zaščite orodij za toplo preoblikovanje je dupleks-postopek, ki bistveno poveča obstojnost takšnih orodij.

Pri orodjih za brizganje plastike so vzroki za **obrabo naslednji**: a) korozija, ki jo povzročajo reakcijski plini ali razgradnja produktov, b) abrazijska zaradi pretoka materiala (steklenih vlaken, ki se uporabljajo kot polnilo) v stiku z delovno površino gravure, c) adhezija med površino orodja in tekočim materialom ter č) toplotno-mehanske obremenitve. Posledica povečane obrabe je nezadovoljiva kvaliteta površine brizganih delov ter oprijemanje izdelkov na gravuro orodij. Dupleks-postopek je tudi v tem primeru optimalna izbira zaščite orodja.

Pri orodjih za preoblikovanje pločevine je najintenzivnejša adhezijska obraba, ki nastane zaradi velikih mehanskih obremenitev. Ta obraba nastane zaradi deformacijsko utrjenih drobcev jekla in mehanskega utrujanja. Osnovno načelo pri načrtovanju orodij za hladno preoblikovanje je, da mora biti nosilnost osnovnega jekla za izbrano trdo prevleko



Slika 1: Posnetek difuzijske cone in globinski profil mikrotvrdote orodnega jekla za delo v toplem (UTOP Mo1, H11) po plazemskem nitiranju

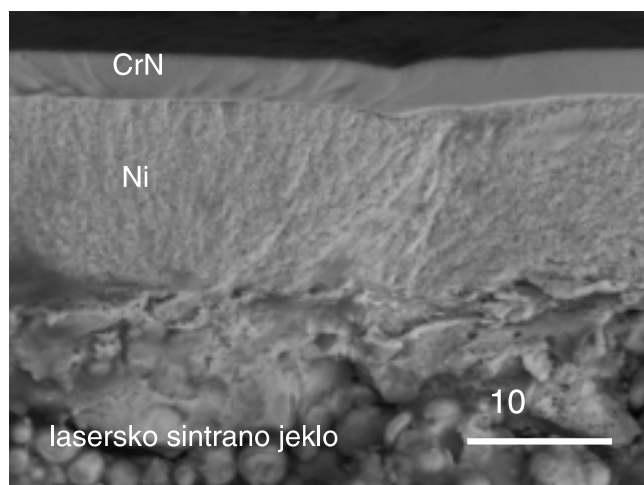
čim večja. Zato je v nekaterih primerih smiselno površino orodja pred nanosom trde PVD-prevleke plazemsko nitrirati.

3 KOMBINACIJA ELEKTROKEMIJSKIH IN PVD-PREVLEK

Tradicionalni elektrokemijski postopki inženirstva površin bodo kljub njihovi ekološki nesprejemljivosti še naprej prevladovali v industrijski proizvodnji povsod tam, kjer se uporabljajo podlage iz poceni materialov. Sodobni postopki pridejo v poštev pri zaščiti dražjih podlag (npr. orodja in nekateri strojni deli). Prednosti elektrokemijskih postopkov so v možnosti nanosa debelih prevlek na podlage skoraj poljubnih oblik, zmanjšanje hrapavosti, v pripravi disperznih prevlek in nizki ceni. Slaba stran teh postopkov pa so okolju nevarni odpadki.

Primerjalne prednosti PVD-postopkov, ki so ekološko neoporečni, pa so v možnosti nanašanja tankih plasti skoraj neomejene izbire materialov na poljubne podlage ter v možnosti priprave gradientnih, večplastnih in nanokompozitnih prevlek. Slaba stran PVD-postopkov je njihova visoka cena in zahtevno prekrivanje podlag s komplicirano geometrijo. Pogosto je smiselno uporabiti kombinacijo obeh postopkov hkrati.⁽⁶⁾ Takšna kombinacija je v nekaterih primerih potrebna iz tehnoloških, ekonomskih in ekoloških razlogov. Oba postopka kombiniramo, kadar hočemo doseči sinergijski učinek dveh vrst prevlek ali pa, kadar so podlage električno neprevodne in ne moremo uporabiti galvanskih postopkov neposredno. Kot primer omenimo debele funkcionalne plasti na električno neprevodnih podlagah, kjer le-te najprej metaliziramo s PVD-postopkom, nato pa nadaljujemo z elektrokemijskim.

Zaporedje elektrokemijskih in PVD-prevlek je odvisno od materiala podlage. Tako npr. elektro-



Slika 2: SEM-posnetek preloma orodja, izdelanega z laserskim sintranjem. Na porozno podlago iz sintranega jekla smo najprej netokovno nanegli plast niklja, medtem ko smo trdo zaščitno plast CrN nanegli s PVD-postopkom.

kemijski Ni in Ni-Pd povečata obstojnost korozijsko zelo občutljivih materialov, kot je npr. medenina, medtem ko PVD-prevleka TiN zagotovi obrabno obstojnost. Če je podlaga iz cinkove zlitine, potem sledi najprej nanos elektrokemijskega bakra in nato niklja, medtem ko je vrhnja plast PVD TiN. Posebno zanimiv primer so trdi diski za računalnike. Na podlago iz aluminijeve zlitine se najprej netokovno nanese Ni-P. Nato se z elektrokemijskim ali PVD-postopkom nanese funkcionalna magnetna plast Co-P. Vrhnja diamantu podobna prevleka (DLC), ki se jo nanese s PVD-postopkom, ima funkcijo zaščite pred obrabo.

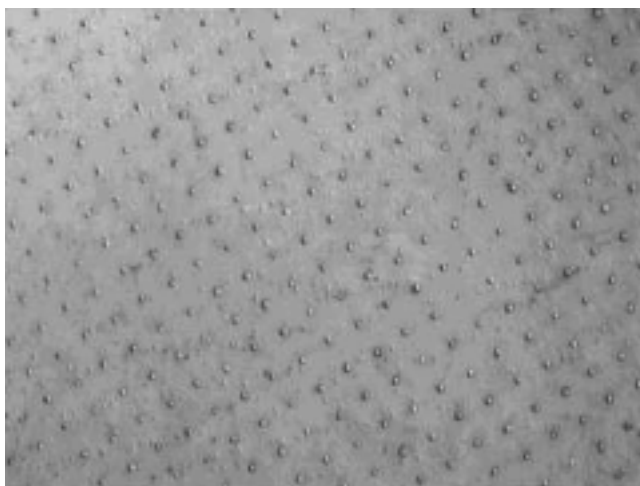
Naslednji primer je zaščita podlag iz aluminijeve zlitine s kombinacijo anodne oksidacije in nanosa PVD-prevleke v obliki trdega maziva. Aluminijeve zlitine imajo veliko specifično trdnost in dobro kemijsko stabilnost, vendar slabo obrabno odpornost, velik koeficient trenja in težnjo po hladnem navarjanju v kontaktu z jeklom. V zadnjih letih je bilo narejenih veliko poizkusov modifikacije Al-zlitin z ionsko implantacijo, nanosom trde prevleke in anodno oksidacijo. Anodna oksidacija je učinkovit način zaščite Al-zlitin z aluminijoksidno plastjo, ki je debela od nekaj do nekaj sto mikrometrov. Vendar ima takšna oksidna plast pri drsenju po kovinah velik koeficient trenja. Tribološke lastnosti takšnega kontakta lahko bistveno izboljšamo, če na oksidno plast s PVD-postopkom nanese plast trdega maziva.

Relativno nov postopek zaščite aluminijevih, titanovih, magnezijevih in nekaterih drugih zlitin je oksidacija z mikroobločno razelektritvijo v elektrolitu (micro-arc discharge).⁽⁷⁾ Tako lahko pripravimo nekaj sto mikrometrov debelo plast zelo trdega oksida. Postopek so pod imenom Keronite leta 2000 patentirali ruski raziskovalci. To je elektrolitski postopek, ki poteka v čisti vodi in pri enosmerni napetosti 400 – 500 V. Na fazni meji voda/aluminij nastane plazma, ki omogoči nastanek zelo trde oksidne plasti (korundne faze). Tako utrjena površina je potem primerna za nanos dodatne trde PVD-prevleke.

4 KOMBINACIJA PACVD- IN PVD-POSTOPKOV

Diamantu podobne prevleke (DLC) so se v zadnjih letih uveljavile kot trdo mazivo, predvsem pri zaščiti strojnih delov. Odlikujejo se z majhnim koeficientom trenja, medtem ko je njihova trdota HV nad 1000. Slabo adhezijo DLC-prevlek na kovinske podlage lahko izboljšamo z vmesno kovinsko plastjo, velike notranje napetosti pa tako, da prevleko pripravimo v obliki večplastne strukture.

Pri pripravi takšnih struktur kombiniramo PACVD- in PVD-postopke. V sistemu za naprševanje razpršujemo tarčo volframa ali titana v atmosferi metana ali acetilena. Tlak reaktivnega plina regulira-



Slika 3: Površina TiN-prevleke, modificirane z laserjem⁽¹²⁾

mo pulzno tako, da pri nižjih delnih tlakih na podlagi raste trda keramična plast, npr. WC ali TiC (PVD-proces). Pri višjih delnih tlakih reaktivnega plina pa se tarča prekrije z reakcijskimi produkti na osnovi ogljika. Med procesom ionskega obstreljevanja se zato razpršuje ogljik, ki na podlagi tvori DLC-plast (PACVD-proces). Prevlaka, ki raste na podlagi, je kemijsko in termično obstojnejša od DLC-prevleke, njena oprijemljivost na podlago pa bistveno boljša.

5 LASERSKA MODIFIKACIJA POVRŠIN V KOMBINACIJI S PVD-PREVLEKAMI

Pri zaščiti površin orodij in strojnih delov so se v zadnjih letih uveljavili tudi različni postopki laserskega inženirstva površin:⁽⁸⁾

a) **lasersko pretaljevanje površin** (laser-surface melting), kjer lastnosti površinske plasti spremenimo s pretaljevanjem tako, da pride do homogenizacije in prečiščenja mikrostrukture materiala. Tvorijo se različni precipitanti, med neravnotežnim utrjevanjem pa pride do supernasičenja α -faze aluminija.

b) **lasersko površinsko legiranje** (laser-surface alloying), kjer na površino dodajamo enega od elementov prehodnih kovin (Ni, Cr, Mo, W, Ti, Zr), ki z aluminijem tvori intermetalne aluminide. Laserski curek spodbudi mešanje obeh komponent, pri čemer je volumenski delež legirnega elementa v primerjavi z volumenskim deležem staljenega aluminija zanemarljiv.

c) **lasersko oplaščanje površin** (laser-surface cladding). V tem primeru se plast dodanega materiala stopi skupaj s vrhno plastjo aluminijeve zlitine. Pri tem nastane zaščitna prevleka.

Bistvo procesa je torej nanos tanke plasti (približno 100 μm) izbranega materiala (npr. keramični material) s pršenjem, ki jo v drugi fazi z močnim laserskim curkom zatalimo na podlago. Keramični delci se pri tem vtisnejo ali kemijsko povežejo s staljeno vrhno

plastjo podlage. Tako lahko zaščitimo različne komponente motorjev, ki so izdelani iz magnezijevih zlitin,⁽⁹⁾ valje iz aluminijeve zlitine za avtomobilске motorje,⁽¹⁰⁾ kokile za tlačno litje aluminija.⁽¹¹⁾

Drug primer laserskega inženirstva površin je oblikovanje strukture kanalov ali por po površini orodij pred nanosom trde PVD-prevleke ali po njem (slika 3).⁽¹²⁾ Z ultrakratkimi pulzi laserske svetlobe (v območju 100 fs) lahko odparimo kakršenkoli material brez negativnih stranskih učinkov v osnovnem materialu (npr. termičnih). Značilna globina por je pod 10 μm , kar je več kot debelina prevleke, periodičnost strukture pa 15–30 μm . Pozitiven učinek laserske obdelave površine je v tem, da se v takšne pore ujamejo odtrgani delci, v njih se shrani mazivo, skoznje pa se laže odvaja toplota. Z lasersko obdelavo TiN- in TiCN-prevlek so povečali obstojnost orodja tudi za faktor 10.

6 SKLEP

Danes je uporaba postopkov inženirstva površin v industrijski uporabi neizogibna. Uporabljajo se vse bolj sofisticirani postopki, ki prinašajo "revolucionarne" rezultate pri utrjevanju površin, zmanjšanju trenja ter korozijski in oksidacijski obstojnosti. Iz razlogov, ki smo jih predstavili v tem prispevku, je pogosto smiselno kombinirati več različnih postopkov inženirstva površin, s čimer dosežemo določene sinergijske učinke.

7 LITERATURA

- ¹A. Matthews, A. Leyland, Hybrid techniques in surface engineering, Surf. Coat. Technol., 71 (1995), 88–92
- ²S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson, Design and evaluation of tribological coatings, Wear 246 (2000), 20–33
- ³K. T. Rie, Recent advances in plasma diffusion processes, Surf. Coat. Technol. 112 (1999), 56–62
- ⁴C. Quaeqhaegens, M. Kerkhofs, L. M. Stals, M. Van Stappen, Promising developments for new applications, Surf. Coat. Technol., 80 (1996), 181–184
- ⁵J. Sun, L. Weng, Q. Xue, Duplex treatment for surface improvement of 2024 Al, Vacuum 62 (2001), 337–343
- ⁶H. A. Jehn, PVD- and ECD-competition, alternative or combination?, Surf. Coat. Technol. 112 (1999), 210–216
- ⁷A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coat. Technol., 122 (1999), 73–93
- ⁸Y. T. Pei, J. T. M de Hosson, Producing functionally graded coatings by laser-powder cladding, JOM, Jan. 2000
- ⁹J. D. Majumdar, B. R. Chandra, R. Galun, B. L. Mordike, I. Manna, Laser composite surfacing of a magnesium alloy with silicon carbide, Comp. Sci. and Technol. 63 (2003), 771–778
- ¹⁰N. B. Dahotre, S. Nayak, O. O. Popoola, The laser-assisted iron oxide coating of cast Al auto engines, JOM, Sep. 2001, 44–46
- ¹¹S. V. Shah, N. B. Dahotre, Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life, J. Mat. Proc. Technol. 124 (2002), 105–112
- ¹²T. V. Kononenko, S. V. Garnov, S. M. Pimenov, V. I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H. P. Weber, Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings, Appl. Phys. A 71 (2000), 627–631