

УДК 621.785.532:539.234

ПОКРЫТИЯ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ЛИТЬЕВЫХ ФОРМ ПЛАСТМАССОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

И. П. Акула

К. т. н., ведущий научный сотрудник ГНУ "Физико-технический институт НАН Беларуси",
Минск, Республика Беларусь, e-mail: shark@phti.by

Реферат

Выполнены исследовательские работы по разработке покрытий для повышения срока службы литевых и выдувных форм для производства изделий из пластмасс. Показана эффективность использования алмазоподобных углеродных (АПУ) покрытий для замены покрытий гальванического хрома на деталях форм. Определены оптимальные условия нанесения АПУ покрытий на детали литевых и выдувных форм. Проведены испытания литевых форм с покрытиями в производственных условиях.

Ключевые слова: алмазоподобный углерод, PVD, CVD, износ, литевая форма, пластмассы.

DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS FOR CASTING MOLDS OF PLASTIC PRODUCTS

I. P. Akula

Abstract

Research work has been carried out to develop the service life of injection and blow molds for the production of plastic products. The effectiveness of using diamond-like carbon (DLC) coatings for replace of the electroplated chromium on mold parts is shown. Certain optimal conditions for the use of DLC coatings on parts of injection and blow molds. Injection molds with coatings were tested under production conditions.

Keywords: diamond-like carbon, PVD, CVD, wear, injection mold, plastics.

Введение

В массовом производстве изделий из пластмасс литевая форма играет ключевую роль, поскольку именно точностью ее изготовления определяется качество выпускаемой продукции, а также срок эксплуатации и ремонтные регламенты самой формы. Затраты на изготовление таких форм в силу их "индивидуальности" часто существенно превышают стоимость автоматизированных и роботизированных машин и могут достигать ценового диапазона 100–200 тысяч евро. Связано это с тем, что формы изготавливаются индивидуально под конкретную продукцию, и их количество (с учетом форм-дублеров) обычно не превышает несколько единиц. Отдельные детали форм, такие как слайдеры и пуансоны, являются подвижными, из-за чего при длительной эксплуатации форм на ее подвижных и контактирующих с сырьем поверхностях появляются царапины, задиры, может происходить налипание расплавленной пластмассы на рабочие поверхности форм [1]. Это приводит к преждевременному выходу форм из строя, к ухудшению товарного вида готовой продукции и появлению бракованных изделий. Часто в такого рода узлах трения использование жидких смазывающих материалов является нежелательным во избежание их коксования в зоне литья, а также недопустимости попадания посторонних материалов на готовые изделия (например тара для медицинской и косметической продукции).

Чтобы оправдать высокие затраты на изготовление литевых формы должны надежно и стабильно работать, выдерживая в процессе эксплуатации предельные нагрузки, обеспечивая свою окупаемость длительным сроком службы. Надежность и долговечность литевой формы зависят как от ее конструкции и режима обслуживания, так и материалов, из которых она изготовлена, их термической и механической обработки. Очень часто рабочие поверхности форм доводят до зеркального блеска.

В связи с этим актуальной задачей в производстве изделий из пластмасс является повышение долговечности и надежности литевых форм за счет снижения коэффициента трения и улучшения износостойкости подвижных частей форм, предотвращения налипания пластмассы и увеличения коррозионной стойкости поверхности форм, контактирующих с пластмассой. До 90-х годов XX века наибольшее распространение получили методы гальванического

осаждения хрома на рабочие поверхности литевых форм [2]. Однако в последнее время наблюдается поиск новых решений для замены гальванического хрома. Связано это с тем, что для гальванических способов получения хромовых покрытий характерны общие недостатки. При электролитическом осаждении покрытие часто осаждается на подложку неравномерно, несмотря на все принимаемые меры, что вызывает необходимость дополнительной механической обработки под требуемые размеры (точение, шлифование, полирование). Также практически невозможно получить сплошное покрытие без наличия пор и сетки мелких трещин, что снижает защитные антикоррозионные свойства гальванических покрытий. Процесс нанесения таких покрытий требует достаточно больших финансовых затрат из-за необходимости индивидуального изготовления анода сложной геометрической формы для каждой из упрочняемых деталей, высоких энергозатрат и дорогого технологического оборудования. Кроме того, возникают экологические проблемы по утилизации вредных отходов гальванического производства, содержащих токсичные соли шестивалентного хрома. В связи с этим директива ЕС 2000/53, вступившая в силу в 2007 г., разрешает в странах Евросоюза ограниченное использование гальванического хрома только для защиты от коррозии, следовательно, в качестве износостойкого покрытия на литевых формах он применяться не может.

Широкое распространение для упрочнения и защиты поверхностей литевых форм получили вакуумные методы нанесения покрытий: химическое и физическое осаждение, а также их комбинации. Химическое осаждение из газовой фазы протекает при осаждении твердых веществ из газовой фазы при температуре выше 800 °С, что превышает температуру, при которой инструментальная сталь сохраняет прочность. Поэтому после проведения процесса осаждения покрытия необходима новая термообработка. Последняя в свою очередь может приводить к деформациям и отклонениям в размерах.

Процесс физического осаждения из газовой фазы позволяет осаждать металлы, их сплавы и соединения в вакууме при одновременном воздействии нагрева и кинетической энергии частиц, бомбардирующих поверхность. В отличие от химического осаждения покрытие форм физическими методами происходит при температурах до 550 °С. Эта температура во многих случаях ниже температуры отпуска метал-

ла основы, поэтому в дальнейшей термообработке (и связанном с ней риском деформации) нет необходимости. Этот процесс подходит для всех инструментальных сталей. При физическом осаждении качество поверхности формы и ее чистота (отсутствие ржавчины и загрязнений) чрезвычайно важны для достижения требуемого качества осажденного покрытия и его надежного сцепления с основным материалом. Вариант физического осаждения из газовой фазы, известный как вакуумно-дуговое осаждение, позволяет наносить практически любой защитный материал как в монослоях, так и в многослойных системах. Покрытия формируются путем конденсации из плазменных потоков, генерируемых катодными пятнами вакуумно-дуговых разрядов, в условиях бомбардировки ионами осаждаемого материала.

В последние годы большой интерес проявляется к покрытиям на основе алмазоподобного углерода (АПУ), что мотивируется их уникальными физико-механическими свойствами [3]. Уникальный комплекс свойств АПУ покрытий определяет перспективы их применения в различных областях науки и техники. Эти покрытия, осажденные на различные подложки, могут использоваться в качестве абразивных материалов, теплопроводов полупроводниковых приборов, пассивирующих и изолирующих пленок, покрытий оптических деталей, износостойких покрытий на инструменте, трибологических покрытий в прецизионных узлах трения, защитных покрытий на магнитных дисках и головках устройств хранения информации, коррозионностойких покрытий и др.

Со времени опубликования первых сообщений о синтезе алмазоподобного углерода в виде тонких пленочных покрытий накоплен огромный объем информации о методах синтеза этого материала, физике и химии протекающих при этом процессов, свойствах получаемых покрытий, об их применениях и перспективах использования. Следует отметить, что во всей массе информации выделяются два основных направления, касающиеся покрытий так называемого гидрогенизированного алмазоподобного углерода (а-С:H) и квазиморфного алмазоподобного углерода без содержания водорода (а-С). Тот или иной тип АПУ покрытий зависит, главным образом, от метода их получения, основными из которых являются химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении путем разложения углеводородов (CVD метод) и физическое осаждение при распылении мишеней из графита (PVD метод).

В государственном научном учреждении «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси» разработан новый комбинированный метод PVD-CVD осаждения покрытий, который заключается в плазмостимулированном разложении углеводородного газа плазмой импульсного катодно-дугового разряда [4]. При этом формирование на поверхности изделия углеродного покрытия осуществляется как за счет частиц углерода из импульсных потоков углеродной плазмы, генерируемой графитовым катодом, так и из углерода, образующегося из углеводородного газа под воздействием бомбардировки углеродной плазмой. Высокие энергии потока импульсной углеродной плазмы обеспечивают улучшение адгезии пленок к металлическим подложкам. Присутствие в вакуумной камере паров углеводородов позволяет многократно повысить скорость осаждения углеродного покрытия, что существенно снижает стоимость процесса. Кроме того, наличие в составе формируемого покрытия водорода приводит к насыщению оборванных на поверхности покрытия связей углерода и пассивации поверхности, что положительно сказывается на трибологических свойствах покрытия и препятствует его взаимодействию с пластмассами.

Результаты и обсуждение

Для формирования АПУ покрытий использовалась установка УВНИПА-1-002, в вакуумной камере которой размещались детали литьевых/выдувных форм и образцы-свидетели. В качестве основы для осаждения покрытия использовалась сталь марки 9ХС, имеющая твердость НВ порядка 241 МПа, а также алюминиевый сплав 3.4365 (AlZnMgCu) с пределом текучести 380 Н/мм². Выбранные материалы и их характеристики идентичны реальным параметрам деталей литьевых и выдувных форм, используемых ООО "Митра" и ОАО "Минский завод "Термопласт" для производства изделий из пластмасс. Перед осаждением АПУ покрытий проводилась очистка поверхности деталей и образцов высокоэнергетическим пучком ионов аргона для удаления посторонних примесей и загрязнений. Для очистки использовались

4 ионных источника "Радикал", работающих при давлении аргона $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющем напряжении 3000 В. Продолжительность очистки составляла 120 минут. Затем формировалось покрытие алмазоподобного углерода с использованием четырех источников импульсной углеродной плазмы. При начальном напряжении на разрядном промежутке 300 В энергия основного разряда составляла порядка 90 Дж, частота следования разрядных импульсов 5 Гц. Состав и структура формируемых АПУ покрытий управлялись изменением давления ацетилена в вакуумной камере в диапазоне 0,01–1,0 Па. Толщина осажденных покрытий находилась в пределах 1,5–2,0 мкм.

Измерение твердости осажденных АПУ покрытий методом индентирования с использованием алмазного наконечника Кнупа проводилось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н. Трибологические свойства материала исследовались на компьютеризированном стенде, работающем по схеме "палец-диск". В качестве контртела использовалась сфера $\varnothing 6,35$ мм из природного алмаза. Нагрузка на контртело во всех испытаниях составляла 1 Н. Радиус вращения контртела был установлен 10 мм. Время испытаний составляло 60 минут. Исследования адгезионной прочности композиционных покрытий к основе из коррозионностойкой стали проводилось на скретч-тестере JLST022, оборудованном датчиком акустической эмиссии, который позволяет определить момент начала растрескивания материала под индентором и динамику процесса трещинообразования по мере движения индентора вдоль поверхности при возрастающей нормальной нагрузке. Сила сцепления покрытий с основой при постоянно возрастающей нагрузке от 1 Н до 20 Н на алмазный индентор с радиусом закругления при вершине 0,2 мм. Сквозная пористость покрытий проверялась по появлению следов от окрашенных соединений при взаимодействии металла основы с химическим реагентом в местах пор в покрытии.

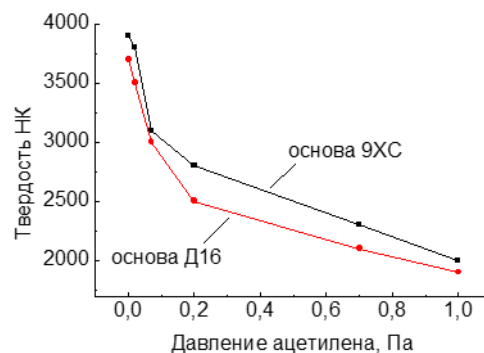


Рисунок 1 – Зависимость твердости АПУ покрытия от давления ацетилена

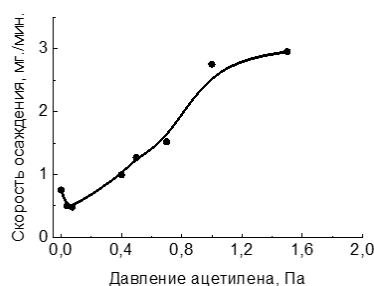


Рисунок 2 – Зависимость скорости осаждения АПУ покрытия от давления ацетилена

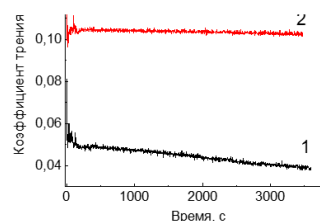


Рисунок 3 – Коэффициент трения АПУ покрытия на подложках из стали 9ХС (1) и алюминиевого сплава (2)

Добавление в вакуумную камеру реакционного газа приводит к снижению твердости покрытий в закономерности, показанной на рисунке 1. Возможной причиной является снижение энергии конденсирующихся углеродных частиц на соударениях с молекулами ацетилена, что не позволяет в большом количестве образовывать sp^3 гибридные связи между конденсирующимися атомами углерода. Наиболее резкое снижение твердости АПУ покрытия наблюдается в области давления реакционного газа (0,01–0,1) Па, когда твердость падает с НК 4000 до НК 3000. Однако при этом наблюдается существенное снижение внутренних ростовых напряжений, что позволяет осаждать покрытия с толщиной более 0,5 мкм без опасения их отслоения от основы. Кроме того, более высокое давление

реакционного газа обеспечивает более высокую скорость нанесения покрытий (рисунок 2). Рост давления реакционного газа с 0,01 до 1,6 Па приводит к увеличению скорости осаждения покрытия почти в 6 раз, с 0,06 до 0,35 нм в пересчете на один разрядный импульс. Исходя из вышесказанного, нами была определена область давления газа 0,2–0,7 Па, в которой получаются АПУ покрытия с твердостью выше, чем у нитрида титана и хорошей адгезией к основе. Обращает на себя внимание тот факт, что твердость АПУ покрытия на алюминиевом сплаве на 5–10 % ниже, чем на стали. Очевидно, здесь сказывается влияние материала основы, которая деформируется под влиянием нагруженного индентора.

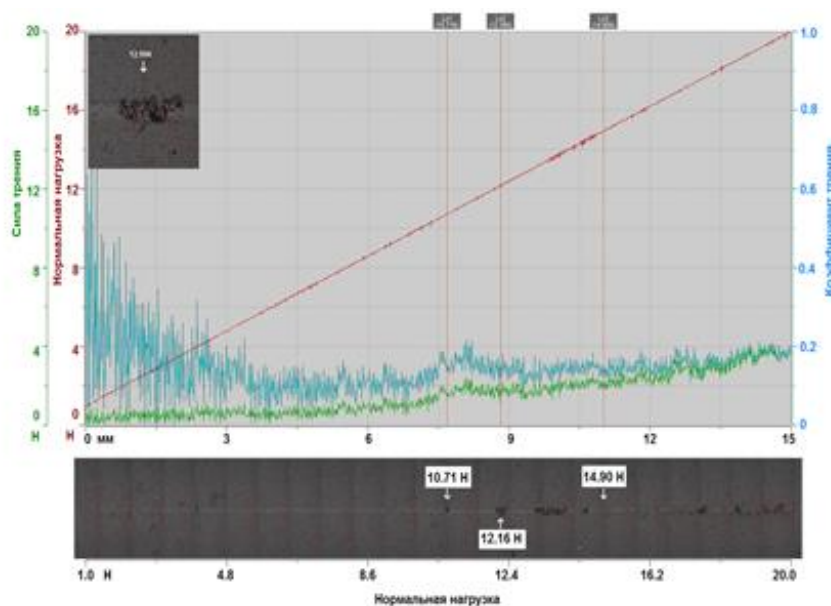


Рисунок 4 – Адгезионные испытания АПУ покрытия

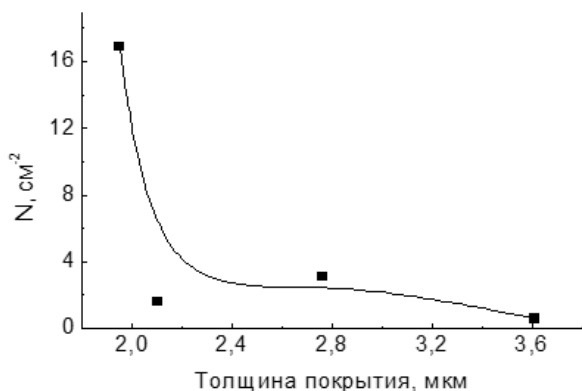


Рисунок 5 – Зависимость плотности пор от толщины АПУ покрытия

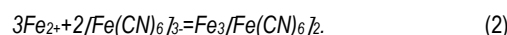
Трибоиспытания продемонстрировали, что на образце из алюминиевого сплава с АПУ покрытием наблюдается стабильное значение коэффициента трения порядка 0,1 в течение всего периода испытаний (рисунок 3). В то же время значение коэффициента трения для углеродного покрытия на стали имеет значение в 2 раза ниже на уровне 0,04–0,05 и плавно снижается в течение периода испытаний. Отсутствие флуктуаций на графике трения, за исключением периода приработки в течение первых 3–4 минут, говорит об отсутствии вынесенного из зоны трения материала покрытия, что свидетельствует о хорошем сопротивлении износу покрытия. На оптическом микроскопе в составе измерительного прибора ПМТ-3 была измерена ширина дорожки трения, образованной в результате выноса материала покрытия при контакте с контртелом, после чего определялся удельный объемный износ [5], значение которого составило $0,30 \cdot 10^{-7}$ и $2,68 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм для АПУ покрытия на стали и алюминиевом спла-

ве соответственно. Для сравнения удельный объемный износ стали 9ХС при трении в паре с алмазным контртелом при нагрузке 1 Н составляет $4,7 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм.

Адгезионные испытания АПУ покрытия на основе из стали 9ХС показали, что не наблюдается каких-либо изменений в следе под индентором вплоть до нагрузки 10 Н (рисунок 4). При нагрузке 1,07 Н начинают появляться трещины в покрытие. Этот процесс становится более стабильным при нагрузке более 12 Н. Нагрузка на индентор более 15 Н приводит к появлению абразивного износа АПУ покрытия. Однако в течение всего времени испытаний вплоть до максимальной нагрузки 20 Н не было замечено следов полного износа покрытия под индентором до основы. Обращает на себя внимание, что коэффициент трения после периода приработки составляет 0,10–0,18 и находится примерно в одной области со значениями, полученными при испытаниях на трибостенде. В целом адгезионные испытания показали хороший результат.

Для эксплуатации литевых форм важным параметром является пористость покрытий и их способность противостоять коррозии рабочей поверхности форм.

Для определения пористости на образцах-свидетелях из стали с АПУ покрытием размещалась фильтровальная бумага, пропитанная химическим реагентом, содержащим калий железосинеродистый в количестве 10 г/дм³, аммоний хлористый – 30 г/дм³ и натрий хлористый – 60 г/дм³. Раствор вызывает окрашивание бумаги в местах пор в виде точек синего цвета, являющихся осадком турбулентной сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Затем на поверхности бумаги подсчитывалось число синих точек, соответствующих числу пор, и рассчитывалась их плотность на см², которая образуется в результате следующих реакций:



На поверхности бумаги подсчитывают число синих точек, соответствующих числу пор, и рассчитывают число пор на единицу площади:

$$N = N_{\text{общ.}} / S, \quad (3)$$

где N общ. – общее число пор на контролируемой поверхности;

S – площадь контролируемой поверхности, см².

Плотность пор на поверхности покрытия быстро уменьшается с ростом толщины покрытия (рисунок 5) и практически отсутствует для покрытий с толщиной более 2,5 мкм.

Эксплуатационные испытания проводились в производственных условиях ООО "Митра" (Минск) на участке литья. Литьевая форма МПМ.0604-0437.00.00СБ с комплектом деталей из стали 9ХС использовалась на оборудовании ENGEL 13 при изготовлении изделия – бушонов диаметром 40 мм для туб. В качестве исходного сырья применялся полимер полипропилен "Сибур Н120" с температурой формования 250 °С. За период испытаний было выпущено 8400 единиц продукции. Выдувная форма МПМ0606-0305.00.000СБ с комплектом деталей из сплава Д16 с АПУ покрытием устанавливалась на машине "Magic" - 9 для изготовления изделия флакон В 400/509. В качестве исходного сырья применялся полимер полипропилен РР 4240 с температурой формования 220 °С. За период испытаний было выпущено 800 единиц продукции. В результате проведения эксплуатационных испытаний было установлено:

– отсутствуют следы износа рабочих поверхностей деталей литьевой формы в течение периода испытаний. На подвижных деталях литьевой формы отсутствуют, задиры, царапины и прочие дефекты поверхности;

– улучшилось качество поверхности формуемых пластмассовых изделий (зеркально гладкая поверхность без видимых глазом дефектов);

– нет налипания полимера на детали литьевой формы с износостойким покрытием.

Эксплуатационные испытания в производственных условиях показали более чем двукратное увеличение срока межпрофилактического обслуживания форм с разработанными покрытиями.

Заключение

Комбинированным методом PVD-CVD осаждения покрытий, который заключается в плазмостимулированном разложении углеводородного газа плазмой импульсного катодно-дугового разряда получены и исследованы износостойкие твердосмазочные и антиадгезионные покрытия. Производственные испытания литьевых и выдувных форм для производства пластмассовых изделий показали, что АПУ покрытия могут существенно улучшить эксплуатационные характеристики технологического оборудования за счет увеличения долговечности и рабочего ресурса, повышения качества формируемых изделий из пластмасс.

Список цитированных источников

1. Brinke, T. More effective manufacturing through coated tools / T. Brinke, A. Norin // *Sulzer Technical Review*. – 2012. – Vol. 2. – P. 14–16.

2. Know your mold coatings [Electronic resource] / S. J. Bales // *Plastic Technology* – 2004. Mode of access: <http://www.ptonline.com/articles/know-your-mold-coatings>. – Date of access: 17.04.2023.
3. Diamond-like Carbon Films / [N. Chekan et al.]: ed. Y.S. Tanaka. – Nova Science Pub Inc, New York, 2012. – 207 p.
4. Чекан, Н. М. Новый комбинированный метод получения алмазоподобных пленок / Н. М. Чекан, В. В. Акулич, И. П. Акула // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы второй Международной научно-технической конференции*, Минск, 3–5 октября 2007 г.: в 2-х ч. / ред. кол.: С. А. Астапчик [и др.] Минск: Эксперспектива, 2007. – Т. 2. – С. 148–158.
5. Чекан, Н. М. Трибологические свойства алмазоподобных углеродных покрытий, полученных комбинированным PVD-CVD методом / Н. М. Чекан, И. П. Акула, Е. В. Ладутко // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы третьей Международной научно-технической конференции*, Минск, 15–17 октября 2008г.: сб. материалов: в 4 кн. / Многофункциональные материалы в современной технике, микро- и нанoeлектронике / ред. коллегия С.А. Астапчик [и др.] – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2008. – Кн. 1. – Т. 1 – С. 140–143.

References

1. Brinke, T. More effective manufacturing through coated tools / T. Brinke, A. Norin // *Sulzer Technical Review*. – 2012. – Vol. 2. – P. 14-16.
2. Know your mold coatings [Electronic resource] / S. J. Bales // *Plastic Technology* – 2004. Mode of access: <http://www.ptonline.com/articles/know-your-mold-coatings>. – Date of access: 17.04.2023.
3. Diamond-like Carbon Films / [N. Chekan et al.]: ed. Y.S. Tanaka. – Nova Science Pub Inc, New York, 2012. – 207 p.
4. CHEkan, N. M. Novyj kombinirovannyj metod polucheniyaalmazopodobnyh plenok / N. M. CHEkan, V. V. Akulich, I. P. Akula // *Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: materialy vtoroj Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii*, Minsk, 3–5 oktyabrya 2007 g.: v 2-h ch. / red. kol.: S. A. Astapchik [i dr.] Minsk: Ekoperspektiva, 2007. – T. 2. – С. 148–158.
5. CHEkan, N. M. Tribologicheskie svojstvaalmazopodobnyh ugle-rodnym pokrytij, poluchennyh kombinirovannym PVD-CVD metodom / N. M. CHEkan, I. P. Akula, E. V. Laduťko // *Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: materialy tret'ej Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii*, Minsk, 15–17 oktyabrya 2008g.: sb. materialov: v 4 kn. / *Mnogofunkcional'nye materialy v so-vremennoj tekhnike, mikro- i nanoelektronike / red. kollegiya S.A. Astapchik [i dr.]* – Minsk : FTI NAN Belarusi, 2008. – Kn. 1. – Т. 1 – С. 140–143.

Материал поступил 04.03.2023, одобрен 18.04.2023, принят к публикации 20.04.2023