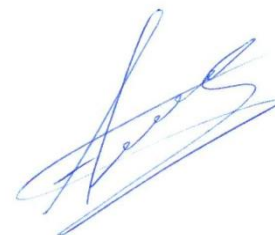


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический
университет»

На правах рукописи



НАЗАРОВ АЛМАЗ ЮНИРОВИЧ

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ TI-AL, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СРЕДЕ
РЕАКЦИОННЫХ ГАЗОВ

Специальность

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Варданян Эдуард Леонидович

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-N И ИХ ПРИМИНЕНИЕ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	12
1.1. Анализ способов упрочнения металлорежущих инструментов	12
1.2. Анализ структуры и свойств покрытий, применяемых для упрочнения фрез	18
1.3. Анализ способов получения покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов	24
1.4. Анализ факторов, влияющих на стойкость фрезерных инструментов	39
Выводы по главе 1	43
2. Глава 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	44
2.1. Объект исследований, механические свойства исследованных материалов	44
2.2. Методика подготовки образцов	45
2.3. Описание модернизированной установки ННВ-6.6-И1 для плазменно-ассистированного нанесения покрытий и методика проведения экспериментов	46
2.4. Методика измерения толщины покрытия	48
2.5. Методика измерения микротвердости	49
2.6. Методика определения износостойкости поверхности	50
2.7. Метод рентгеноструктурного анализа	51
2.8. Методика измерения механических свойств защитных покрытий на установке «CSM SCRATCH TEST»	51

2.9. Методика измерения химического состава покрытий методом электронной микроскопии	53
Вывод по главе 2	54
3. Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, НИТРИДОВ, ОКСИДОВ, КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al, ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО РАЗРЯДА	55
3.1. Разработка способа и исследование физических и химических процессов нанесения композиционных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумной дуги	55
3.2. Разработка математической модели для прогнозирования стехиометрического состава композиционного покрытия на основе интерметаллидов нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	60
3.3. Разработка программного продукта для расчета стехиометрического состава покрытий на основе интерметаллида нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	64
3.4. Экспериментальные исследования химического состава покрытий	66
3.5. Теоретические расчеты взаимодиффузионных процессов в покрытии	68
Выводы по главе 3	71
4. Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, НИТРИДОВ, ОКСИДОВ, КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al	72
4.1. Рентгеноструктурный анализ композиционных покрытий на основе интерметаллида, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	72

4.2.	Результаты экспериментального исследования толщины покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	73
4.3.	Результаты экспериментального исследования микротвердости композиционных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	79
4.4.	Результаты экспериментального исследования адгезии композиционных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	81
4.5.	Результаты экспериментального исследования износостойкости композиционных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда	84
4.6	Разработка многослойного композиционного покрытия	93
	Выводы по главе 4	99
5.	Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, НИТРИДОВ, ОКСИДОВ, КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ КОНИЧЕСКИЕ ФРЕЗЫ	102
5.1.	Разработка перспективного технологического процесса нанесения износостойкого композиционного покрытия для повышения стойкости твердосплавных конических фрез	100
5.2.	Результаты производственных испытаний твердосплавных конических фрез с разработанными покрытиями	104
	Выводы по главе 5	107
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	108
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	112

ПРИЛОЖЕНИЯ	122
Приложение А. Копия акта о внедрении результатов диссертационной работы	125
Приложение Б. Копия патента на Способ получения износостойкого покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al (РФ № 2677043)	126
Приложение В. Копия патента на Способ получения покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированного в среде азота (РФ №2689474)	127
Приложение Г. Копия патента на Способ упрочнения режущего инструмента осаждением мультислойных покрытий системы Ti - Al (РФ№2700344)	128
Приложение Д. Копия патента на Способ нанесения износостойкого покрытия ионно-плазменным методом (РФ№2694857)	129

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день активно повышаются требования, предъявляемые к деталям авиационных двигателей, с целью улучшения их основных характеристик: повышение тяги, увеличение КПД, снижение расхода топлива. В связи с этим все чаще применяются высоколегированные труднообрабатываемые материалы при изготовлении деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Низкая обрабатываемость резанием таких сплавов определяется физико-механическими свойствами, а обработка сплавов приводит к быстрому износу современных инструментов, увеличению времени простоя дорогостоящих станков и увеличению затрат на приобретение инструментов [11, 35].

Для решения проблемы с износом инструмента разрабатываются новые инструментальные материалы и все чаще применяют различные методы упрочнения (термическая обработка, деформационное воздействие, поверхностное легирование, нанесение покрытий и т. д.). Одним из распространенных методов упрочнения металлорежущего инструмента является осаждение ионно-плазменных покрытий.

Для улучшения эксплуатационных свойств металлорежущих инструментов разработаны и исследованы различные группы материалов покрытий (например, TiN, TiCN, TiC, CrN, MoN, (TiAl)N [1, 2]. Широкое распространение получила система Ti-Al-N, которая обладает высокими физико-механическими свойствами и применяется при обработке многих материалов [3, 4].

Обзор отечественной и зарубежной литературы [67, 68] показал, что для дальнейшего повышения эксплуатационных свойств покрытий необходимо добавлять в состав покрытий Ti-Al дополнительные легирующие элементы, такие как Cr, Zr, Y, Mo, Hf и др., которые ограничивают рост зерен покрытия, стимулируют зарождение новых, а также образуют тугоплавкие соединения с реакционными газами, что, в свою очередь, повышает стоимость нанесения и усложняет технологический процесс вследствие применения составных катодов (однако в данном случае невозможно управлять стехиометрическим составом), а также влечет за собой необходимость разработки нового оборудования. При

анализе литературы было установлено, что формирование в покрытиях интерметаллидных фаз системы Ti-Al влияет на физико-механические и эксплуатационные свойства инструмента, так как интерметаллиды работают при высоких температурах и сохраняют свои свойства вплоть до температуры плавления.

В работе [32], исследовано особенности и закономерности формирования интерметаллидных фаз и их эксплуатационных свойств, эксперименты проводились в среде аргона и частично в среде азота. При этом в работе не исследованы влияния реакционных газов на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства интерметаллидных покрытий.

На эксплуатационные свойства покрытия большое влияние оказывает его структура [14,15,17]. В настоящее время для упрочнения инструмента применяются два типа покрытия – многослойные композиционные и нанокompозитные. В первом случае композиционная структура состоит из отдельных слоев различного функционального назначения, а во втором – из наноструктурного композиционного покрытия, в котором твердые фазы окружены аморфной фазой или другими металлическими соединениями. Разработка композиционной архитектуры со структурой многослойного композиционного и нанокompозитного покрытия, состоящая из твердых фаз различного функционального назначения нитридов, оксидов, карбидов, которые окружены интерметаллидами, позволит уменьшить интенсивность изнашивания инструмента при обработке высоколегированных материалов.

Следовательно, для повышения физико-механических свойств инструмента необходимо разрабатывать покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al, в которых Ti-Al являлось бы матрицей, а нитриды, оксиды, карбиды были бы армирующими элементами. Поэтому исследования и разработка покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al, а также технологии их нанесения на металлорежущий инструмент являются актуальными задачами.

На основании вышеизложенного поставлена **цель** работы является разработка и исследование композиционных покрытий на основе интерметаллидных соединений системы Ti-Al, осажденных в среде реакционных газов азота, ацетилена, кислорода, а так же разработка технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда на конические твердосплавные фрезы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. разработка математической модели для прогнозирования элементного состава композиционного покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al, осажденных в среде реакционных газов азота, ацетилена, кислорода из плазмы вакуумно-дугового разряда;
2. исследование механизма формирования интерметаллидных фаз системы Ti-Al при нанесении покрытия из плазмы вакуумно-дугового разряда в среде реакционных газов (N_2 , O_2 , C_2H_2);
3. разработка способа нанесения композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, осажденных в среде реакционных газов азота, ацетилена, кислорода;
4. исследование структурно-фазовых и физико-механических свойств композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, осажденных в среде реакционных газов азота, ацетилена, кислорода из плазмы вакуумно-дугового разряда;
5. разработка технологии нанесения композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, осажденных в среде реакционных газов, на твердосплавные концевые фрезы из сплава H10F и проведение производственных испытаний с композиционными покрытиями.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что при послойном нанесении покрытия с двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами из Ti и Al в среде реакционных газов (азота, кислорода и ацетилена) и при нагреве подложки до температуры $450^\circ C$, в покрытии кроме соединений Ti и Al с азотом, углеродом и

кислородом, образуются интерметаллиды системы Ti-Al, а именно фазы TiAl, Ti₃Al.

2. Разработана математическая модель формирования элементного состава композиционного покрытия в зависимости от реакционного газа (N₂, O₂, C₂H₂) и технологических параметров процесса нанесения покрытий (давление газа, ток дуги электродуговых испарителей, напряжение смещения и расстояние от центра стола).

3. Установлена зависимость влияния толщин слоев на микротвердость покрытий. Уменьшение толщины слоев с ~50 до ~5 нм приводит к увеличению микротвердости покрытий, синтезированных в среде азота с 1500–1800 до 2200–2700 HV_{0,05}, синтезированных в среде кислорода с 1200–1500 до 1500–2100 HV_{0,05}, синтезированных в среде ацетилена с 1900–2400 до 2500–3400 HV_{0,05}, что происходит в следствие увеличения содержания твердых фаз AlN, TiC, Al₂O₃ в составе покрытий.

4. Установлено влияние чередования последовательности слоев Ti-Al-N, Ti-Al-O, Ti-Al-C в композиционном многослойном покрытии на коэффициент упругого восстановления материала (We). При этом покрытие с чередованием слоев Ti-Al-O/Ti-Al-N/Ti-Al-C обладает большим значением коэффициента We=58,4% при критической нагрузке (порядка 25Н), что обусловлено плавным переходом свойств слоев с высокой твердостью на поверхности к менее твердым ближе к подложке.

Практическая полезность работы.

1. Доказаны целесообразность и эффективность нанесения многослойных композиционных покрытий на основе интерметаллидов Ti-Al, в среде реакционных газов (N₂, O₂, C₂H₂), из плазмы вакуумно-дугового разряда на металлорежущие инструменты из твердого сплава. При котором в покрытие образуется интерметаллиды TiAl, которые являются матрицей а фазы TiN, TiC, TiO₂, Al₂O₃ армирующими элементами.

2. Разработана математическая модель формирования элементного состава, которая позволяет определять химический состав покрытия в

зависимости от тока дуговых испарителей, напряжения смещения, давления в вакуумной камере и расположения образца внутри вакуумной камеры.

3. Разработаны технологические режимы формирования композиционных покрытий на основе системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов. Разработанные режимы позволили увеличить стойкость металлорежущего инструмента до 10 раз по сравнению с инструментом без покрытия и в 2 раза по сравнению с инструментом фирмы «Starrag» с покрытием TiAlN. Повторяемость результатов подтверждена актами производственных испытаний и серийной обработкой инструментов в количестве более 1000 штук.

Положения, выносимые на защиту:

1. Запатентован новый способ получения износостойкого покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al, согласно которому на детали формируют интерметаллидные соединения системы Ti-Al синтезируемых в среде реакционных газов (азот, кислород, ацетилен) путем осаждения с двух однокомпонентных катодов из Ti и Al и при нагреве детали до температуры 4500С.

2. Разработана математическая модель, позволяющая спрогнозировать химический состав покрытия в зависимости от тока дуговых испарителей, давления в вакуумной камере и расположения детали внутри вакуумной камеры, которая может быть использована на машиностроительных предприятиях для выбора оптимальных режимов, тем самым уменьшая длительность технологической подготовки процесса осаждения покрытий.

3. Разработаны технологические режимы формирования композиционных покрытий на основе системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов. Разработанные режимы позволили увеличить стойкость металлорежущего инструмента до 10 раз по сравнению с инструментом без покрытия и в 2 раза по сравнению с инструментом фирмы «Starrag» с покрытием TiAlN. Повторяемость результатов подтверждена актами производственных испытаний и серийной обработкой инструментов в количестве более 1000 штук.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах: 10-ая Всероссийская зимняя школа-семинар аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2017), XXIV Уральская школа металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2018), «Энергосбережение. Наука и образование» (Набережные Челны, 2017), «Вакуумная техника и технологии-2018» (Санкт-Петербург, 2018), 6th International Congress on Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018) (Томск, 2018), 27th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (Greifswald, 2018), X Юбилейная международная научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2018), международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2018), 14 международная конференция «Пленки и покрытия-2019» (Санкт-Петербург, 2019), «International Conference on Nuclear and Radiation Physics and Materials» (Yerevan, 2019).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале из перечня ведущих научных журналов и изданий ВАК РФ, 4 работы индексируются в Scopus и Web of Science, 3 работы опубликованы в изданиях, входящих в базу цитирования РИНЦ, 4 патента на изобретения. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 10 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, приложения и списка литературы из 110 наименований.

Аннотация диссертационной работы по главам

В первой главе приведен литературный анализ отечественных и зарубежных работ по тематике исследования. Рассмотрены проблемы стойкости металлорежущих инструментов в авиадвигателестроительной отрасли, причины и способы их устранения, методы нанесения износостойких покрытий, их основные виды и выполненные в этой области работы. Приведены тройные диаграммы состояния Ti-Al-N, Ti-Al-C, Ti-Al-O, способы получения покрытий данных систем, структурно-фазовые и физико-механические свойства.

Во второй главе описываются методики исследования, режимы обработки для нанесения покрытия при экспериментах, используемое оборудование и исследуемые материалы.

В третьей главе обсуждается описание математической модели для прогнозирования стехиометрического состава покрытия. Представлены исследования физических и химических процессов при нанесении покрытия на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al.

В четвертой главе приведены результаты исследования физико-механических и структурно-фазового покрытий на основе интерметаллида, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al.

В пятой главе представлена разработанная технология плазменно-ассистированного нанесения многослойных композиционных покрытий на твердосплавные конические фрезы. Приведены сравнительные производственные испытания фрез с различными покрытиями.

Выводы по работе содержат основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al

1.1 Анализ способов упрочнения металлорежущих инструментов

На сегодняшний день существует множество методов поверхностной упрочняющей обработки режущего инструмента (РИ) [14, 18]. Методы упрочнения инструментов можно разделить на 5 групп: деформационное воздействие; термическое воздействие; поверхностное легирование; нанесение покрытий; комбинированная обработка. Каждый из методов по-разному воздействует на поверхность и поверхностный слой РИ: при деформации поверхности происходит наклеп поверхностного слоя, при термообработке изменяется структура материала, при легировании изменяется химический состав поверхностного слоя, при нанесении покрытия происходит осаждение защитной пленки. На рис. 1.1 представлено процентное соотношение между различными группами методов упрочняющей обработки режущего инструмента [18].



Рисунок 1.1. Группы методов нанесения покрытий и модификации поверхности в инструментальном производстве [18]

В инструментальном производстве с использованием лазерного излучения проводят лазерную закалку, легирование и наплавку [18]. При закалке происходит

изменение физико-механических характеристик поверхностного слоя инструмента. При легировании и наплавке в зону оплавления вводят легирующие компоненты. В результате этого на поверхности инструмента образуется слой, отличающийся от исходного инструментального материала не только своей структурой, но и химическим составом. В работах [36, 54, 60] описаны процессы упрочнения различных металлорежущих инструментов лазерной закалкой. При этом установлено, что после лазерной закалки режущей кромки инструмента из быстрорежущей стали его стойкость повысилась 1,5–2,2 раза.

При деформационном упрочнении в поверхностном слое металлорежущего инструмента образуется остаточная пластическая деформация в следствие уплотнения дислокаций, происходит наклеп поверхности, повышается микротвердость, снижается шероховатость, создаются напряжения сжатия. В работах [22, 23, 55] говорится, что при поверхностной пластической деформации (ППД) возрастает прочность и твердость металла, что является следствием роста плотности дислокаций. В закаленных сталях происходит процесс перехода остаточного аустенита в мартенсит, в твердых сплавах возникают межфазные микронапряжения и происходит упрочнение структуры. Проведенные в [22, 23, 55] исследования показали, что ППД упрочнение токарных резцов из инструментальной стали увеличивает стойкость в 2,7 раз, а пластин из твердого сплава – в 1,6 раз, при точении стали 45х.

Поверхностное легирование позволяет изменить структурно-фазовый состав поверхностного слоя обрабатываемого изделия, тем самым повысить его физико-механические свойства. В работах [16, 45, 47] показано, что электроискровое легирование вольфрамсодержащих твердых сплавов позволяет повысить стойкость режущего инструмента на 20–40 % при точении стали 45.

Нанесение износостойких покрытий позволяет многократно повысить стойкость режущего инструмента, улучшить качество обрабатываемой поверхности, увеличить скорость резания и т. д. [14]. Самыми распространенными методами упрочнения режущих инструментов являются:

химическое осаждение покрытий (CVD – Chemical Vapour Deposition) и физическое осаждение покрытий (PVD – Physical Vapour Deposition) [70, 100].

Методом CVD можно создать на поверхности детали покрытия любого химического состава в зависимости от присутствующих частиц, парциального давления и скорости осаждения. Процессы CVD происходят при давлении от 100 до 1000 Па и температурах до 1100 °С, с этим связано ограничение числа материалов, к которым можно применить данные методы. Например, если твердые сплавы выдерживают такие температуры, то при таких температурах происходит разупрочнение быстрорежущих сталей [37].

В процессе CVD происходит осаждение твердых материалов из паровой газовой фазы [12]. В общем случае процессы, происходящие в CVD, основаны на протекании гетерогенных химических реакций в парогазовой среде, окружающей обрабатываемые детали, в результате которых осаждается износостойкое покрытие. Получение покрытий из тугоплавких соединений путём осаждения их из газовой фазы основано на восстановлении летучих соединений металлов водородом в присутствии активных составляющих газовой смеси, которые, взаимодействуя с выделяющимся в свободном виде металлом, образуют соответствующие тугоплавкие соединения [15, 57].

Для всех методов физического осаждения покрытий генерация наносимого вещества осуществляется в результате термического перевода твердого вещества в парообразное (испарением, вакуумной дугой или ионным распылением), а дополнительное повышение средней энергии осаждаемых частиц производится за счет их ионизации, осуществляемой различными способами (наложением тлеющего, дугового или высокочастотного разряда или подмешиванием ионов, получаемых от автономных источников) [18]. Методом PVD получают однослойные, многослойные, композиционные покрытия различных металлов и их соединений (нитридов, карбидов, оксидов). Наносят покрытия толщиной 5–7 мкм. Температура во время процесса не превышает 500 °С, что позволяет обрабатывать инструментальные стали, чего нельзя сделать методом CVD. Методами химического осаждения покрытий получают соединения на основе

нитридов, карбидов, карбонитридов и боридов тугоплавких металлов – Al_2O_3 , TiN, TiC, ZrN, TiCN и др.

Все PVD методы можно условно разделить на две группы: процессы испарения и распыления. Испарение осуществляется за счет резистивного сопротивления, индукционного нагрева, электронно-лучевых пучков, низковольтной дуги, полого катода, катодной или анодной дуги, лазерного луча. Процессы могут проходить с дополнительной ионизацией или без нее, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него [11].

Распыление бывает диодное или магнетронное, при постоянном токе или при токе высокой частоты, в среде реакционного газа или без него, с дополнительной модификацией магнитного поля или без нее. Процессы протекают в среде инертного газа в присутствии реакционного газа при отрицательном напряжении смещения на покрываемом материале. Для улучшения переноса частиц в камере поддерживается пониженное давление (1 Па) или высокий вакуум 10^{-3} Па [11, 56].

Сравнение наиболее распространенных методов PVD приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Сравнение PVD методов [11]

Наименование метода	Условия реализации метода	Основные виды покрытий	Преимущества метода	Недостатки метода
Резистивное испарение	Вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па. Испарение металлов резистивным нагреванием	Металлические покрытия: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si	Высокая скорость осаждения. Возможность получения толстых покрытий.	Недостаточно плотная структура. Невысокие механические свойства.
Электронно-лучевое испарение	Вакуум 10^{-4} – 10^{-3} Па. Реактив. газы N_2 , O_2 , CH_4 Испарение металлов сфокусированным электронным пучком	Металлические покрытия: Al, Ag, Cu, Ti, Cr, Ni, Co, Si Керамические покрытия: TiN, ZrN, TiC, ZrC, TiCN, ZrCN	Высокая скорость осаждения. Возможность получения толстых покрытий (до 200 мкм). Высокая чистота покрытий (min)	Трудно обеспечить равномерность толщины на изделиях сложной конфигурации. Низкая

	дополнительной ионизацией.		примесей)	степень загрузки изделиями объема рабочей камеры
Лазерное испарение	Вакуум 10^{-5} – 10^{-3} Па Испарение лазерным импульсом	Покрyтия для микроэлектроники: Sb_2S_3 , As_2S_3 , SrTiO	Получение покрытий сложных соединений. Высокая чистота покрытий	Сложность технической реализации
Вакуумно-дуговое испарение	Вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па. Реактив. Газы N_2 , O_2 , CH_4 $T=300$ – 600 °C Испарение металлов в катодном пятне дугового разряда Осаждение покрытий с высокой степенью ионного воздействия	Металлические покрытия: Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, Ni, Co Керамические покрытия: TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, ZrCN, TiAlN, AlCrN, TiO_2 , ZrO_2 Нанокomпозиты: TiAlN/ Si_3N_4 , AlCrN/ Si_3N_4	Высокая скорость осаждения. Относительная простота технической реализации. Эффективная ионная очистка изделий перед нанесением. Высокие свойства керамических покрытий.	Относительно высокие температуры осаждения покрытий. Наличие в структуре покрытий микрокапельной металлической фазы.
Магнетронное распыление	Чистые газы Ar, N_2 , O_2 , CH_4 $T=60$ – 600 °C Ионное распыление металлов в магнетронном разряде. Осаждение покрытий с различной степенью ионного воздействия	Полный спектр металлических покрытий: Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si Керамические покрытия: TiN, ZrN, CrN, TiC, TiCN, ZrCN, TiAlN, AlCrN, TiO_2 , ZrO_2	Возможность нанесения покрытий на термочувствительные материалы при низких температурах. Широкий спектр покрытий различного назначения. Высокая скорость осаждения. Высокие свойства металлических и керамических покрытий	Относительная сложность технической реализации метода при получении керамических покрытий. Относительно высокая стоимость оборудования.

Метод вакуумно-дугового испарения получил широкое распространение благодаря тому, что позволяет осажда́ть покрытие на острых кромках, не вызывает существенного притупления режущей кромки вследствие равномерного

осаждения. В связи с этим на РИ, где предъявляются высокие требования к остроте режущей кромки: нарезание резьбы, сверление и фрезерование концевой фрезой, наносят покрытие вакуумно-дуговым испарением [41].

Из анализа литературы установлено [1, 2], что для улучшения эксплуатационных свойств металлорежущих инструментов разработаны и исследованы покрытия TiN, TiCN, TiC, CrN, MoN, (TiAl)N. Широкое распространение среди применяемых покрытий получила система Ti-Al-N, так как данное покрытие обладает хорошими физико-механическими свойствами для обработки различных материалов.

Добавление алюминия в нитрид титана позволяет повысить твердость, температуру эксплуатации покрытия и инертность к обрабатываемым материалам. В дальнейшем для повышения эксплуатационных характеристик в покрытии увеличивали содержание алюминия. На сегодняшний день для дальнейшего повышения эксплуатационных свойств системы Ti-Al-N необходимо добавлять в состав покрытий дополнительные легирующие элементы (рис. 1.2) такие как Cr, Zr, Y, Mo, Hf и др. [67, 87].

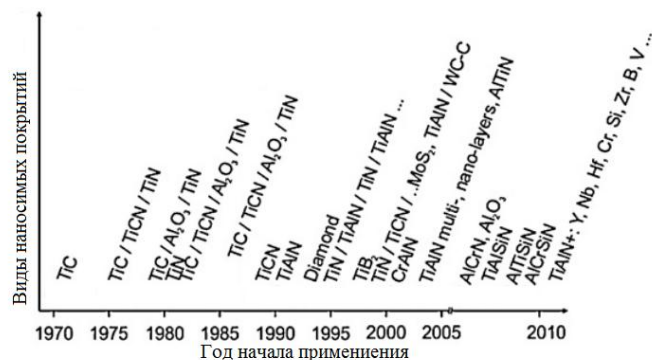


Рисунок 1.2. Эволюция покрытий, применяемых для упрочнения металлорежущего инструмента [67]

Основным видом упрочнения инструмента является нанесение износостойких покрытий. Для повышения эксплуатационных характеристик

твердосплавных концевых фрез широкое распространение получил метод физического осаждения покрытий.

В результате проведенного анализа литературы установлено, что осаждение износостойких покрытий на поверхность металлорежущего инструмента является наиболее эффективным способом его упрочнения, так как позволяет обрабатывать большую номенклатуру РИ; для каждого типа обрабатываемого материала применяется свое покрытие.

1.2 Анализ структуры покрытий, применяемых для упрочнения

Качество ионно-плазменных покрытий зависит от различных факторов и условий: структуры покрытия (количество слоев, их толщина, чередование и т.д.), технологических режимов (температура нанесения, продолжительность нанесения и т.д.), условий эксплуатации [14].

Анализ требований к упрочняющим покрытиям позволяет отметить, что однослойные (монослойные, однокомпонентные) покрытия не удовлетворяют всем предъявляемым требованиям к износостойким покрытиям для металлорежущего инструмента. В наибольшей степени таким требованиям отвечают многослойно-композиционные покрытия [15].

Применение многослойных композиционных покрытий позволяет использовать хрупкие системы, кристаллохимически несовместимые с инструментальным материалом, но обладающие наибольшей термодинамической устойчивостью среди всех известных соединений. Эти системы способны сохранять высокую твердость при высоких температурах, имеют повышенную пассивность по отношению к обрабатываемым материалам [15].

Основная тенденция совершенствования и развития архитектуры износостойких покрытий для инструмента связана с переходом от однокомпонентных покрытий к многокомпонентным композиционным на основе систем двойных соединений нитридов [15].

В настоящее время разработка современных покрытий композиционного и многослойного типов ведется при использовании следующих основных концепций:

- на основе упрочняющих твердых растворов;
- со слоями, градуированными по типам связи;
- на основе метастабильных систем с гомогенной металлоидной структурой;
- с наноструктурированными многофазными слоями;
- супермногослойные покрытия со слоями наноразмерной толщины.

Наноструктурированные многослойные покрытия можно классифицировать на три группы (рис. 1.3) [68]:

- стандартные износостойкие покрытия, имеющие многослойную архитектуру, из материалов с одинаковыми химическими связями и структурой;
- многослойные покрытия из материалов с сильным отличием химических связей и структуры;
- многослойные покрытия, имеющие слои с внутренними граничными промежуточными подслоями нанометрической толщины.

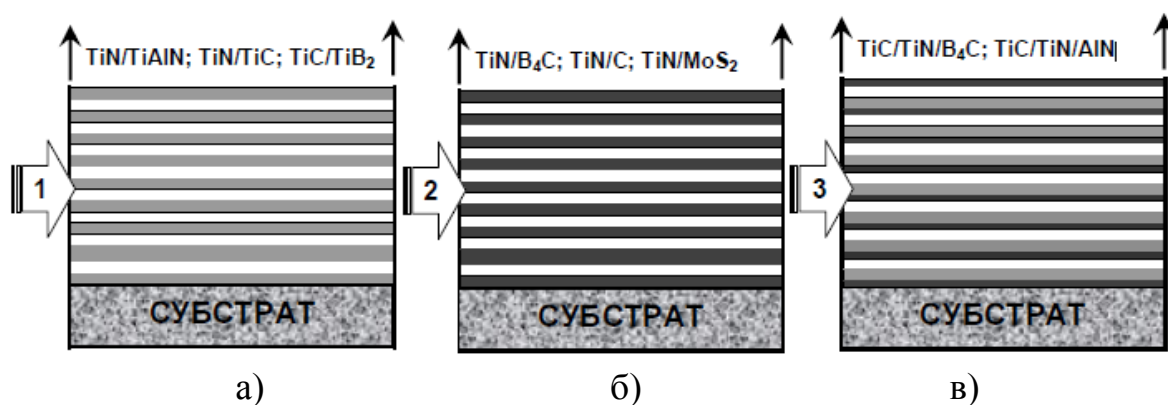


Рисунок 1.3. Классификация многослойно-композиционных

наноструктурированных покрытий по архитектуре: 1 – со слоями с одинаковыми химическими связями (а); 2 – из материалов с сильным отличием химических связей и структуры (б); 3 – с внутренними подслоями нанометрической толщины (в) [68]

В работе [17] показано, что многослойные покрытия имеют высокую микротвердость. Это связано с тем, что зёрна такого покрытия не успевают коагулировать в процессе осаждения. С увеличением количества слоев покрытия до 180 (т. е. с уменьшением толщины каждого из слоёв до 10 нм) размеры зёрен еще больше уменьшаются и микротвёрдость покрытий TiN-NbN и TiN-ZrN достигает значений 70 ГПа, в то время как микротвердость традиционных однослойных покрытий на основе этих же соединений (в зависимости от режимов их осаждения) находится в пределах 20...30 ГПа. На (рис. 1.4) показана структура многослойного покрытия [17]. Также в работе отмечается, что данная закономерность не является универсальной и применимой для всех типов соединений.

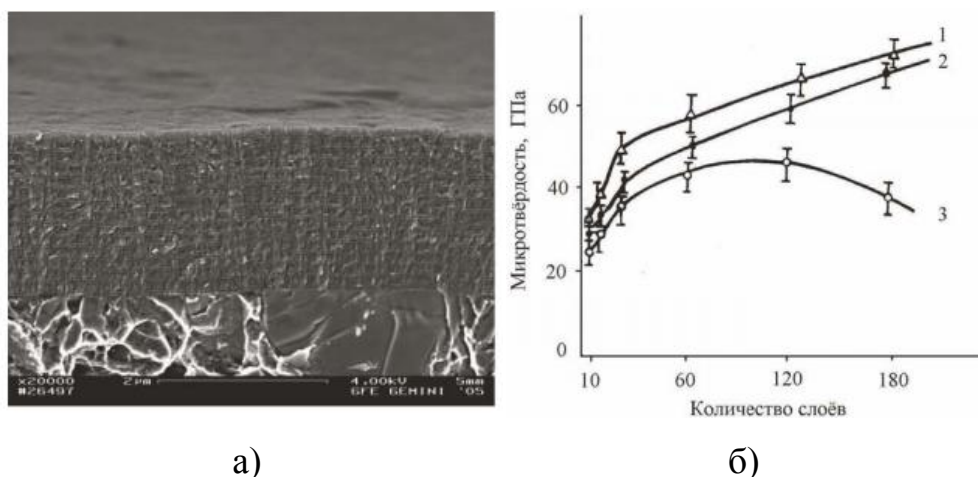
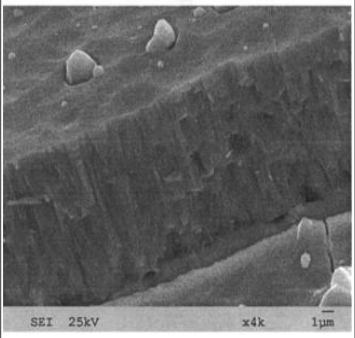
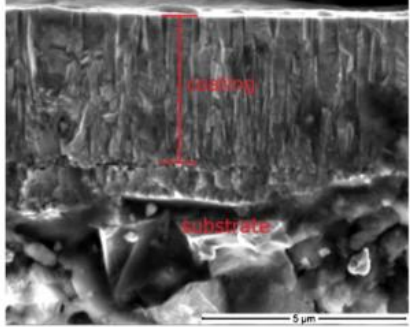


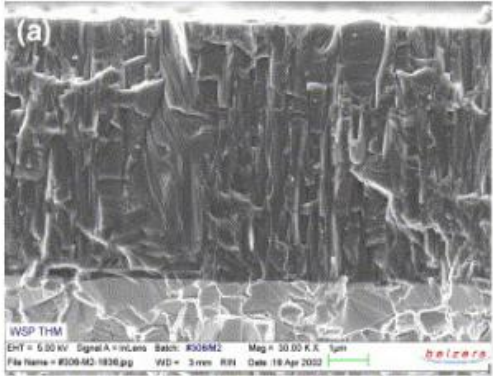
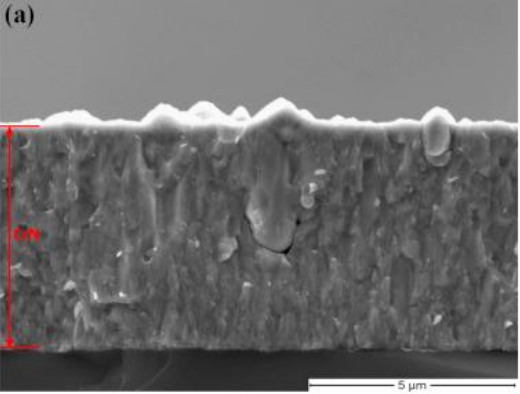

Рисунок 1.4. а) структура многослойного покрытия; б) зависимость микротвердости от количества слоев

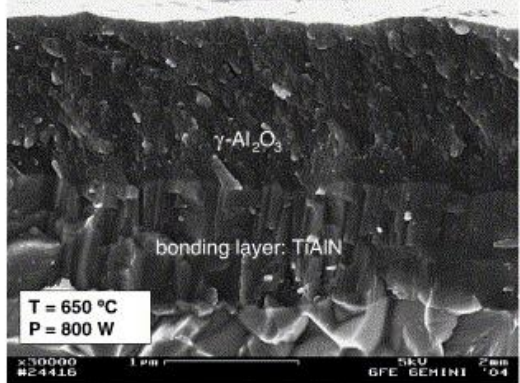
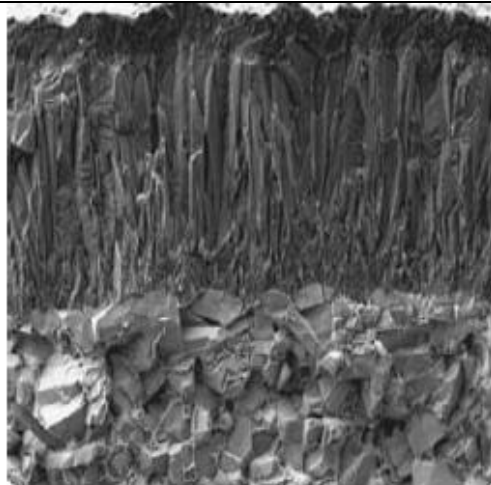
Например, в работе [5] говорится, что при изменении толщины слоев покрытия TiN\CrN меньше 25 нм происходит уменьшение микротвердости покрытия. Это связано с тем, что интенсивное диффузионное перемешивание выравнивает концентрации титана и хрома по толщине покрытия и образуется твердый раствор (Ti, Cr)N.

В таблице 1.2 приведены основные типы износостойких покрытий, применяемых для упрочнения металлорежущего инструмента, и их свойства.

Таблица 1.2. Основные покрытия применяемы для упрочнения металлорежущих инструментов

Покрытие	Свойства, особенности и область применения	Структура покрытия
TiN	<p>Применяется в качестве самостоятельного покрытия, а также в виде его отдельных слоев. Обладает простотой технологией получения и относительно невысокой стоимости используемых материалов. Получило широкое распространение в промышленности. Твердость составляет 23...25 ГПа по Виккерсу, коэффициент трения по сталям 0,57. Используется для большинства видов металлорежущих инструментов при обработке сталей и сплавов.</p>	 <p>SEI 25kv x4k 1µm</p> <p>Покрытия обладают столбчатой структурой с нитевидными зернами диаметром в пределах 25...70 нм, вытянутыми в сторону роста. Средний диаметр столбцов составляет около 200 нм [6, 18, 57].</p>
TiCN	<p>Применяется в качестве самостоятельного покрытия, а также в роли его отдельных слоев. Имеет высокую твердостью по Виккерсу – до 37 ГПа, обладает низкой коэффициентом трения по стали – 0,3–0,4, из-за высокой твердости достаточно хрупкий и подвержен окислительному износу. Используется для чистовой обработки сталей и сплавов нормальной обрабатываемости.</p>	 <p>5µm</p> <p>Покрытия Ti(C, N) имеют столбчатую структуру со средней шириной столбцов 260 нм [22]. Количество и размер капельной фазы больше, чем при осаждении нитрида титана</p>

(Ti, Al)N	<p>Применяется в качестве самостоятельного покрытия, а также в роли его отдельных слоев. Обладает повышенной стойкостью к окислительному износу, высокой твердостью по Виккерсу – до 37 ГПа, и имеет коэффициент трения по стали 0,3–0,6. Используется для операций с большими термическими нагрузками – при высокоскоростной обработке, резании материалов с пониженной теплопроводностью, а также обработки твердых материалов, в том числе без применения СОЖ.</p>	 <p>Покрытие TiAlN имеет столбчатую структуру с размерами зёрен около 50 нм [73].</p>
CrN	<p>Применяется в качестве самостоятельного покрытия, а также в качестве его отдельных слоев. Отличается высокой пластичностью, хорошими трибологическими свойствами. Имеет твердость по Виккерсу не более 14 ГПа и коэффициент трения по стали 0,3. Используется для снижения налипания материала заготовки на режущий инструмент при обработке мягких металлов – алюминия, меди и сплавов на их основе.</p>	 <p>Покрытие имеет столбчатую структуру, которая уменьшается при увеличении давления азота, и происходит уменьшение размера столбцов [89].</p>
(Ti, Cr)N	<p>Используется в качестве самостоятельного покрытия, а также в качестве его отдельных слоев. Свойства и области применения аналогичны покрытию TiN, но является более пластичным, что делает его предпочтительным его применение для инструментов, эксплуатируемых в условиях ударно-циклических нагрузок и</p>	

	больших сечений срезаемого слоя.	
Al_2O_3	<p>В основном используется в качестве одного из слоев многослойного покрытия. Обладает повышенной микротвердостью (в зависимости от типа кристаллической решетки и режимов осаждения она может составлять до 35 ГПа), сохраняющейся при повышенных температурах резания, и характеризуется повышенной пассивностью по отношению ко многим обрабатываемым материалам, но при этом является чрезвычайно хрупким. Применяется в качестве барьерного слоя, сдерживающего диффузионные процессы, а также окисление режущих кромок инструмента при высоких температурах.</p>	
TiC	<p>Используется в качестве самостоятельного покрытия, а также в качестве его отдельных слоев. Обладает микротвердостью 28...32 ГПа, но является более хрупким, чем TiN. Обладает кристаллохимической совместимостью с твердыми сплавами, поэтому часто используется в качестве внутреннего слоя многослойного покрытия с целью увеличения прочности его адгезионной связи с твердосплавной подложкой.</p>	

На (рис. 1.5) представлена классификация покрытий. Все покрытия, используемые для нанесения на режущий инструмент рисунок, условно можно классифицировать по составу (одноэлементные, многоэлементные,

многокомпонентные и композиционные) и строению (однослойные и многослойные).

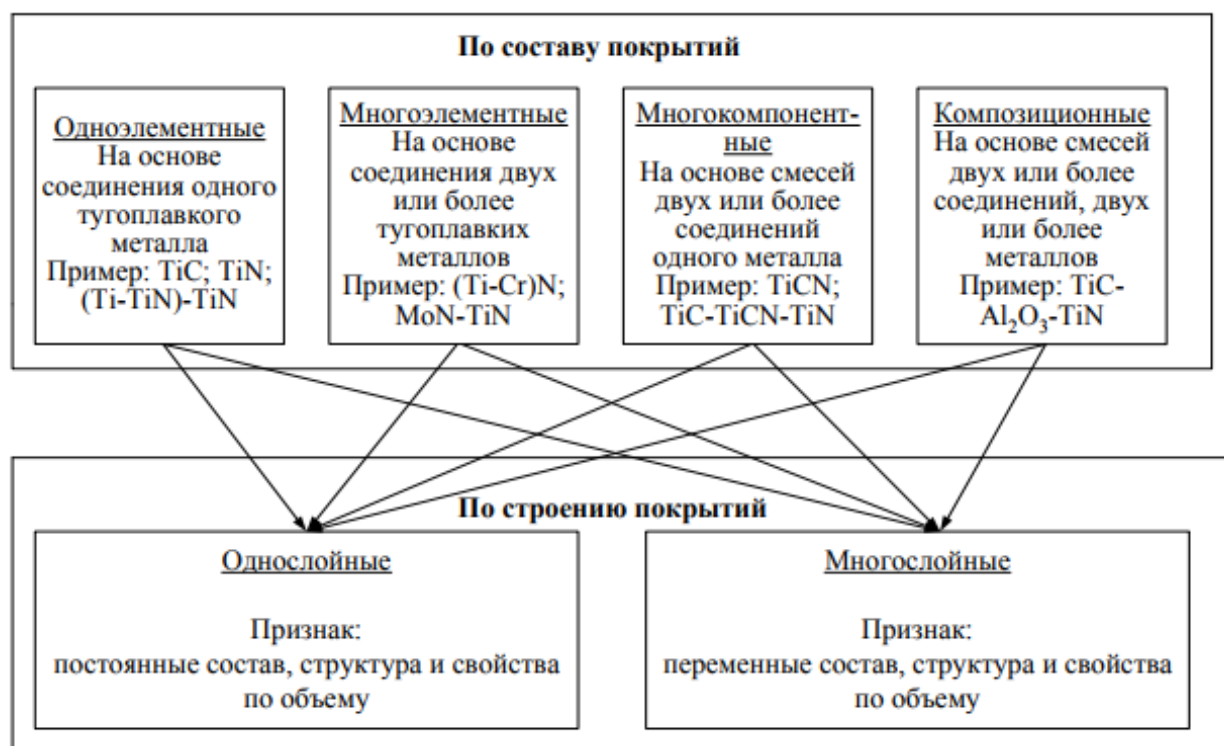


Рисунок 1.5. Классификация износостойких покрытий [39]

В настоящее время разрабатываются новые виды износостойких покрытий на основе композиционных и многослойных строений. По данному принципу покрытие состоит из нескольких промежуточных слоев, каждый из которых имеет функциональное назначение [39].

Анализ работ, приведенных в данном разделе, показал, что создание покрытий композиционной структурой, которые состоят из отдельных слоев различного функционального назначения, позволит повысить эксплуатационные свойства режущего инструмента.

1.3 Анализ способов получения покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, карбидов, оксидов системы Ti-Al

Исследование и разработка интерметаллидных материалов, высокотемпературных, наноструктурированных покрытия входят в перечень приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий, утверждённый указом Президента РФ (№ 899 7 июля 2011 г.). В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых материалов и покрытий, которые позволят улучшить физико-механические свойства инструмента и повысить его стойкость. Покрытия на основе многослойных композиций системы Ti/Al представляют большой практический интерес благодаря высоким значениям прочностных свойств. За последние 20 лет опубликовано большое количество научных трудов, посвященных разработке способов получения покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al и изучению механизмов формирования интерметаллидов системы Ti-Al [66], для контроля состава и свойств интерметаллидных покрытий. Также система Ti-Al интересна тем, что она образует большое количество различных интерметаллитических соединений, которые в свою очередь обладают уникальными физико-механическими свойствами. Соединение Ti-Al с различными реакционными газами дает возможность синтезировать покрытия, состоящие из керамических соединений (которые будут служить в качестве термобарьерных слоев), max-фаз (твердые износостойкие фазы) и т. д. В работе [13] был разработан способ получения покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al необходимого фазового состава (Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$) непосредственно на поверхности инструмента из плазмы вакуумно-дугового разряда при температуре 400 °С, отличающийся возможностью регулирования фазовым составом покрытия в процессе осаждения. Были проведены производственные испытания матриц холодновысадочного автомата и долбежного инструмента с разработанным покрытием, которые показали увеличение стойкости инструмента в 6–7 раз [13]. Большое количество работ посвящено исследованию системам Ti-Al-N, Ti-Al-C, чуть меньше работ посвящены системе Ti-Al-O. Однако в большинстве этих работ исследуются покрытия, формируемые из составных катодов, которые не позволяют в широком диапазоне изменять процентное соотношение содержания металлов.

Свойства и способы получения покрытий системы Ti-Al-N

Упрочняющие покрытия системы Ti-Al-N были разработаны в середине 80-х годов прошлого столетия в качестве замены TiN покрытиям. К основным преимуществам Ti-Al-N покрытий относятся: лучшая по сравнению с TiN стойкость к окислению, повышенная твердость, износостойкость, стабильность механических свойств при функционировании в условиях повышенных температур. Основные области применения Ti-Al-N покрытий – это износостойкие защитные покрытия на режущем инструменте для высокоскоростного и сухого резания, диффузионные барьерные покрытия для микроэлектроники, покрытия на зубных имплантатах [39].

На рис. 1.6, 1.7 представлена диаграмма состояния Ti-Al-N. При 1000 °С существуют две тройные фазы – Ti_3AlN и Ti_2AlN . Ti_3AlN имеет кубическую структуру с параметром решётки $a = 0,4112$ нм. Она сосуществует с фазами TiN_{1-x} , Ti_3Al и Ti_3AlN . Установлено её сосуществование с фазами Ti_3AlN , TiN_{1-x} , AlN , $TiAl$ при 1000 °С. Фаза α -Ti существует при содержании азота вплоть до 30 % [93].

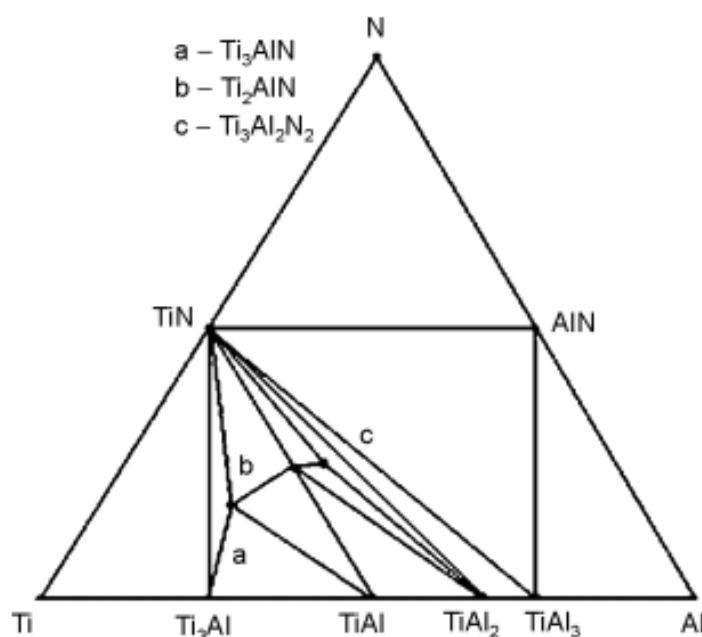


Рисунок 1.6. Теоретически рассчитанная тройная диаграмма состояния Ti-Al-N в температурном диапазоне 450–550 °С [69]

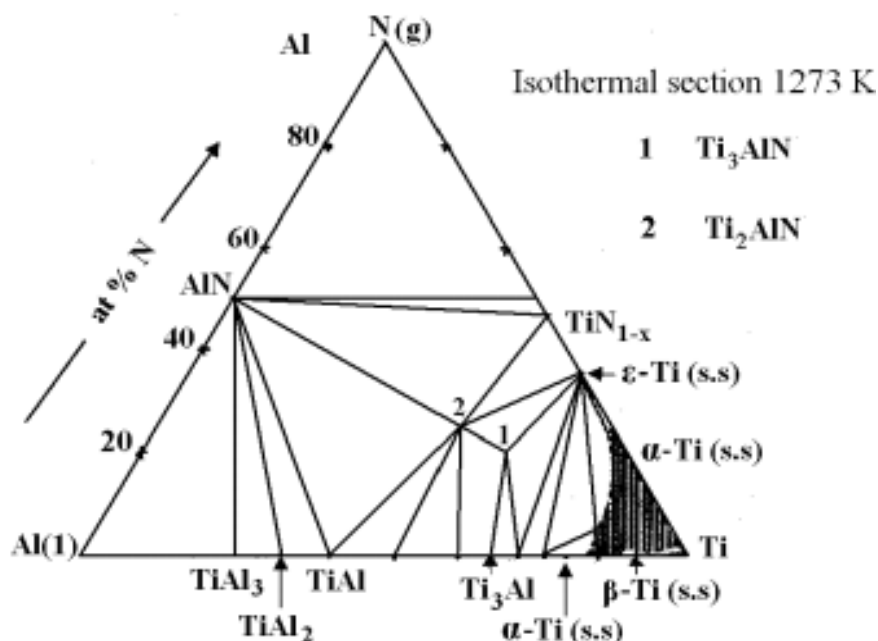


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния Ti-Al-N для температуры 1000 °C [93]

В работах [107, 78, 84] исследовалась зависимость твердости и модуля Юнга от содержания Al. На рис. 1.8 показано, что твердость и модуль Юнга (Ti, Al) N покрытий возрастает с увеличением содержания Al в пленке и достиг максимального значения при концентрации Al 50 %. Твердость и модуль Юнга (или объемный модуль) значительно уменьшились, когда значение Al превысило 50 %, из-за образования гексагональной фазы вюрцита.

В работах [80, 81, 94, 91, 103] описывается, что (Ti, Al) N имеет более высокую стойкость к окислению по сравнению с TiN. TiN окисляется при температурах выше 600 °C, тогда как (Ti, Al) N не окисляется до температуры 800 °C. Образование плотного верхнего слоя Al_2O_3 увеличивает сопротивление окислению пленки (Ti, Al) N. Соответственно, диффузионный износ (один из основных механизмов износа режущих инструментов) уменьшается. На рис. 1.9 показано, что (Ti, Al) N-пленка начинает окисляться при температуре выше 700 °C, когда окисление TiN начинается при гораздо более низкой температуре – 550 °C. Начало окисления пленки (Ti, Al) N зависит от содержания Al. Сопротивление окислению (Ti, Al) N может быть значительно улучшено за счет увеличения содержания Al в пленке. Покрытие (Ti, Al) N, содержащее 60 и 70 % Al, обладают

стойкостью к окислению на воздухе до 950 °С. Повышенную устойчивость к окислению можно объяснить присутствием AlN в пленках при высоких уровнях Al. Отличную стойкость к окислению можно объяснить образованием аморфной пленки Al₂O₃.

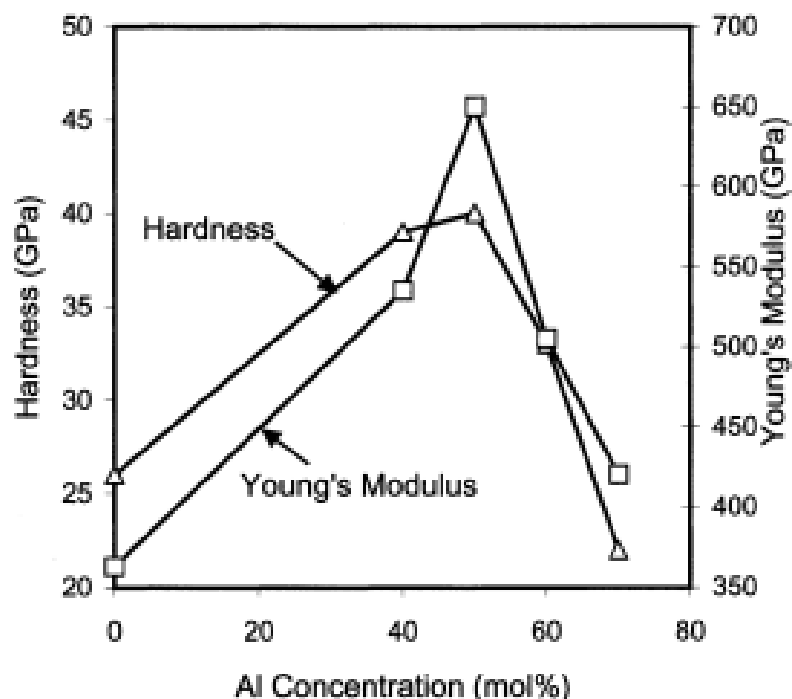


Рисунок 1.8. Зависимость твердости и модуля Юнга от содержания алюминия [107]

В [91, 77] покрытие (Ti, Al)N наносили на кремний магнетронным методом. Содержание алюминия изменялось от 25 до 67 %. При 700 °С (и ниже) поверхностный слой состоит из однородной смеси окислов Al₂O₃ + TiO₂, выше 800 °С за счет усиления диффузии атомов алюминия к поверхности образуется двухслойная структура Al₂O₃/TiO₂, при этом верхний слой Al₂O₃ защищает нитрид от дальнейшего окисления.

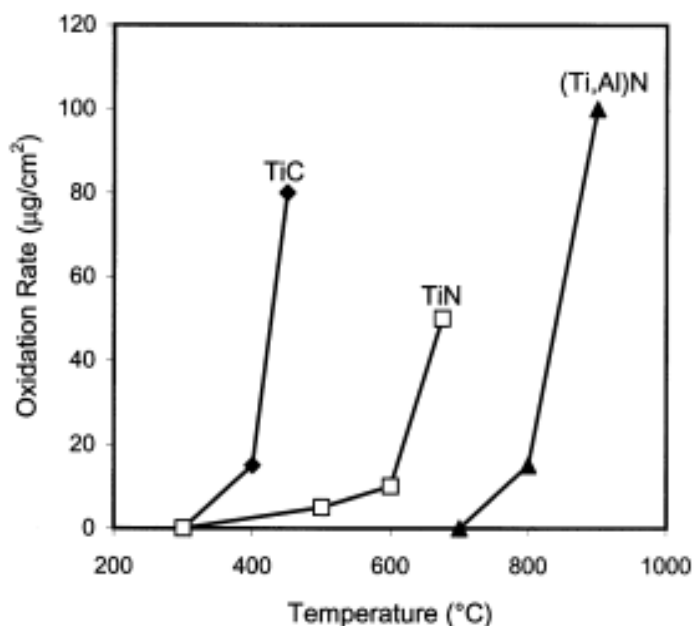


Рисунок 1.9. Скорость окисления покрытий при ступенчатом нагреве [81]

В работах [8, 65] исследована возможность осаждения TiAlN покрытий путём одновременной конденсации потоков титановой и алюминиевой плазм от двух вакуумно-дуговых источников с применением T-образного двухканального фильтра. Показано, что регулировка содержания Ti и Al в покрытии традиционным способом изменения соотношения разрядных токов генераторов плазмы в каждом из каналов фильтра возможна в сравнительно узких пределах концентрации алюминия: примерно от 30 до 50 %. Таким образом, при смешении потоков титановой и алюминиевой плазмы в атмосфере реакционного газа азота с использованием двухкатодной вакуумно-дуговой системы с T-образным магнитным фильтром получены твёрдые Ti-Al-N-покрытия. Авторами установлено, что в покрытиях с содержанием алюминия до 47 ат. % формируется твёрдый раствор алюминия в кубической решётке TiN (структурный тип NaCl), а увеличение содержания алюминия в покрытии до 71 ат. % приводит к формированию нитрида на базе гексагонального AlN (структурный тип – вюрцит), что вызывает снижение твёрдости.

В работе [52] исследовались покрытия TiAlN, полученные магнетронным распылением из сплавной мишени Ti-Al. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал, что покрытие состоит из фаз TiAlN, TiN, AlN и

незначительного количества интерметаллидов системы Ti-Al. Однако в данной работе не раскрыт механизм формирования интерметаллидов системы Ti-Al, не изучено влияние процентного содержания интерметаллидов определенных фаз на эксплуатационные свойства покрытия и не указано, какие фазы образуются в зависимости от режимов нанесения покрытия.

Покрытия TiAlN способны сохранять высокие эксплуатационные свойства длительное время, а также работать при высоких температурах [4, 9, 33, 93, 103]. Анализ работ, посвященных исследованию структуры и свойств функциональных покрытий [8, 34, 58, 65, 93, 96, 102, 105], показал, что покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al обладают высокими эксплуатационными свойствами. Очевидно, что разработка новых многослойно-композиционных покрытий на основе Ti-Al-N является перспективным направлением.

Свойства и способы получения покрытий системы Ti-Al-C

MAX-фазами называют химические соединения с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент подгруппы «А» таблицы Менделеева, X – углерод или азот [97].

На рис. 1.10 показана диаграмма состояния Ti-Al-C при 1300 °С. В работе [108] был разработан способ изготовления Ti_3AlC_2 с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние исходного соотношения материалов на сгорание и фазовые образования в конечных продуктах. Результаты показали, что для синтеза обычно предпочтительным является получение смеси карбида титана и алюминия. Однако желаемый продукт – Ti_3AlC_2 – получают путем регулирования исходного соотношения элементарных порошков или добавления TiC в качестве добавок. Механизм формирования тройных фаз, Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC состоит в том, что ранее образовавшиеся кристаллиты TiC растворяются в Ti-Al, а затем тройные фазы осаждаются из жидкой фазы и превращаются в слоистую морфологию.

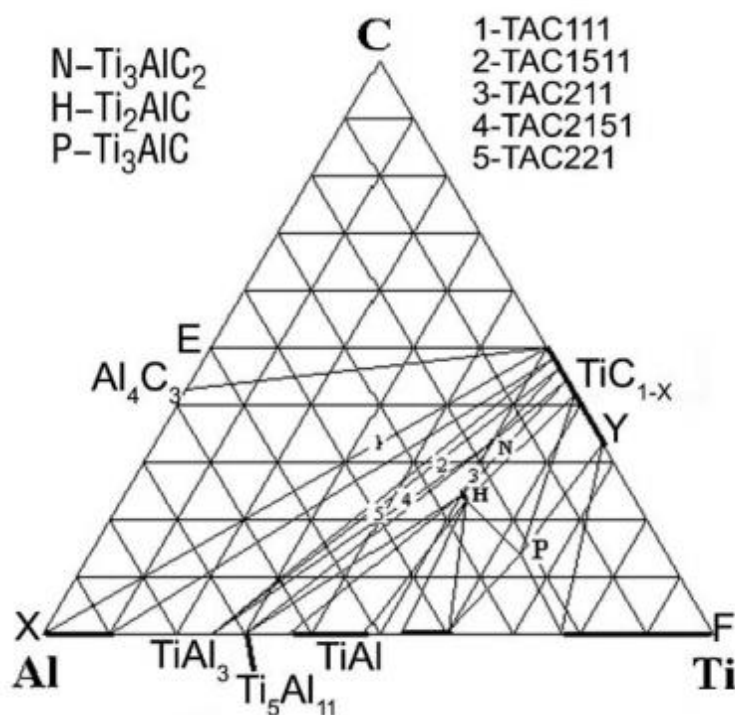


Рисунок 1.10. Диаграмма состояния Ti-Al-C при 1300 °С [108]

В работе [61] описывается образование МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в ходе СВС. На первом этапе титан реагирует с сажей и алюминием, образуя фазу TiC и жидкую фазу Ti-Al. Температура протекания реакции 1700–2000 °С. При охлаждении TiC растворяется в жидкой фазе Ti-Al с образованием Ti_3AlC_2 . Наилучшие температурные условия, при которых образуется МАХ-фаза, составляют 1350–1500 °С. При последующем охлаждении материала оставшиеся TiC полностью не успевают раствориться в Ti-Al и образуются фазы Ti_2AlC и TiC.

В работе [44] исследованы образцы МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , содержащие включения TiC, полученные при свободном спекании в атмосфере аргона в течение 1 ч при температуре 1200 °С и при давлении выше 2 ГПа. Однако содержание МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в образце уменьшилось в результате ее превращения в карбид титана. Были измерены нанотвердость и модуль Юнга Ti_3AlC_2 при нагрузке 242 мН, которые равны $2,0 \pm 0,4$ и $13,7 \pm 21$ ГПа соответственно. По мере увеличения доли карбида титана в составе материала нанотвердость и модуль Юнга увеличивались. Образцы с большим (70 %) содержанием МАХ-фазы Ti_3AlC_2 обладают высокой трещиностойкостью.

В работе [19] исследовано влияние технологических режимов СВС на протекание процессов фазо- и структурообразования материала системы Ti–Al–C. Определено, что основа синтезированного материала представляет собой МАХ-фазу, соответствующую составу Ti_2AlC , а включения представляют собой карбид титана с разными процентными соотношениями. Установлено, что размеры частиц зависят от условий получения материала.

В работе [104] покрытие системы Ti–Al–C осаждалось с помощью магнетронного распыления тремя мишенями – Ti, Al, C – на подложку. Сначала осаждался карбид титана, далее работали все три магнетрона. Температура подложки составляла 800–900 °С. Покрытие состояло из фаз TiC, Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_4AlC_3 . Твердость покрытия 1,7–2,7 ГПа. Также в данной работе на подложку Al_2O_3 осаждалось покрытие такими же мишенями, только температура подложки составляла 300 °С. Единственными тройными фазами при данной температуре образовался Ti_3AlC ; оставшаяся часть покрытия состояла из твердых растворов (Ti, Al) C. Трудности с образованием МАХ-фаз при низких температурах подложки объяснялись требованием достаточной диффузии для разделения элементов, соответствующих относительно сложным кристаллическим структурам.

В работе [20] проведены эксперименты по получению соединений в системе Ti–Al–C при относительно малых давлениях (~10 МПа) в условиях свободного СВС-сжатия. В результате взаимодействия покрытия с подложкой образуется градиентная зона и происходит сцепление между стальной и керамической фазой. Толщина градиентной зоны составляет около 7 мкм. Наличие диффузионной зоны обеспечивает хорошую адгезию покрытия с подложкой. Определено, что с увеличением давления синтезированный материал испытывает большие напряжения и в результате улучшается его способность к течению и увеличивается степень деформации. Фазовые исследования показали, что образец состоит из фаз Ti_3AlC_2 и алюминида титана TiAl, фаза TiC содержится в незначительном количестве, а фаза Ti_2AlC не обнаружена. Микротвердость образца составляла 1,3 ГПа.

В работе [76] исследовали наноструктурированные твердые покрытия системы Ti–Al–C. На кремниевую подложку наносили покрытие с помощью реактивного импульсного несбалансированного магнетрона с постоянным током. На образцы были нанесены покрытия при различном соотношении ацетилена к аргону, различном процентном содержании алюминия и напряжениях смещения подложки. При различных содержаниях C покрытие состоит из Al с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой, TiC и Ti₃AlC. Следует отметить, что TiAlC существует в различных фазах, таких как Ti₃AlC₂, Ti₂AlC и Ti₃AlC. Однако фазы Ti₃AlC₂ и Ti₂AlC образуются только при более высокой температуре осаждения 800 °C [104], когда температура подложки низкая (300 °C), происходит образование фазы Ti₃AlC. Процент содержания фаз зависит от соотношения C₂H₂ в смеси с Ar. По мере увеличения содержания C размер кристаллитов фазы Ti₃AlC остается практически неизменным, но размер кристаллитов фазы TiC уменьшается с увеличением содержания C. Также увеличение содержания C образует слой с большим содержанием графита, который, как обсуждалось ранее, уменьшает твердость покрытия [109, 75]. Было также обнаружено, что полученные пленки при более высоком содержании C отслаиваются, что можно объяснить увеличением напряжения в покрытиях TiAlC. При постоянном содержании C₂H₂ и различном содержании Al покрытие состоит из TiC, которое исчезает при более высоком содержании Al, Ti₃AlC появляется при увеличении содержания Al. Интенсивность пика Ti₃AlC возрастает с увеличением содержания Al. ГЦК Al появляется при более высоком содержании Al. При уменьшении напряжения смещения интенсивность пика Ti₃AlC снижалась, а его полная ширина с половиной максимума возрастает с увеличением напряжения смещения. Из всех результатов выбрано оптимальное значение, полученное при 22 ат. % C, 17 ат. % Al, смещение подложки – 90 В и температура подложки 300 °C, H и E ~30 и ~288 ГПа для покрытия TiAlC.

В работах [59, 7] исследованы фазовые свойства катодов системы Ti–C–Al с различным содержанием алюминия (20, 25, 30), полученные методом СВС прессования. Фазовый анализ полученных катодов показал, что основной фазой

является МАХ-фаза состава Ti_3AlC_2 . В катоде составов $TiC_{0,5} - 20\% Al$ и $TiC_{0,5} - 25\% Al$, помимо МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , присутствует карбид титана TiC , а в катоде состава $TiC_{0,5} - 30\% Al$ – интерметаллид Al_3Ti . Содержание вторичных фаз не превышает 5 %, поэтому катод, полученный СВС способом, можно считать однофазным, состоящим из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Далее, используя полученные катоды, осаждали покрытие на образцы вакуумно-дуговым способом. Все множество видов покрытий, полученных из СВС-катодов, представляет собой однофазный кубический двухэлементный нитрид состава $(Ti, Al)N$, который является твердым раствором алюминия в нитриде титана с кубической структурой типа $NaCl$.

Механические свойства покрытий показали, что микротвердость составляет 26–28 ГПа, модуль упругости 270–330 ГПа.

В работе [31] описывается способ получения карбидов интерметаллидов системы $Ti-Al$ из плазмы вакуумно-дугового разряда. Однако не исследован фазовый состав и механические свойства полученных покрытий.

Свойства и способы получения покрытий системы $Ti-Al-O$

В работах [85, 92] исследованы реакции покрытий, состоящих из слоев титана и алюминия, при температуре 800–1100 °С. Экспериментальным путем построены фазовые диаграмма состояния (рис. 1.11).

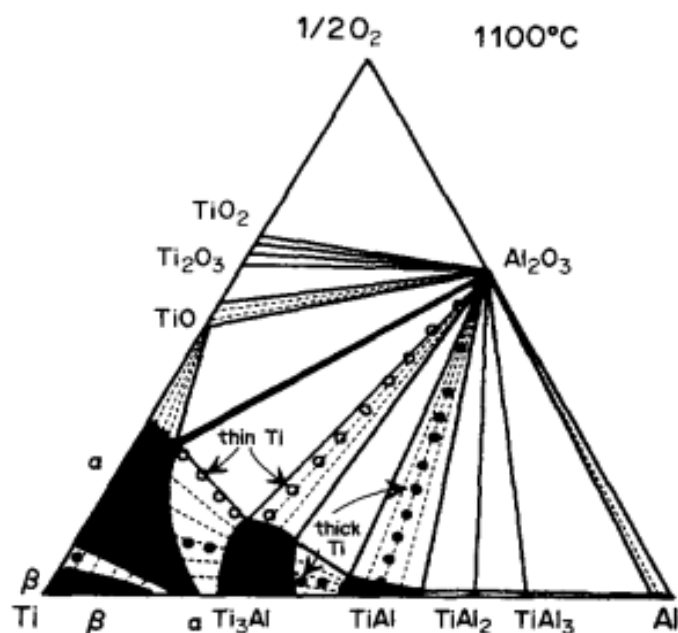


Рисунок 1.11. Диаграммы состояния Ti-Al-O при 1100 °С

В работах [86, 63, 72, 106] экспериментальным и теоретическим путем изучены системы Ti-Al-O. Получены зависимости соотношения концентраций металлов. При высокотемпературном окислении формируется несколько оксидных фаз Al_2O_3 , TiO, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , TiO_2 (рис. 1.12). Важную роль при составлении данной диаграммы имеет растворимость кислорода в различных фазах системы Ti-Al. Наибольшее количество растворенного кислорода в области α -Ti составляет примерно 14,5 вес. %, а в β -Ti – около 1,8 вес. %. При увеличении содержания кислорода выше верхнего предела растворимости в системе титан-кислород появляется фаза на основе TiO. Далее может образовываться фаза Ti_2O_3 темно-фиолетового цвета и, наконец, диоксид титана TiO_2 белого цвета. Также необходимо выделить возможность формирования тройных фаз $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, которые в литературе обозначаются как «Z» или «X» фазы и имеют составы Ti-(17,8–27,6)Al-(6,3–9,3)O(вес. %) [86, 63, 72, 106]. Из экспериментальных результатов видно, что при термическом окислении γ -TiAl (33–46 вес. % Al) на воздухе при $T > 973$ К на поверхности образуются оксиды Al_2O_3 и TiO, которые при дальнейшем окислении преобразуются в TiO_2 .

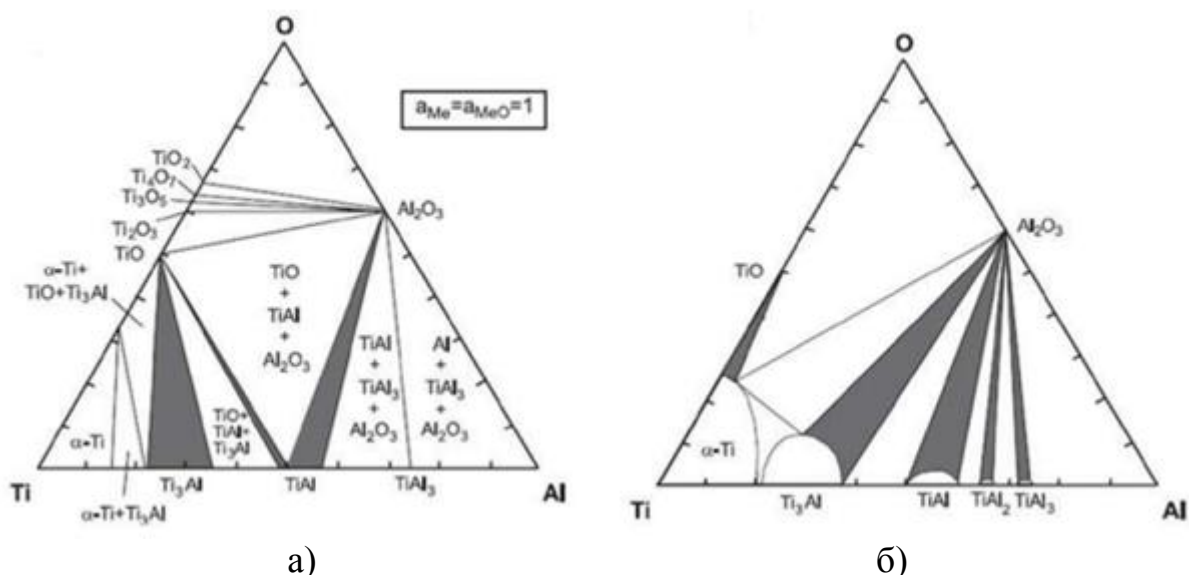


Рисунок 1.12. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) диаграммы фазового равновесия системы Ti-Al-O

В работе [64] исследовали раннюю стадию кристаллизации аморфного сплава Ti + 48 % Al при 800 °С. Химический анализ показал, что аморфная матрица α и ε -фазы имеет приблизительный начальный состав Ti + 48 % Al без значительного количества кислорода.

В работе [86] исследовалось, что добавление Al уменьшает глубину диффузионной зоны и увеличивает толщину оксида. Образовавшаяся при этом оксидная пленка имеет многослойную микроструктуру, которая состоит из смеси TiO_2 и Al_2O_3 с верхним слоем из TiO_2 . При большом содержании алюминия (например, γ -TiAl) толщина оксида уменьшается, при этом стойкость пленки к окислению увеличивается, благодаря образованию верхнего слоя из Al_2O_3 . На рис. 1.13 показана схема строения оксидной пленки на сплавах системы Ti-Al с различным процентным содержанием алюминия при высокотемпературном окислении в воздухе при температуре 800 °С.



Рисунок 1.13. Схема строения оксидной пленки

В работах [74, 82] рассматривается кинетика окисления интерметаллидного сплава и покрытия при температуре 800–900 °С. Покрытие наносилось магнетронным способом из интерметаллидной мишени. Описывается, что до температуры 700 °С значительного окисления покрытия не происходит, только при более высоких температурах. При высокотемпературном окислении на покрытии образуется соединение Al₂O₃+TiO₂ на внутреннем слое, а внешний слой состоит из TiO₂, которая имеет хорошую адгезию с покрытием, что в дальнейшем улучшает стойкость покрытия к окислению.

Изучен механизм окисления интерметаллидных сплавов Ti₃₆Al, Ti₃₅Al-_{0.1}C, Ti₃₅Al-_{1.4}V-_{0.1}C и Ti₃₅Al-₅Nb-_{0.1}C в воздухе и в кислороде. При температуре 700–1000 °С, как правило, при окислении, образуется оксидный слой, состоящий из двух слоев, наружного и внутреннего растущего слоя. Внешняя часть слоя состояла в основном из TiO₂, а входящая внутрь часть состоит из смеси TiO₂ и α-Al₂O₃. Барьерный слой Al₂O₃ на TiAl между внутренней и внешней частями слоя был виден до 300 часов. При определенных условиях барьер Al₂O₃ растворялся и повторно осаждался во внешнем слое TiO₂. Только сплав, содержащий Nb, образовал долговечный защитный слой Al₂O₃. Окисление в воздухе может также привести к образованию нитридов под оксидным слоем. Образование нитридов

может изменяться между образованием отдельных частиц нитрида и системы металлического Ti_2AlN , TiN . При определенных условиях образование нитридного слоя, по-видимому, способствует образованию Al_2O_3 на границе раздела, однако в целом нитрирование пагубно сказывается на том, что окисление в целом было более быстрым в воздухе, чем в кислороде [66, 101].

В работе [98] исследовано образование оксидных слоев, их диффузия и отслоение интерметаллида $Ti-50Al$ при температуре $900\text{ }^\circ C$. Самый внешний слой состоит из чистого TiO_2 , за которым следует полоса Al_2O_3 , а затем слоистая структура с обогащением Al_2O_3 в смеси $TiO_2-Al_2O_3$. В дальнейшем количество фаз Al_2O_3 доминирует и превышает количество TiO_2 . Последующее окисление приводит к обогащению кислородом слоя $TiO_2-Al_2O_3$, а это, в свою очередь, к отслаиванию слоя.

Другой механизм образования оксидных пленок получен при исследовании особенностей формирования оксидных пленок в результате длительного окисления на воздухе [106, 91, 79]. Первый образец подвергся термическому окислению $Ti-50\text{ ат. \% } Al$, которое проводилось при $T=1173\text{ K}$, $t=1130\text{ ч}$, а второй – $Ti-48\text{ ат. \% } Al$ при $T=977\text{ K}$, $t=7000\text{ ч}$ (рис. 1.14). При этих режимах было выявлено, что наиболее отдаленный от подложки слой представляет собой TiO_2 , после идет сплошной слой Al_2O_3 , ниже образуется слой смешанного $TiO_2+Al_2O_3$.

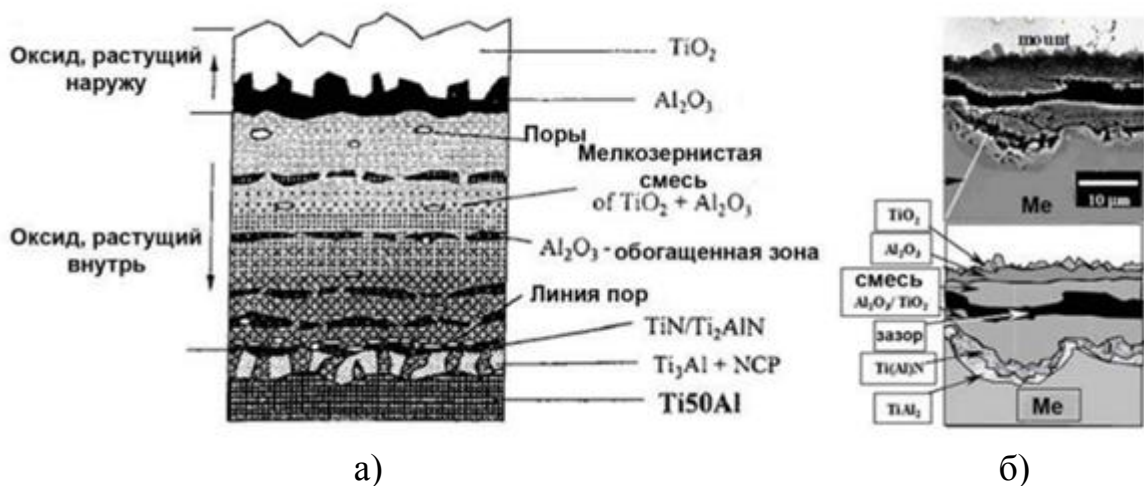


Рисунок 1.14. Схематическое изображение структуры слоев на $Ti \pm 50 Al$ (а) и $Ti-48\text{ ат. \% } Al$ (б) после окисления на воздухе при $900\text{ }^\circ C$ перед отслоением [82]

Из анализа технической литературы видно, что большое количество работ посвящено исследованию систем Ti-Al-N, Ti-Al-C, меньше работ посвящены системе Ti-Al-O. Однако в большинстве из этих работ исследуются покрытия, формируемые из составных катодов, которые не позволяют в широком диапазоне изменять соотношения процентного содержания металлов. В связи с этим исследования, направленные на выявление закономерностей формирования мультислойных наноструктурированных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al синтезированных в среде реакционных газов O, C, N, изменения состава, структуры, качества покрытия в зависимости от параметров технологического процесса, остаются актуальными.

1.4 Анализ факторов, влияющие на стойкость фрезерных инструментов

В процессе обработки высокопрочных и труднообрабатываемых материалов режущая кромка инструмента подвергается высоким контактными и тепловым нагрузкам; из-за взаимодействия с обрабатываемым материалом протекают физико-химические процессы, уменьшающие стойкость инструмента. Для обработки данных материалов инструментальный материал (ИМ) должен обладать высокой твердостью, теплостойкостью, прочностью, ударной вязкостью и трещиностойкостью. Данными свойствами обладают инструментальные материалы: твердые сплавы, режущая керамика и сверхтвердые материалы [30]. Наиболее распространенными ИМ для обработки сложнорпрофильных труднообрабатываемых деталей ГТД являются твердые сплавы [21, 10, 62].

Стойкость инструмента – важнейший фактор, влияющий на стабильность технологического процесса, производительность, а также на качество обрабатываемой детали. Стойкость инструмента характеризуется количеством изготовленных заготовок или изделий за время его эксплуатации до полного износа [42, 53, 34, 38, 46].

С появлением новых материалов и внедрением высокотехнологического производства повысились требования к стойкости режущих инструментов, а

также к качеству поверхностей обработанных деталей. Повышение работоспособности режущего инструмента способствует увеличению эффективности механической обработки.

Анализ данных производственного опыта позволяет заключить, что при обработке труднообрабатываемых материалов цельными твердосплавными концевыми фрезами подавляющую долю отказов составляет хрупкое разрушение ИМ [10, 12, 30]. На долю отказов, связанных с достижением рабочими поверхностями инструмента установленного значения износа, приходится не более 40 %. В таблице 1.3 приведены сведения о наиболее характерных повреждениях рабочих поверхностей твердосплавного инструмента, приводящих к его отказу.

Таблица 1.3. Основные причины отказов концевых фрез

Тип/причина	Последствия	Рекомендации
<p>Быстрый износ по задней поверхности</p>  <p>Слишком высокая скорость резания</p>	<p>Ухудшение качества обработанной поверхности, выход размера за поле допуска, сильный нагрев обрабатываемой детали вследствие высокого трения</p>	<p>Уменьшить скорость резания. Использовать инструмент с покрытием, выбрать более износостойкий инструментальный материал</p>
<p>Лункообразование</p>  <p>Вызывается усиленным диффузионным износом из-за высокой температуры на режущей кромке</p>	<p>Ослабление режущей кромки, ухудшение качества обработанной поверхности</p>	<p>Выбрать инструмент с положительной геометрией. Уменьшить скорость резания и затем подачу. Использовать инструмент с покрытием</p>

<p>Выкрашивание</p>  <p>Из-за непрочной геометрии инструмента или образования нароста на режущей кромке</p>	<p>Ухудшение качества обработанной поверхности, быстрый износ по задней поверхности</p>	<p>Использовать инструмент с более прочной и положительной геометрией. Увеличить скорость резания для устранения наростообразования. Снизить подачу на первом проходе. Увеличить жёсткость станка</p>
<p>Пластическая деформация</p>  <p>Высокие температура и контактное давление в зоне резания</p>	<p>Плохое стружкодробление, ухудшение качества обработанной поверхности, быстрый износ по задней поверхности.</p>	<p>Выбрать инструмент большего сечения. Уменьшить скорость резания и затем подачу</p>
<p>Поломка инструмента</p>  <p>Слишком высокая нагрузка</p>	<p>Поломка инструмента, поломка детали.</p>	<p>Снизить скорость. Уменьшить подачу станка или применить инструмент с более жесткой конструкцией</p>
<p>Термические микротрещины</p>  <p>Образуются при резком изменении температуры вследствие прерывистого резания или непостоянства подачи СОТС</p>	<p>Выкрашивание режущей кромки, ухудшение качества обработанной поверхности</p>	<p>Увеличить подвод смазочное охлаждающее технологическое средство (СОТС). Использовать более прочный ИМ</p>
<p>Трещины</p>  <p>Усталостное разрушение</p>	<p>Поломка инструмента</p>	<p>Снизить подачу, увеличить жесткость закрепления в патроне</p>

<p>Образование проточин</p>  <p>Абразивный износ и окисление</p>	<p>Ухудшение качества обработанной поверхности, поломка режущей кромки</p>	<p>Уменьшить скорость резания. Использовать инструмент с покрытием</p>
<p>Наростообразование</p>  <p>Отрицательная геометрия. Низкая скорость резания. Обработываемый материал со склонностью к налипанию (нержавеющая сталь или алюминий)</p>	<p>Обработываемый материал налипает на режущую кромку и остается на ней. Выкрашивание режущей кромки, ухудшение качества обработанной поверхности</p>	<p>Увеличить скорость резания. Выбрать инструмент с более положительной геометрией. Увеличить подачу СОТС в зону резания</p>

Нанесение многослойных композиционных покрытий может уменьшить следующие виды износа (таблица 1.4).

Таблица 1.4. Основные виды износа концевых фрез, которые можно устранить нанесением износостойких покрытий

Вид износа	Свойства покрытия для устранения износа
Износ по задней поверхности	Нанесение покрытия с высокой износостойкостью
Лункообразование	Нанесение термобарьерного и инертного к обрабатываемым материалам покрытия
Выкрашивание	Нанесение покрытия с низким коэффициентом трения
Термические микротрещины	Нанесение термобарьерного покрытия
Образование проточин	Нанесение покрытия с высокой твердостью и износостойкостью
Наростообразование	Нанесение инертного к обрабатываемым материалам покрытия

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 1

1. Анализ способов упрочнения инструментов показал, что для упрочнения металлорежущих инструментов используется большое количество методов. Основными методами нанесения покрытий являются химическое осаждение и физическое осаждение покрытий. Наиболее перспективным методом является технология осаждения из плазмы вакуумно-дугового разряда.
2. Анализ структуры и свойств покрытий, применяемых для упрочнения фрез, показал, что широко применяемыми и наиболее эффективным являются покрытия на основе TiAlN.
3. Анализ способов получения покрытий показал, что большое количество работ посвящено исследованию систем Ti-Al-N, Ti-Al-C, меньше работ посвящены исследованию системы Ti-Al-O. Однако в большинстве из этих работ исследуются покрытия, формируемые из составных катодов, которые не позволяют в широком диапазоне изменять соотношения процентного содержания металлов. В связи с этим исследования, направленные на выявление закономерностей формирования мультислойных наноструктурированных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов O, C, N, изменения состава, структуры, качества покрытия в зависимости от параметров технологического процесса, остаются актуальными.
4. По результатам литературного обзора установлено, что при обработке материалов газотурбинных двигателей возможны разнообразные причины выхода из строя режущего инструмента, для устранения которых упрочняющее покрытие должно обладать слоями различного функционального назначения. Отдельные слои должны обладать высокой износостойкостью, инертностью к обрабатываемому материалу, теплостойкостью и т. д.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объект исследований, механические свойства исследованных материалов

Объектом исследований является новый материал покрытий и вакуумные ионно-плазменные технологии нанесения композиционных покрытий.

В качестве материалов для исследования была выбрана инструментальная сталь Р6М5. Химический состав стали Р6М5 приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Химический состав стали Р6М5

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Co	Cu
0,82–0,9	0,2–0,5	0,2–0,5	до 0,6	до 0,025	до 0,03	3,8–4,4	4,8–5,3	5,5–6,5	1,7–2,1	до 0,5	до 0,25

Сталь Р6М5 (ГОСТ 19265-73) – инструментальная быстрорежущая сталь, применяется для изготовления различных видов металлорежущего инструмента при обработке углеродистых, легированных конструкционных сталей; целесообразно применение для изготовления резьбонарезного инструмента, инструмента, работающего в условиях больших ударных нагрузок, для молотовых штампов с массой падающих частей свыше 3 т, прессовых штампов и штампов машинной скоростной штамповки при горячем деформировании легких цветных сплавов, блоков матриц для вставок горизонтально-ковочных машин.

Для нанесения композиционного покрытия на основе интерметаллида, нитрида, оксида, карбида системы Ti-Al использовали образцы из твердого сплава ВК8. Химический состав ВК8 приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Химический состав ВК-8

W	С	Co	O	Fe
91,7	0,6–0,66	7,4–8	0,4	0,3

Твердый сплав ВК8 (ГОСТ 3882-74) применяется для: обработки материалов резанием – чернового точения при неравномерном сечении среза и прерывистом резании, строгании; чернового фрезерования, сверления, чернового рассверливания, чернового зенкерования серого чугуна, цветных металлов и их сплавов и неметаллических материалов; обработки нержавеющей высокопрочных и жаропрочных труднообрабатываемых сталей и сплавов, в том числе сплавов титана.

В качестве материалов покрытий для сравнительных испытаний были выбраны следующие системы покрытий: Ti-Al-N; Ti-Al-O; Ti-Al-C.

2.2 Методика подготовки образцов

Подготовка поверхности образцов перед напылением (после обработки шлифованием до Ra 0,04...0,63) производилось на двухдисковом шлифовально-полировальном станке P25FRS TopTechMachines (рис. 2.1).



Рисунок 2.1. Двухдисковые шлифовально-полировальные станки P25FRS TopTechMachines

2.3 Описание модернизированной установки ННВ-6,6-И1 для плазменно-ассистированного нанесения покрытий

Плазменно-ассистированное нанесение покрытий проводилось на модернизированной установке ННВ-6,6-И1 (рис. 2).

Модернизированная установка ННВ-6,6-И1 позволяет проводить очистку, активацию и нагрев поверхностей обрабатываемых деталей ионами рабочего газа, генерируемого сильноточным плазменным источником с накаливаемым катодом.



Рисунок 2.2. Модернизированная установка ННВ-6,6-И1

Модернизация серийной установки ННВ-6,6-И1 заключается в следующем:

- в разработке, изготовлении и установке системы подачи газов для удобной и быстрой смены рабочих газов;
- в установке и подключении специального источника постоянного тока, позволяющего подавать на обрабатываемую деталь напряжение до 200 В, с силой тока до 40 А;
- в установке плазменного источника «ПИНК»;
- в установке плазменного источника «ПИПК»;

- в изготовлении и установке специального источника переменного тока, позволяющего подавать на нить накала источника «ПИНК» напряжением до 14 В, с силой тока до 150 А.

Плазменный источник «ПИНК» предназначен для очистки и активации поверхности обрабатываемых деталей перед нанесением покрытий ионно-плазменным методом. «ПИНК» используется также для дополнительной ионизации рабочего газа (N_2 , Ar) в процессе осаждения покрытий и ассистирования процесса осаждения. Применение «ПИНК» позволяет улучшить адгезионную прочность покрытия и получить качественное покрытие из интерметаллидов системы Ti-Al на изделиях из металлов.

Плазменный источник с полым катодом «ПИПК» используется также для дополнительной ионизации рабочего газа (O_2 , C_2H_2) в процессе осаждения покрытий и ассистирования процесса осаждения. Применение «ПИПК» позволяет улучшить адгезионную прочность покрытия и получить качественное покрытие. Дуговой разряд с холодным полым катодом, в котором катодное пятно функционирует на внутренней поверхности полого катода [13], позволяет при сохранении всех достоинств дуги значительно уменьшить или исключить проникновение материала катода в анодную область разряда – рабочую камеру, и обеспечивает длительное горение разряда в химически активных газах.

В качестве катодов в электродуговых испарителях использовали технический титан марки ВТ1-00 и АД000.

В качестве реакционных газов использовали аргон высшего сорта ГОСТ-10157-16, азот особой чистоты ГОСТ 9293-74, технический кислород первого сорта ГОСТ 5583-78, технический ацетилен, марка Б ГОСТ 5457-7.

Для применения в процессе обработки газов установка оборудована системой газообеспечения. Система включает в себя регулятор расхода газа РРГ-12 (РРГ) с максимальной пропускной способностью 9 л/ч.

Снятие температурных зависимостей осуществляется с помощью «хромель-капельной» термопары.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси при различных скоростях ($\omega=1\text{...}14$ об/мин) представлена на рис. 2.3. Один образец закреплялся в центре рабочего стола, и три образца крепились на различных радиусах от оси рабочего стола.

За один цикл обработки в вакуумной камере устанавливались 4 образца на различных расстояниях от центра стола (мм): 0; 80; 150; 220. С одним реакционным газом проводили 4 эксперимента, в ходе которых изменяли угловую скорость вращения стола А) 1 об/мин; Б) 3 об/мин; В) 7 об/мин; Г) 14 об/мин. При этом время обработки для всех экспериментов составляло 60 мин..

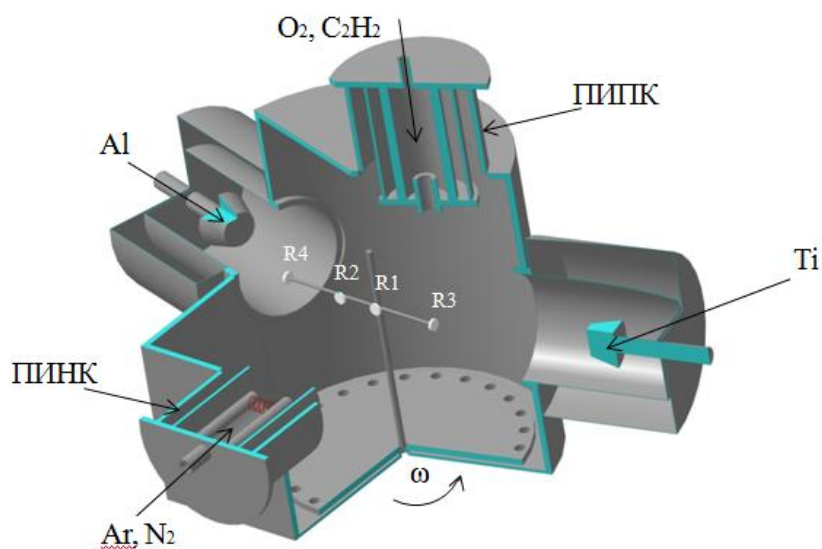


Рисунок 2.3. Установка ННВ-6,6-И1. Схема проведения эксперимента при последовательном осаждении покрытия с вращением рабочего стола вокруг оси

В процессе осаждения покрытий за один оборот образец проходит один раз зону распыления электродуговым испарителем с Ti катодом и один раз с Al катодом, при этом за один оборот на поверхности формируется два слоя. Умножая время обработки на количество оборотов и на количество слоя наносимого за один оборот получаем примерное количество слоев в покрытии. Таким образом получается, что для эксперимента формируется А)~120 слоев; Б)~360 слоев; В)~840 слоев; Г)~1680 слоев.

2.4 Методика измерения толщины покрытия

Толщина наносимых покрытий определялась по результатам измерения диаметра лунки. Лунка получена с помощью прибора CSM Calotest.

Исследование параметров цилиндрического шлифа и расчёт толщины покрытия производились на приборе CSM Scratchtest. CSM CALOTEST позволяет измерять толщину покрытия от 0,1 до 50 мкм. Точность измерения параметров лунки составляет 1–5 %. На рис. 2.4 представлена схема и процесс изготовления лунки.

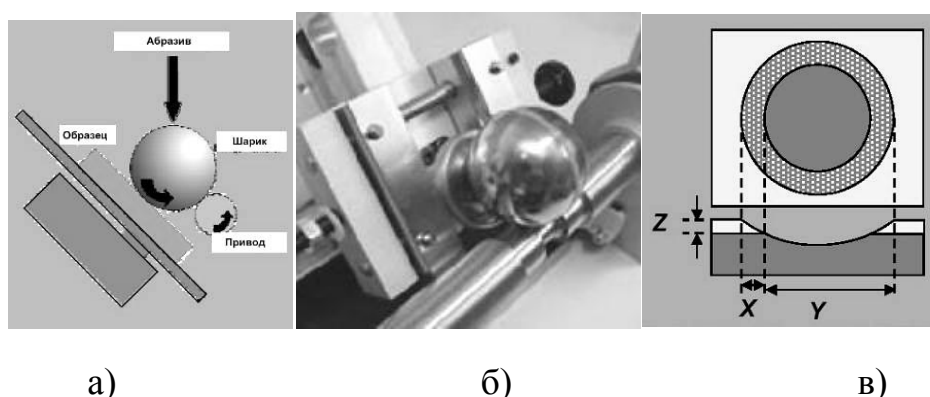


Рисунок 2.4. а) схема изготовления шлифа; а) процесс изготовления шлифа; в) схема измерения толщины покрытия на сферическом шлифе

2.5 Методика измерения микротвердости

Определение микротвердости покрытий проводилось по методу Виккерса. При измерении алмазный наконечник в виде правильной четырехгранной пирамиды вдавливается в исследуемый участок покрытия под действием нагрузки P 0,05Н, приложенной в течении 10 с. После снятия нагрузки измеряются диагонали d квадратного отпечатка, оставшегося на поверхности покрытия. Величина микротвердости HV определяется как отношение нагрузки P к условной площади боковой поверхности полученного отпечатка по формуле (2.1):

$$HV = \frac{2 \cdot P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}, \quad (2.1)$$

где P – нагрузка, Н; $\alpha=136^\circ$ – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине; d – среднее арифметическое длин диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Исследования проводились при нагрузке 0,49 Н (50 г). Минимальное расстояние от центра отпечатка до края образца или края соседнего отпечатка составляло не менее 2 диагоналей отпечатка. Наносили по 10 отпечатков.

Измерение проводились на микротвердомере EMCO–Test DuraScan 50.

2.6 Методика определения износостойкости поверхности

Определение износостойкости образцов проводилось на установке Nanovea tribometer (рис. 2.6) с использованием стандартной методики «шар по диску» (рис. 2.7, а) (международный стандарт ASTM G 133 – 95; Standard Test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear).



Рисунок 2.6. Общий вид установки Nanovea tribometer

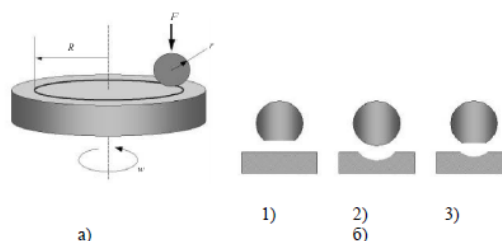


Рисунок 2.7. а) схема проведения эксперимента по определению износостойкости на установке Nanovea tribometer; б) возможные варианты износа в системе «шар–диск»

Согласно стандартной методике «шар по диску» (рис. 2.7) (международный стандарт ASTM G 133-95; Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear) с помощью программного обеспечения определяют количественный износ, используя для расчетов изменения линейных размеров обоих образцов (шар и диск) до и после теста. На рис. 2.7, а показаны параметры, необходимые для определения износа: где F – сила (нагрузка), действующая на шар; r – радиус шара; R – радиус дорожки; ω – скорость вращения диска.

На рис. 2.7, б также показаны три возможных варианта износа системы «шар–диск»: 1) износ только шара; 2) износ только диска; 3) износ и шара, и диска. В установке для проведения испытаний на износостойкость шарик радиусом 3 мм был прижат к поверхности образцов с усилием 4 Н, скорость вращения образца 120 об/мин. За время испытаний контртело прошло путь 11310 мм со скоростью 188,5 мм/мин. Износостойкость оценивалась по убыли массы (объема) образцов за время испытаний.

2.7 Метод рентгеноструктурного анализа

Используемый в настоящей работе метод рентгеноструктурных исследований позволил определить качественный фазовый состав исследуемого материала. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре *Rigaku Ultima IV* с фокусировкой гониометра по Бреггу–Брентано с неподвижной рентгеновской трубкой, вращающимся образцом и счетчиком. Прецизионные дифрактометрические съемки проводили с шагом движения счетчика в 0,02 градуса для областей интенсивной рентгеновской дифракции и 0,1 градуса для областей фона. Время накопления импульсов в одной точке составляло соответственно 10 и 5 с.

2.8 Методика измерения механических свойств защитных покрытий на установке «CSM SCRATCH TEST»

Экспериментальное исследование динамики микро- и наноструктур в объеме материала образца или в защитном покрытии на его поверхности в настоящее время осуществляется прямым методом «*in situ*» (т.е. непосредственным изучением свойств структуры материала «на месте») [40]. Изучение нано- и субмикро-контактного взаимодействия материала поверхности особенно важно для выявления абразивного и эрозионного износа, контактного взаимодействия со средами. Во всех этих процессах реализуются кратковременные интенсивные микроконтактные взаимодействия, для моделирования которых широко используется динамическое индентирование, или склерометрия – царапанье, в английской нотации Scratch Test (рис. 2.11).



Рисунок 2.11. Внешний вид установки «CSM Scratch Test»

Свойства поверхности методом склерометрии исследуют следующим образом. Индентор Роквелла, в качестве которого используется алмазный наконечник с радиусом при вершине 200 мкм и углом 120°, подводится к поверхности образца с покрытием. Затем перемещают индентор вдоль поверхности на определенное расстояние и одновременно прикладывают нагрузку, которое плавно увеличивают в пределах от 0,3 до 30 Н. В ходе манипуляций на поверхности образца образуется канавка (царапина) переменной глубины (рис. 2.12).

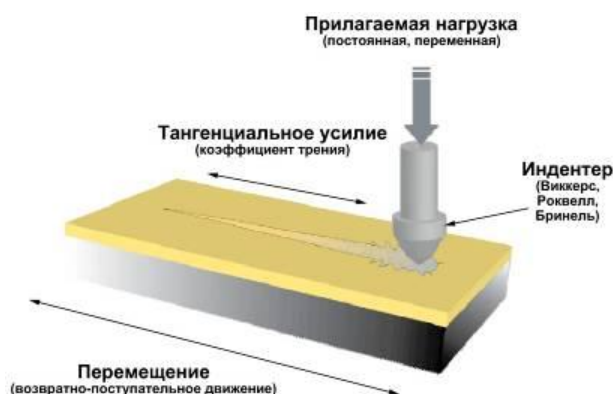


Рисунок 2.12. Схема проведения исследования покрытия

Напряжения, действующие на инденторе при царапании в момент разрушения (σ_{ind} , МПа), рассчитывали по формуле (2.2):

$$\sigma_{ind} = \frac{L_c}{\pi \times Pd} \times 2R_{ind} - Pd, \quad (2.2)$$

где R_{ind} – радиус индентора (200 мкм); Pd – глубина проникновения индентора.

Коэффициент упругого восстановления материала покрытия (K , %) рассчитывали по формуле (2.3):

$$K = (Pd - Rd) / Pd, \% \quad (2.3)$$

Величина максимального напряжения на инденторе характеризует прочность покрытия при его упругопластическом деформировании, способность сопротивляться разрушению под действием внешней нормальной нагрузки.

2.9 Методика измерения химического состава покрытий методом электронной микроскопии

С помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV исследовали наклонные шлифы образцов. Ускоряющее напряжение регулировалось в пределах от 1 до 30-50 кВ.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Приведены и обоснованы основные характеристики исследуемых материалов и покрытий.
2. Приведены и обоснованы методы исследования покрытий TiAl осаждением из плазмы вакуумно-дугового разряда.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА.

3.1 Исследования физических и химических процессов осаждения композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда

Покрытия наносили при одновременном распылении двух однокомпонентных катодов из Al и Ti и вращении стола вокруг своей оси (рис. 3.1). В процессе осаждения покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al при вращении рабочего стола обрабатываемые образцы проходили четыре области: 1 – область, в которой на образец падал только поток ионов Al; 2 – область (переходная), в которой на образец падали потоки и Al, и Ti; 3 – область, в которую поступал только поток ионов Ti; 4 – область, в которой обрабатываемая поверхность образца находилась в теневой зоне и осаждение покрытия не происходило.

При вращении рабочего стола со скоростью 1 об./мин на поверхности образцов формируется многослойное покрытие с чередующимися слоями Ti и Al, количество слоев – около 120. С увеличением скорости вращения стола толщина промежуточных слоев уменьшается, а количество возрастает. Так, при скорости 3 об./мин количество слоев – 360, при 7 об./мин – 840, а при 14 об./мин – 1680.

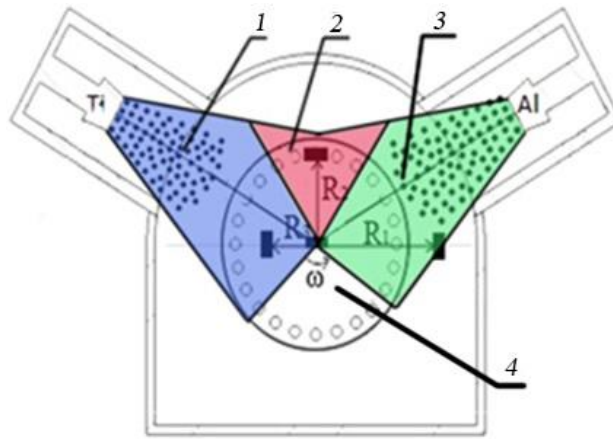


Рисунок 3.1. Установка ННВ-6,6-И1. Схема проведения эксперимента при последовательном осаждении покрытия с вращением рабочего стола вокруг оси

В первой области на поверхность образца поступает только поток алюминия. Изучим процесс осаждения алюминия на титановый подслоя. Алюминиевый слой на поверхности титана начинает расти островками [24]. При температуре обработки 400 °С островки находятся в переохлажденном состоянии и происходит взаимодействие жидкой фазы алюминия с твердым подслоем титана. Процесс взаимодействия жидкой фазы алюминия с твердым титаном очень хорошо изучен в работах [25, 26] и состоит из следующих стадий (рис. 3.2).

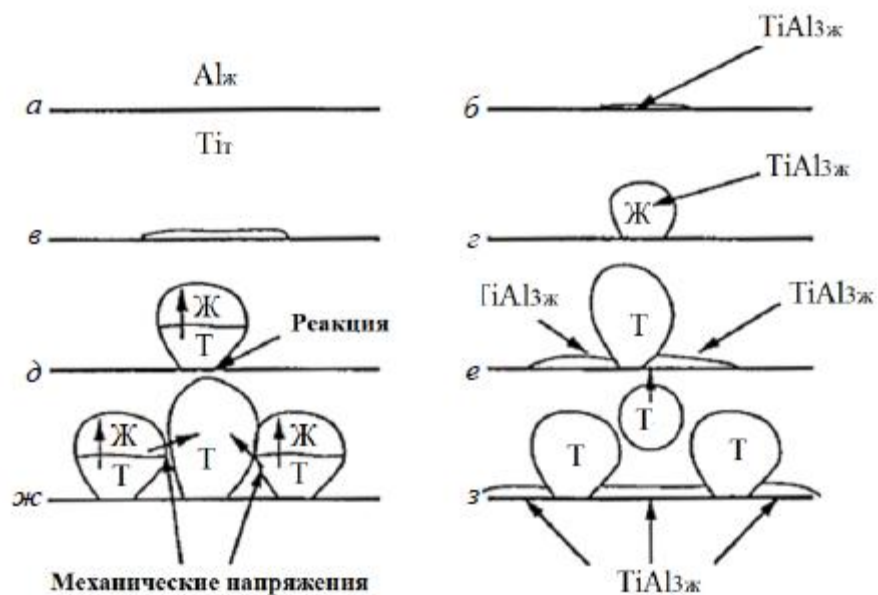


Рисунок 3.2. Формирование глобидов на поверхности раздела твердый (Т) Ti – жидкий (Ж) Al; а–в) образование зародыша и превращение в тонкий слой

интерметаллида; г) сфероидизация под действием поверхностного натяжения; д) отверждение и торможение реакции; е, ж) формирование, сфероидизация смежных глобoidов $TiAl_3$ на вновь образовавшейся реакционной поверхности; з) отрыв глобoidа

Реакция начинается на поверхности раздела Al–Ti, как показано на рис. 3.2. В этом случае поверхностное межфазное натяжение доминирует и продукты реакции формируются в виде сфер. Уменьшение площади контактной поверхности Ti–Al приводит к торможению реакции и затвердеванию глобoidов. Во время отверждения сферы новые интерметаллические зародыши возникают и растут вдоль поверхности раздела Ti–Al. Смежные глобoidы ограничены в объеме, и при затвердевании возникают силы, выталкивающие первый глобoid в жидкость и обнажающие новую межфазную область.

Во второй области, когда на поверхность образца поступают ионы обоих металлов, соотношение потоков изменяется от 100 % алюминия до 100 % титана. И в этой области могут формироваться практически все интерметаллитические соединения титана и алюминия. Процессы, происходящие во второй области, схематически представлены на (рис. 3.3.)

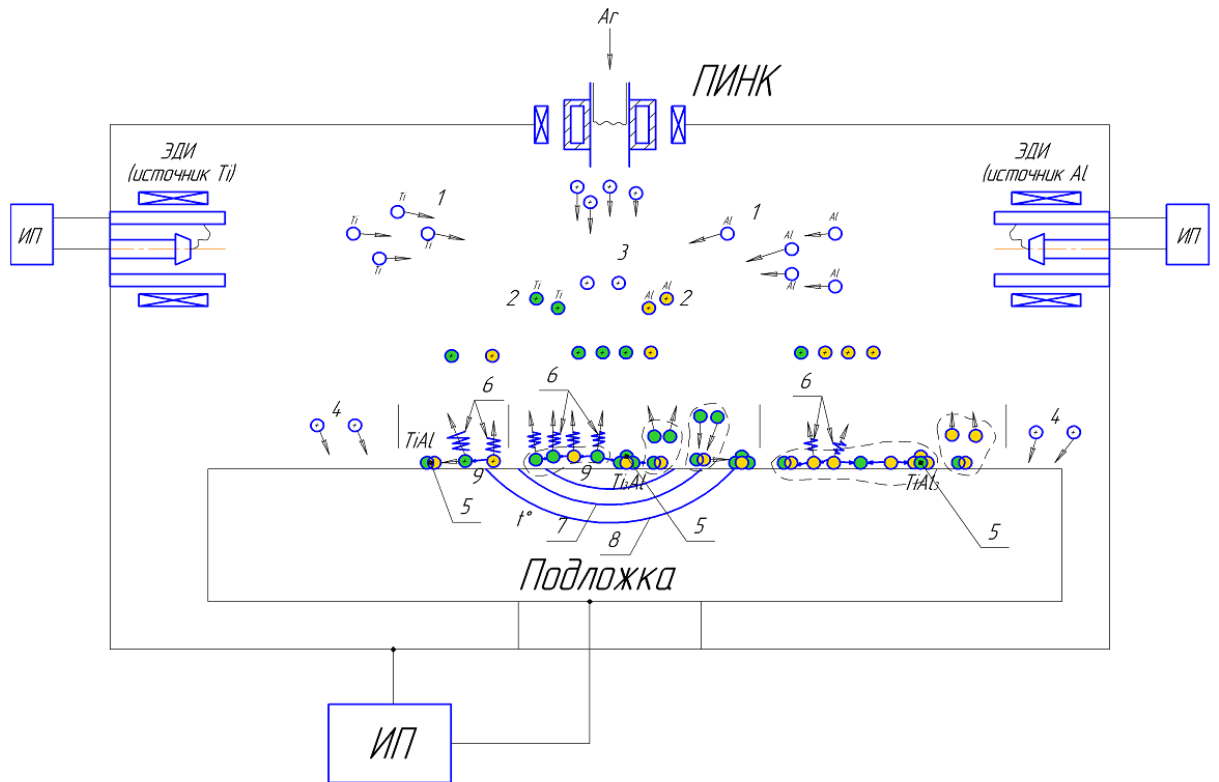
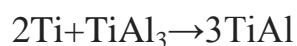
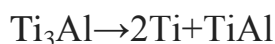


Рисунок 3.3. Процесс нанесения покрытия

Формирование покрытий начинается с конденсации ионизированных частиц Ti и Al на поверхность подложки. Адсорбированные атомы (адатомы), мигрируя по поверхности и взаимодействуя друг с другом, в результате флуктуации объединяются в термодинамически устойчивые зародыши новой фазы, в зависимости от соотношения количества атомов титана и алюминия. Установление термодинамического равновесия происходит за короткий промежуток времени, порядка 10^{-11} с. При скорости роста покрытия ~ 0.1 нм/с время поступления ионов Ti и Al на поверхность подложки менее 10^{-15} с ($4 \cdot 10^{16}$ ион/см²·с), что показывает возможность формирования интерметаллидных фаз системы Ti-Al в покрытии. В соответствии с диаграммой состояния системы Ti-Al, можем записать систему химических реакций, которые происходят на поверхности подложки:





В третьей области на поверхность образца поступает только поток ионов титана. При этом ионами титана насыщается нижний интерметаллидный подслои, и в приповерхностном слое формируется интерметаллидная фаза Ti_3Al . При перенасыщении ионами титана начинает расти титановый слой.

В четвертой области образованный титановый слой подвергается бомбардировке ионами аргона, при этом активируется поверхностный слой (рис. 3.4).

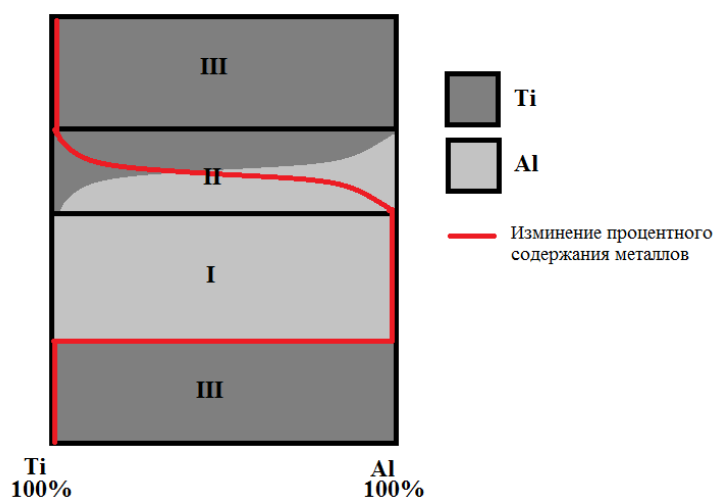


Рисунок 3.4. Процесс, происходящий в четвертой зоне при нанесении покрытия

Для прогнозирования состава покрытия и обеспечения условий для осаждения покрытия заданного состава целесообразно производить математическое моделирование процесса.

3.2 Разработка математической модели для прогнозирования стехиометрического состава покрытий системы Ti-Al, синтезированных в среде различных реакционных газов.

В данной работе представлена математическая модель, которая позволяет без проведения многочисленных экспериментов прогнозировать стехиометрический состав покрытий системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов (азот, кислород, углерод).

Обобщив результаты работ различных авторов, можно утверждать, что основными технологическими параметрами, оказывающими влияние на стехиометрический состав, структуру и свойств многокомпонентных покрытий из плазмы вакуумно-дугового разряда, являются (рис. 3.5):

- давление газа;
- ток разряда;
- потенциал смещения;
- пространственное расположение образцов.

Возмущающими факторами являются:

- температура подложки;
- энергия ионов.



Рисунок 3.5. Факторы, влияющие на стехиометрический состав покрытий

В основе модели лежит предположение о возможности определения фазового состава покрытий с помощью расчета процентного содержания ионов в произвольной точке и сравнения их с диаграммами состояния Ti-Al-O, Ti-Al-C, Ti-Al-N.

В модели приняты следующие допущения:

- степень ионизации приближена к 100 %;
- капельная фаза отсутствует.

Для определения фазового состава покрытия необходимо:

- 1) рассчитать плотность ионного тока;
- 2) рассчитать поток ионов;
- 2) рассчитать процентное содержание ионов;
- 3) сравнить полученные данные с соответствующей диаграммой состояния (Ti-Al-O, Ti-Al-C, Ti-Al-N) и определить фазовый состав покрытия.

В.В. Будиловым предложена модель, позволяющая описать процесс ионного осаждения покрытий. Математическая модель позволяет связать

основные технологические параметры (ток дуги $I_{д}$, потенциал смещения $U_{п}$, радиус катода $R_{к}$, положение детали относительно катода l) с параметрами покрытия (химический состав n_x).

Поток ионов металла на единицу площади в единицу времени вычисляется по следующей формуле [29]:

$$n_i = \frac{j_i}{Z \cdot e}, \quad (3.1)$$

где j_i – плотность тока, A/m^2 .

Плотность тока рассчитывается по следующей формуле, взятой из математической модели В.В. Будилова [36]:

$$j_{lb} = \frac{\mu_p \cdot I_{д} \cdot Z \cdot e}{\pi \cdot m \cdot R_k^2} \cdot \left[1 + \frac{R_k^2 - l^2 - b^2}{\sqrt{(R_k^2 + l^2 + b^2)^2 - 4 \cdot R_k^2 \cdot b^2}} \right], \quad (3.2)$$

где μ_p – коэффициент эрозии катода; m_i – масса конденсирующегося иона, кг; R_k – радиус катода, м; l – расстояние от торца катода до поверхности обработки, м; b – смещение относительно оси катода, м.

Подставляя формулу (3.2) в (3.1), получим:

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\mu_p \cdot I_{дi} \cdot Z \cdot e}{\pi \cdot m_i \cdot R_k^2} \cdot \left[1 + \frac{R_{ki}^2 - l_i^2 - b_i^2}{\sqrt{(R_{ki}^2 + l_i^2 + b_i^2)^2 - 4 \cdot R_{ki}^2 \cdot b_i^2}} \right] \cdot \frac{1}{Z \cdot e} = \\ &= \frac{\mu_p \cdot I_{дi}}{\pi \cdot m_i \cdot R_k^2} \cdot \left[1 + \frac{R_{ki}^2 - l_i^2 - b_i^2}{\sqrt{(R_{ki}^2 + l_i^2 + b_i^2)^2 - 4 \cdot R_{ki}^2 \cdot b_i^2}} \right]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Расчетная схема с указанием геометрических параметров (l_{Ti} , b_{Ti} , l_{Al} , b_{Al}) для случая статической обработки без вращения рабочего стола представлена на рис. 3.6.

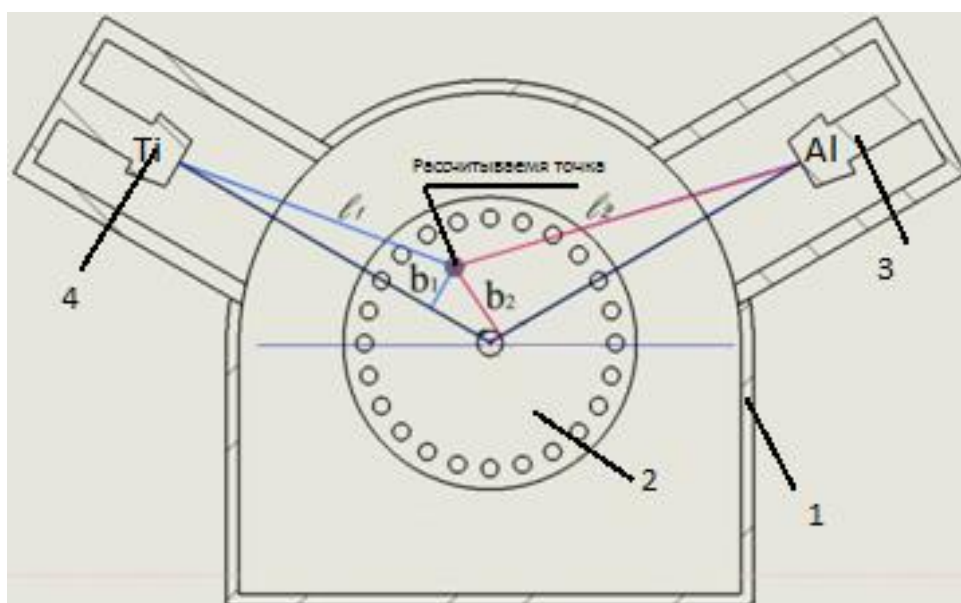


Рисунок 3.6. Расчетная схема установки ННВ-6,6-И1 для статической обработки без вращения рабочего стола: 1 – рабочая камера; 2 – рабочий стол; 3 – Al катод; 4 – Ti катод

После расчета ионного потока на единицу площади в единицу времени по математической модели в рассматриваемой точке определяется процентное содержание алюминия, титана и газа по следующим формулам (3.4):

$$\begin{aligned} N_{Al} &= n_{Al} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot n_{ГАЗ}); \\ N_{Ti} &= n_{Ti} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot n_{ГАЗ}); \\ N_{ГАЗ} &= n_{ГАЗ} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot n_{ГАЗ}), \end{aligned} \quad (3.4)$$

где $n_{Al}, n_{Ti}, n_{ГАЗ}$ – значения потока ионов для алюминия, титана и газа; α_i – коэффициент конденсации, который зависит от угла наклона образующей поверхности к потоку частиц и напряжения смещения. Данный коэффициент определяется эмпирическим путем.

Рассмотрим расчет процентного содержания алюминия, титана и газа для случая нанесения покрытий с вращением рабочего стола.

В данном случае концентрация Al, Ti и газа рассчитывается в определенном количестве точек, расположенных по всей длине окружности. От количества точек зависит точность результата. Все точки расположены относительно друг друга под одинаковым углом φ и рассчитывается по формуле (3.5).

$$\varphi = \frac{360^0}{K_t}, \quad (3.5)$$

где $K_t = 1000$ – количество расчетных точек, расположенных по всей длине окружности.

Тогда процентное содержание алюминия, титана и газа будет рассчитываться по следующим формулам (3.6):

$$\begin{aligned} N_{Al} &= \sum_{i=0}^{K_t} n_{Al} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{ГАЗ}); \\ N_{Ti} &= \sum_{i=0}^{K_t} n_{Ti} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{ГАЗ}); \\ N_{ГАЗ} &= \sum_{i=0}^{K_t} n_{ГАЗ} \cdot 100 / (\alpha_{Al} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Al} + \alpha_{Ti} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{Ti} + \alpha_{ГАЗ} \cdot \sum_{i=0}^{K_t} n_{ГАЗ}), \end{aligned} \quad (3.6)$$

где $\sum_{i=0}^{K_t} n_{Al}$, $\sum_{i=0}^{K_t} n_{Ti}$, $\sum_{i=0}^{K_t} n_{ГАЗ}$ – сумма значений потоков ионов для Al, Ti и газа во всех точках, расположенных по длине окружности.

Рассчитанные величины N сопоставляются с диаграммой состояния, и определяется фазовый состав покрытия.

3.3 Разработка программного продукта для прогнозирования стехиометрического состава покрытий системы Ti-Al, синтезированных в среде различных реакционных газов

По модели разработана программа для ЭВМ (рис. 3.7), позволяющая спрогнозировать стехиометрический состав покрытий при различных режимах обработки, и настроена для работы с тремя реакционными газами (азот, кислород, углерод). При написании программы был использован язык программирования *Delphi*.

Данная программа позволяет регулировать режимы нанесения покрытий:

- 1) ток дуги на Ti-катоде ($I_{дTi}$) в диапазоне от 1 до 200 А;

- 2) ток дуги на Al-катоде ($I_{дAl}$) в диапазоне от 1 до 200 А;
- 3) давление в камере от $8 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-2}$ мбар;
- 4) расстояние от центра стола от 0 до 220 мм.

На данный момент программа не учитывает напряжение подложки.

Программа позволяет проводить вычисления для случаев осаждения покрытий без вращения и с вращением рабочего стола (расчеты ведутся за 1 об/мин).

Во вкладке «параметры» можно выбрать необходимый реакционный газ.

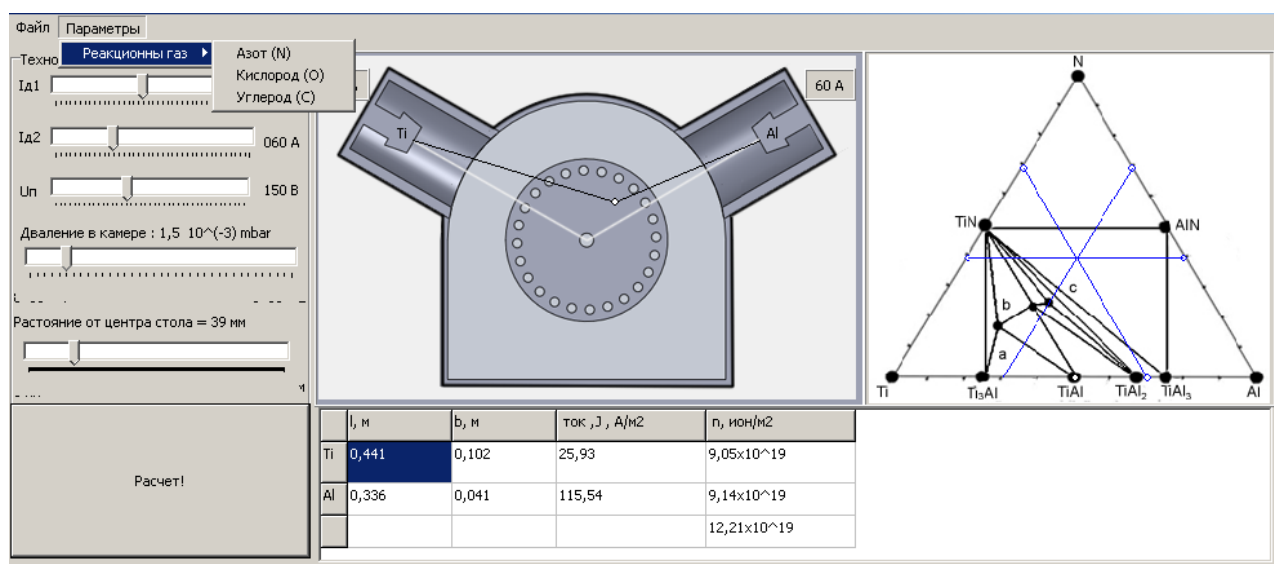


Рисунок 3.7. Интерфейс программы «Прогнозирование стехиометрического состава покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов»

Программный продукт позволяет рассчитать ионный ток насыщения для каждого из катодов и плотность ионного тока в произвольной точке вакуумной камеры. На основе данных расчетов на тройной диаграмме состояния автоматически строятся три линии, пересекающиеся в одной точке. Точка пересечения показывает фазовый состав покрытия на данной диаграмме состояния при заданных режимах обработки.

3.4 Проверка адекватности и степени точности математической модели

Для проверки адекватности и степени точности математической модели необходимо сравнить экспериментальные данные с расчетными.

Для получения расчетных данных произведен расчет стехиометрического состава покрытий с помощью разработанной программы для всех трех систем при следующих технологических параметрах:

- давление в камере $p = 3 \cdot 10^{-3}$ мбар;
- ток дуги $I_{oTi} = 90$ А, $I_{oAl} = 60$ А;
- расположение от центра стола 80 мм.

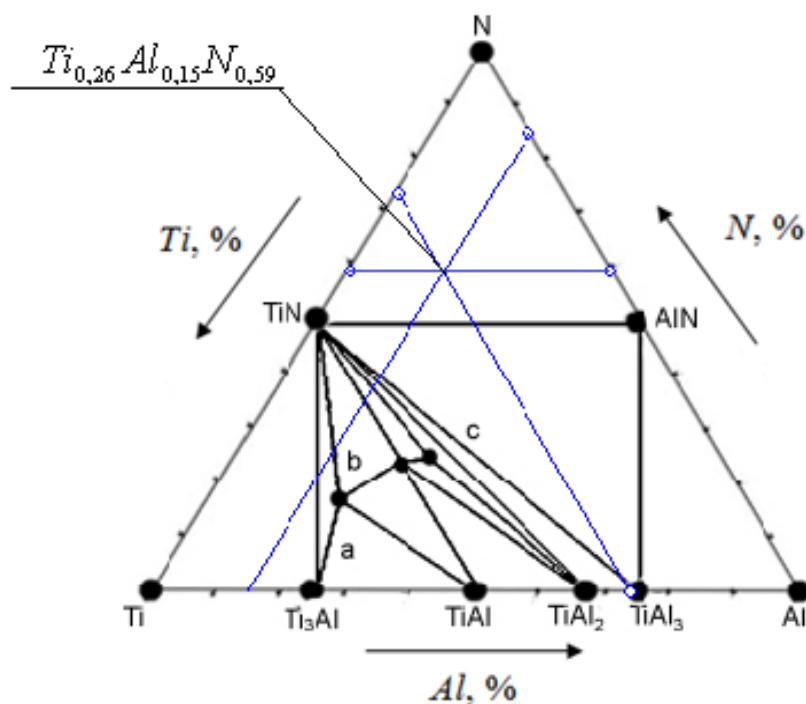


Рисунок 3.8. Определение фазового состава для покрытия системы Ti-Al-N

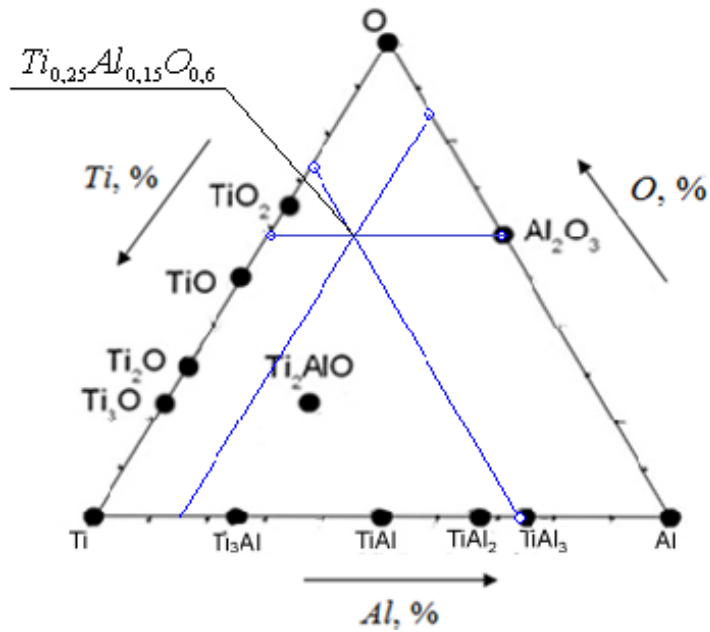


Рисунок 3.9. Определение фазового состава для покрытия системы Ti-Al-O

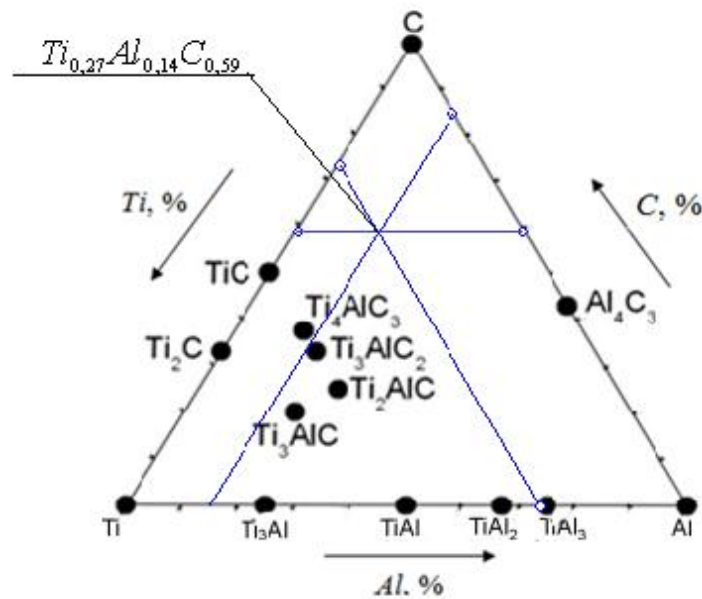


Рисунок 3.10. Определение фазового состава для покрытия системы Ti-Al-C

Из результатов расчета видно (рис. 3.8–3.10), что при данных режимах осаждения образуются покрытия следующих фазовых составов: $Ti_{0.26}Al_{0.15}N_{0.59}$, $Ti_{0.25}Al_{0.15}O_{0.6}$, $Ti_{0.27}Al_{0.14}C_{0.59}$.

3.4 Экспериментальные исследования скорости прироста покрытий.

Для получения экспериментальных данных были получены образцы при различных количествах оборотов стола (1, 3, 7 и 14 об/мин) и различном расположении от центра стола (0, 8, 15 и 22 см) при следующих технологических параметрах:

- давление в камере $p = (1,5 - 3) \cdot 10^{-3}$ мбар;
- ток дуги $I_{\text{дTi}} = 90$ А, $I_{\text{дAl}} = 60$ А;
- напряжение подложки $U_{\text{II}} = 180 - 220$ В.

В таблице 3.1 представлены значения расчетных и экспериментальных данных при скорости вращения рабочего стола 1 об/мин и расстоянии от центра стола 80 мм и рассчитанная погрешность.

Таблица 3.1. Сравнение расчетных данных с экспериментальными

Покрытие	Химический элемент	Расчетные данные, %	Экспериментальные данные, %		Погрешность, %
			с учетом отклонений	среднее значение	
Ti-Al-N	Ti	26	28,94–29,52	29,22	11,02
	Al	15	19,06–19,40	17,22	12,89
	N	59	51,09–52,0	53,56	10,16
Ti-Al-C	Ti	27	17,36–31,66	26,10	3,45
	Al	14	18,52–29,35	20,24	30,83
	C	59	49,60–53,09	53,44	10,40
Ti-Al-O	Ti	25	18,34–22,19	20,73	20,60
	Al	15	13,71–13,84	13,79	8,77
	O	60	63,75–67,55	65,15	7,90

На основе данных, представленных в таблице 3.1, построены диаграммы (рис. 3.11–3.13), на которых наглядно видна разница между экспериментальными и расчетными данными для каждого элемента покрытий.

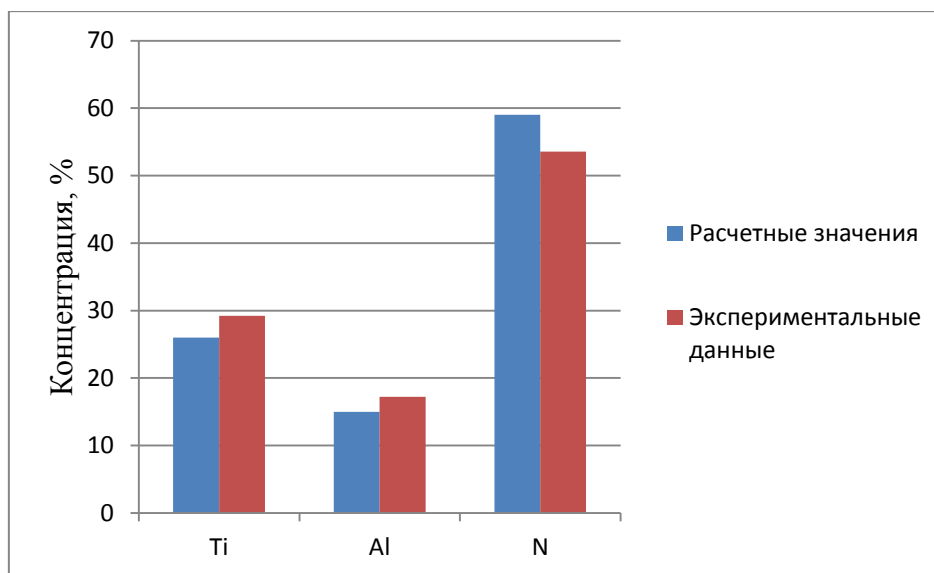


Рисунок 3.11. Диаграмма сравнения расчетных и экспериментальных данных для системы Ti-Al-N

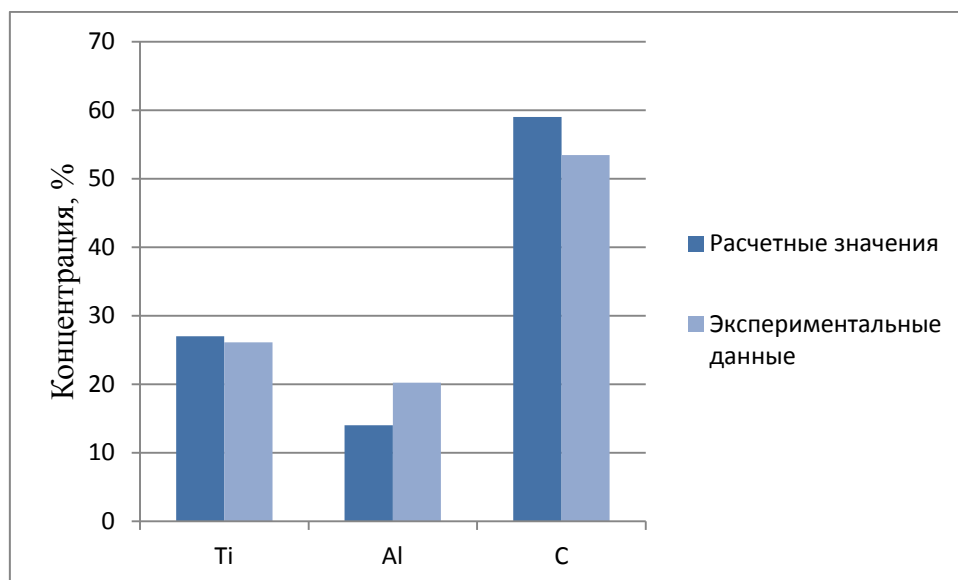


Рисунок 3.12. Диаграмма сравнения расчетных и экспериментальных данных для системы Ti-Al-C

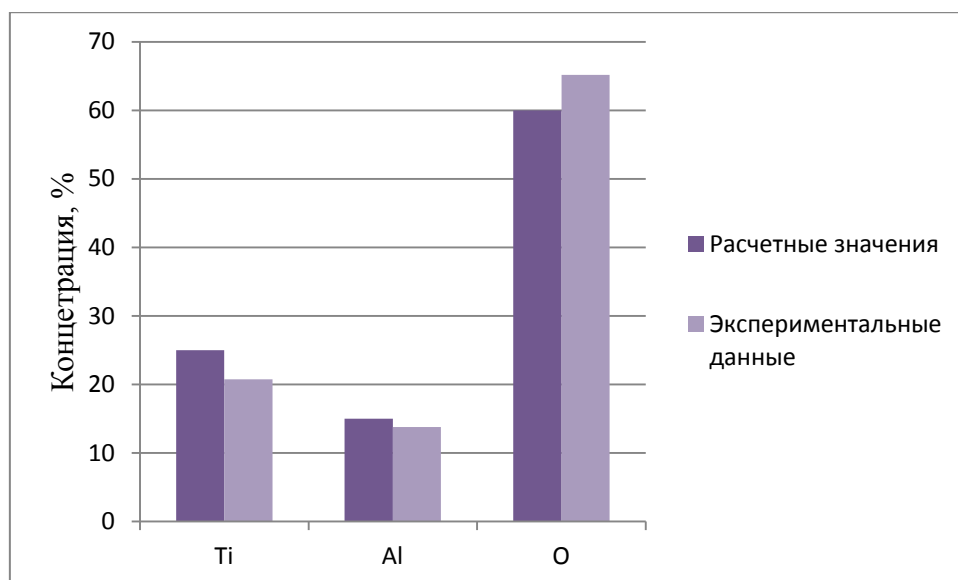


Рисунок 3.13. Диаграмма сравнения расчетных и экспериментальных данных для системы Ti-Al-O

Сравнивая полученные расчетные данные с экспериментальными, полученными в ходе энергодисперсионного анализа, можно утверждать, что результаты отличаются несущественно. Необходимо отметить, что погрешность вычислялась по среднему значению экспериментальных данных. Так как значения погрешностей для каждого элемента разные, то нельзя однозначно говорить о степени точности математической модели.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Установлен механизм формирования в покрытиях интерметаллидов системы Ti-Al различного фазового состава при послойном осаждении в среде различных реакционных газов из плазмы вакуумно-дугового разряда, заключающемся в том, что интерметаллиды формируются при осаждении в вакууме с двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами из Ti и Al и при нагреве подложки до температуры 450 °С за счет взаимодействия диффузионных процессов, при этом фазовый состав покрытий определяется толщинами слоев.

2. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать стехиометрический состав покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированных в среде реакционных газов.

3. На основе модели разработан программный продукт, позволяющий рассчитать ионный ток насыщения для каждого из катодов и поток ионов металла на единицу площади в единицу времени в произвольной точке вакуумной камеры. С помощью программного продукта можно прогнозировать стехиометрический состав покрытий системы Ti-Al-O, Ti-Al-C, Ti-Al-N в зависимости от технологических режимов их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда за счет расчетов концентрации ионов в газометаллической плазме и сравнения с диаграммой состояния.

4. Результаты сравнительного анализа расчётных данных, полученных при помощи разработанного программного продукта, и экспериментальных, химический состав с поверхности покрытий систем Ti-Al-O, Ti-Al-C, Ti-Al-N, нанесенных из плазмы вакуумно-дугового разряда по режимам согласно программному продукту, подтвердили адекватность математической модели.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al

4.1 Экспериментальные результаты исследования толщины однослойных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al

Нанесение покрытий на основе интерметаллида системы Ti-Al, синтезированных в среде различных реакционных газов (N_2 , O_2 , C_2H_2) проводили на модернизированной установке ННВ-6,6-И1. В вакуумной камере были расположены образцы из материала ВК8 на различном расстоянии от катода. Технологические режимы напыления изменялись в следующих пределах: давление в камере $P=10^{-1}-10^{-2}$ Па; ток дуги $I=60-120$ А; время обработки 60 минут, $\omega_{\text{стола}}=1...14$ об/мин.

Толщина покрытия определялась с помощью прибора CSM Calotest по результатам измерения параметров лунок.

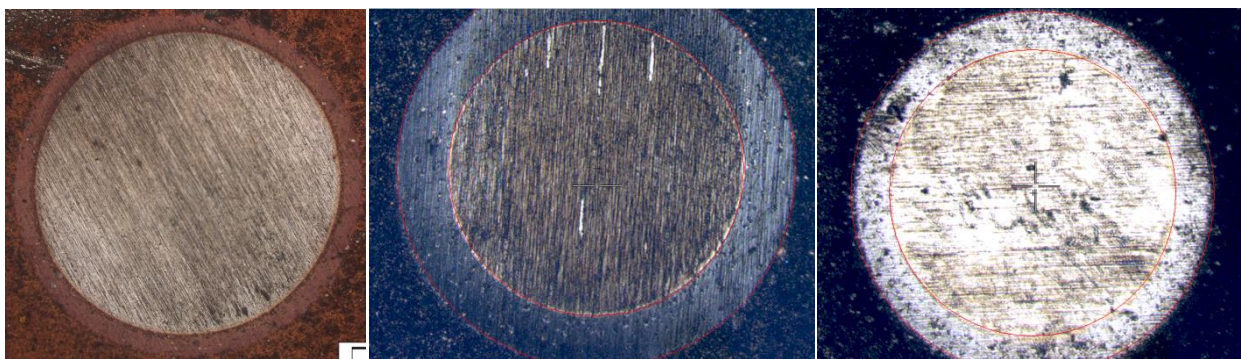


Рисунок 4.1. Изображение лунок с покрытиями на основе интерметаллидов системы Ti-Al

Результаты измерений показали, что толщины покрытий изменялись в пределах от 5 до 6 мкм для покрытий, синтезированных в среде N_2 , C_2H_2 , а толщина покрытий, синтезированных в среде O_2 , – от 6 до 7 мкм. Средняя

скорость роста покрытия составляет 5 мкм в час. Из полученных данных можем рассчитать примерную толщину слоев для каждого из образцов: А) ~50 нм; Б) ~15 нм; В) ~8 нм; Г) ~5 нм.

4.2 Рентгеноструктурный анализ однослойных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al, осаждаемых из плазмы вакуумно-дугового разряда

Для выявления структурно-фазового состава покрытий были проведены рентгеноструктурные исследования. Полученные дифрактограммы при различных режимах обработки представлены на рисунках 4.2–4.7.

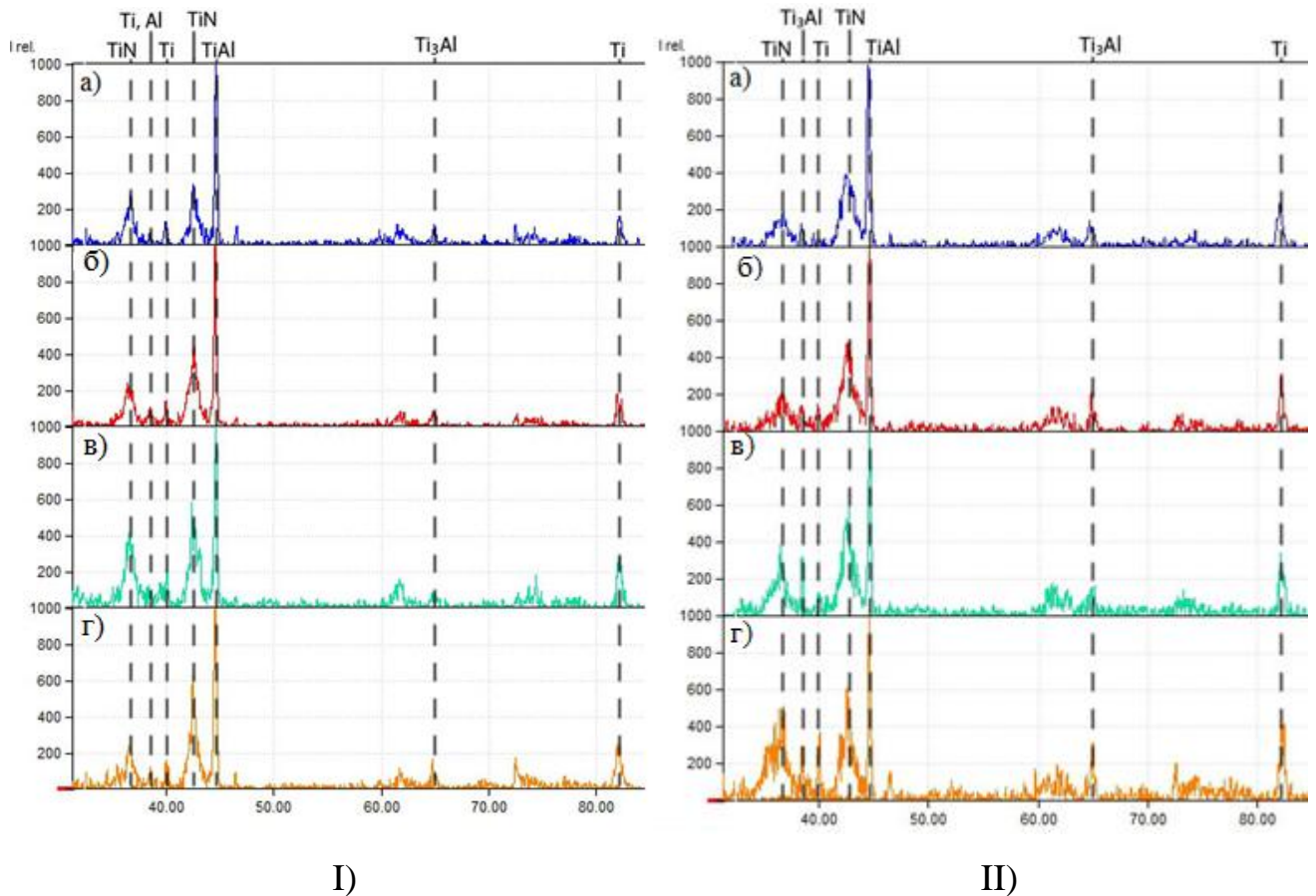


Рисунок 4.2. Дифрактограмма образцов I) А; II) Б, при осаждении в среде азота. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220

мм

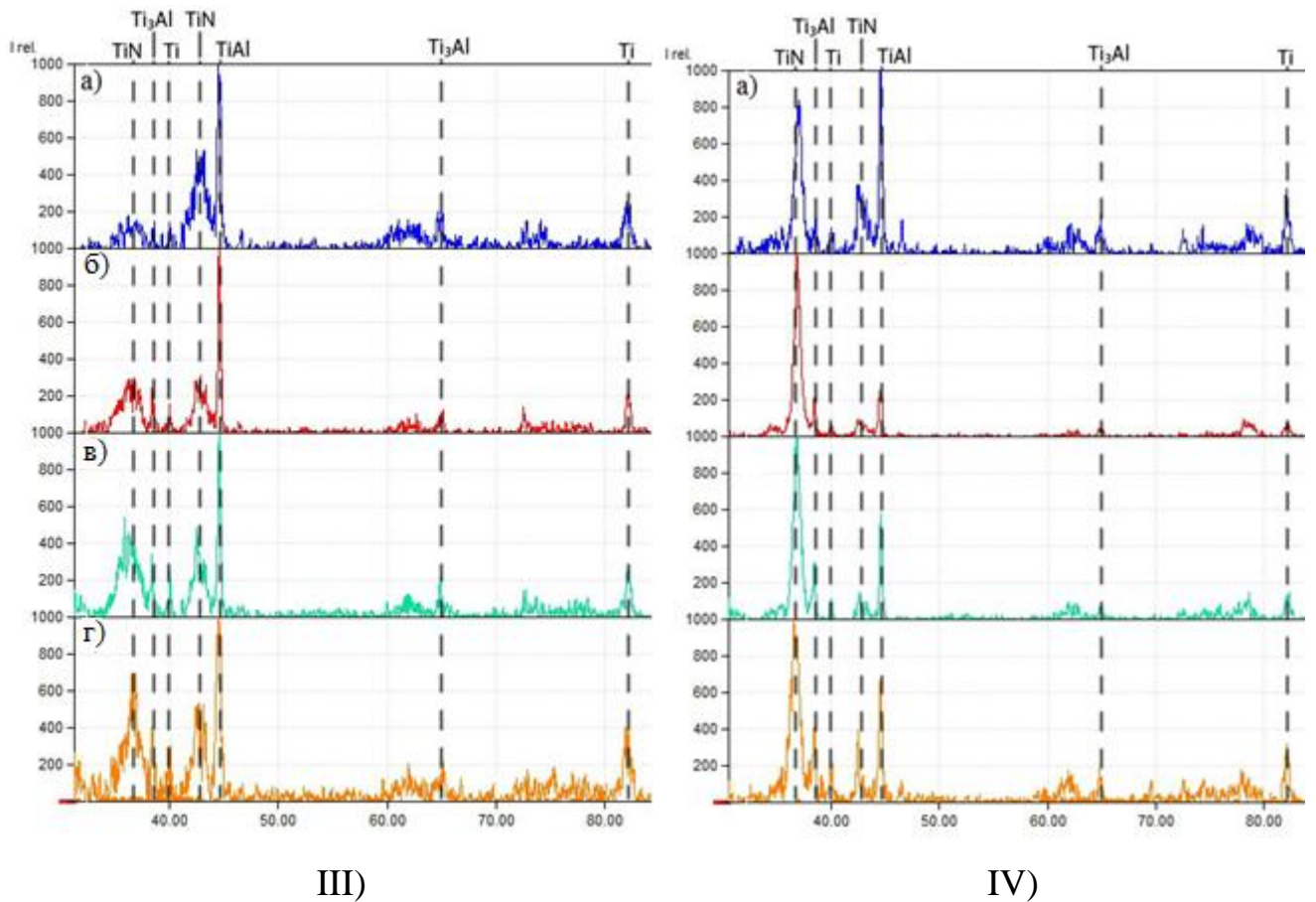


Рисунок 4.3. Дифрактограмма образцов: III) В; IV) Г, при осаждении в среде азота. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220 мм

Из дифрактограмм видно, что покрытие состоит из фаз TiAl, Ti, Al, TiN, Ti₃Al. При этом при увеличении расстояния от оси стола количество Ti уменьшается и увеличивается содержание TiAl и TiN. Это связано тем, что при увеличении расстояния от оси стола толщина наносимого слоя титана и алюминия уменьшается, тем самым весь алюминий реагирует с титаном, образуя интерметаллид, а оставшийся титан образует нитрид титана.

На рис. 4.4–4.5 показаны дифрактограммы образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al-O. Из дифрактограмм видно, что покрытие состоит из фаз Ti, TiO₂, TiAl, Al₂O₃. Высокую интенсивность фаз TiO₂, Al₂O₃ на расстояниях 0, 80, 150 мм можно объяснить тем, что на этих расстояниях самое большое количество капельной фазы. При других реакционных газах капли

соединений не образовывались, однако при реакционном газе кислороде капли активно реагирует с ним, образуя оксиды титана и алюминия.

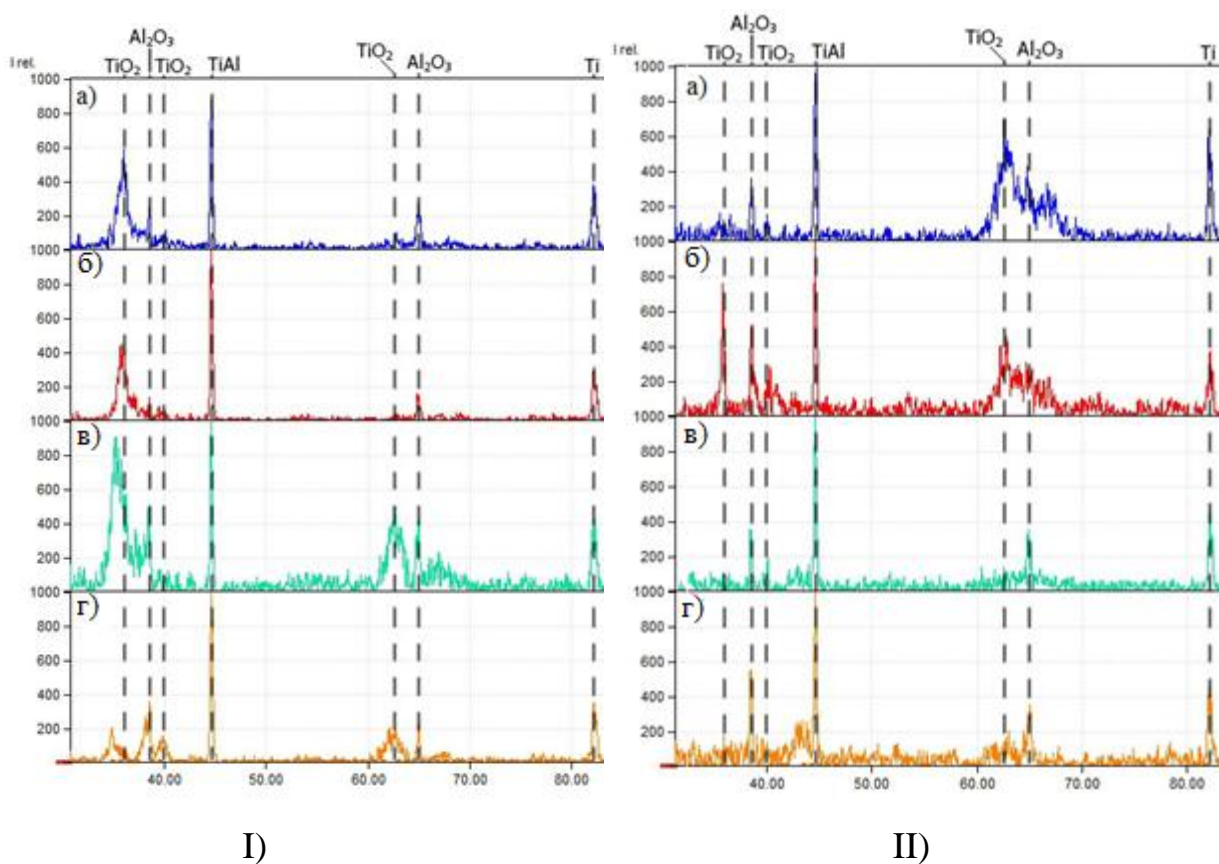


Рисунок 4.5. Дифрактограмма образцов: I) А; IV) Б, при осаждении в среде кислорода. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220 мм

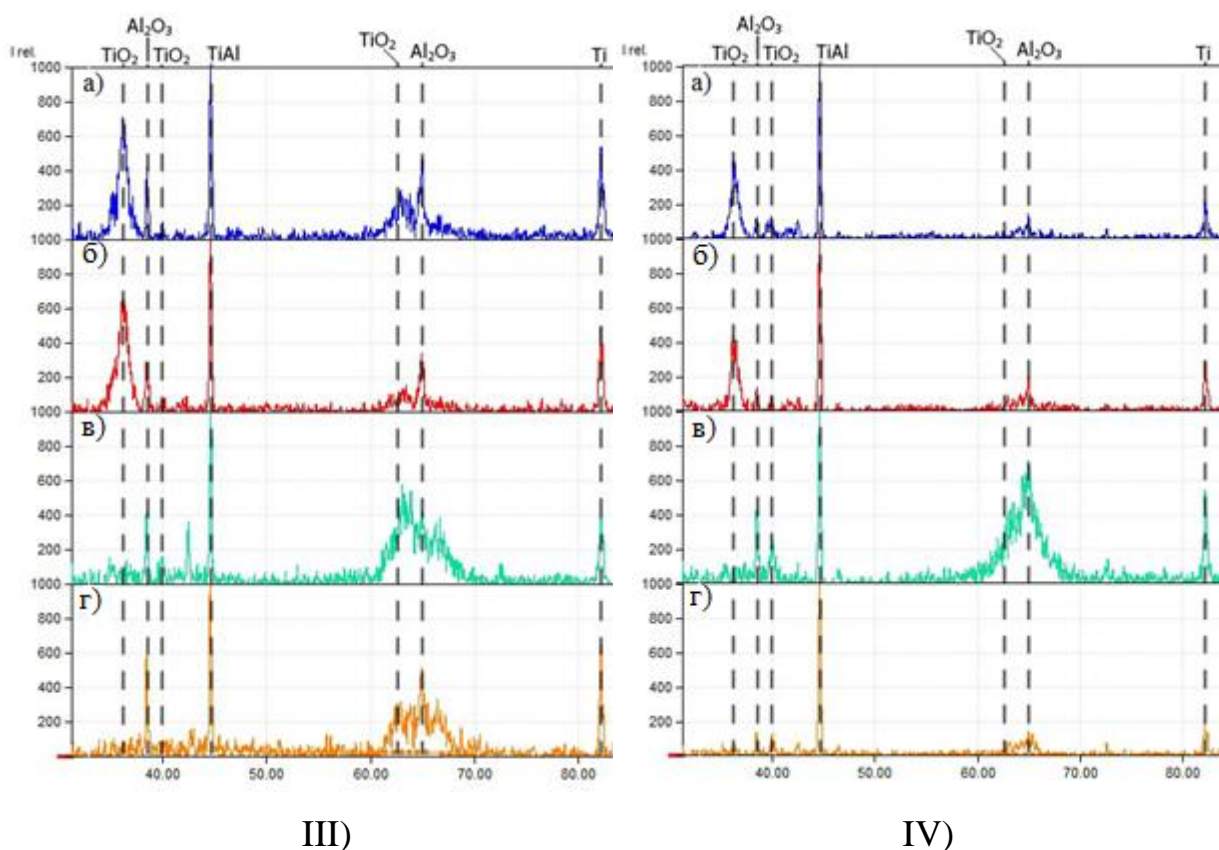


Рисунок 4.5. Дифрактограмма образцов: III) в; IV) г, при осаждении в среде кислорода. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220 мм

На рис. 4.6, 4.7 показаны дифрактограммы образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al-C. Из дифрактограмм видно, что покрытие состоит из фаз Ti, Al, TiAl, Ti₃Al, TiC. Причем при увеличении расстояния от оси стола и количества слоев растет содержание фаз TiAl, Ti₃Al, TiC. Это связано тем, что чем меньше толщина наносимых слоев Ti и Al, тем больше алюминий взаимодействует с титаном, образуя интерметаллидные фазы, а оставшийся титан образует карбид.

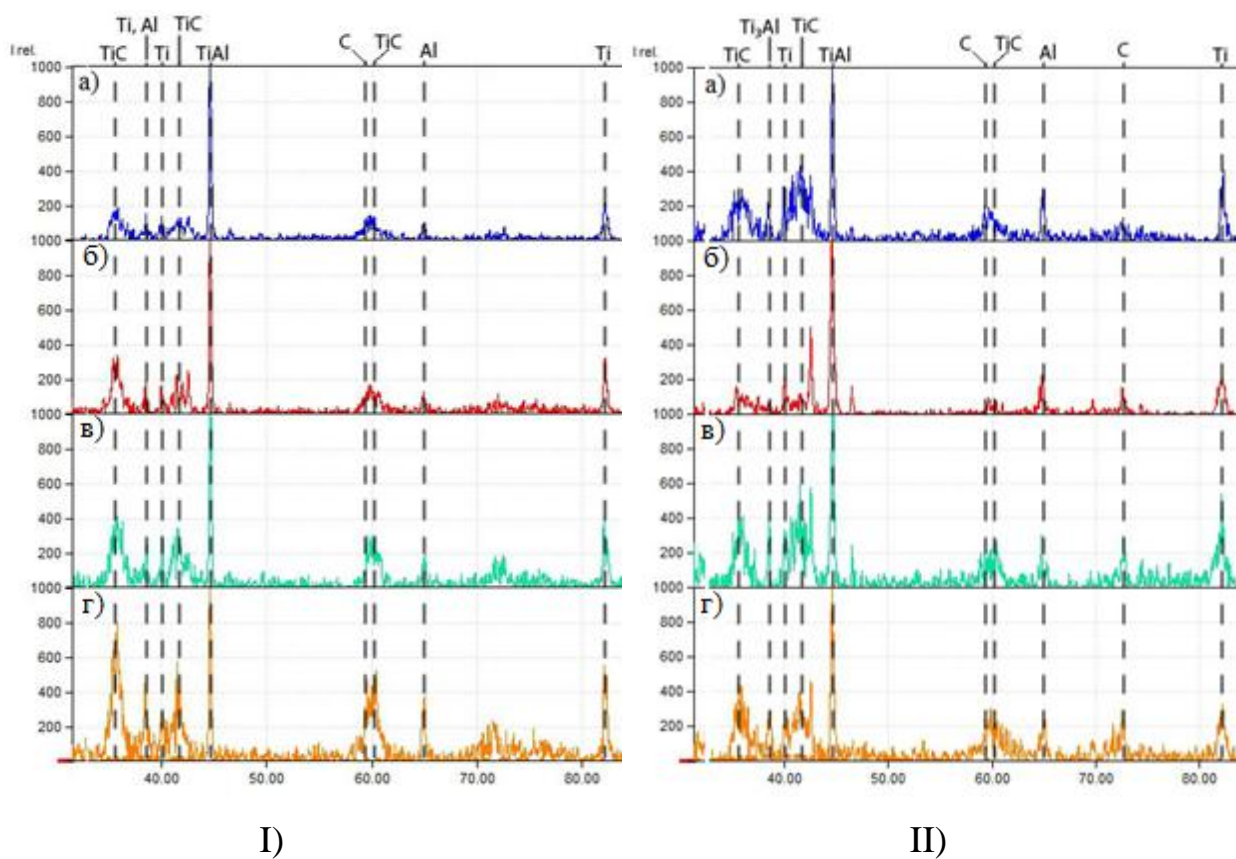


Рисунок 4.6. Дифрактограмма образцов: I) А; II) Б, при осаждении в среде ацетилена. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220 мм

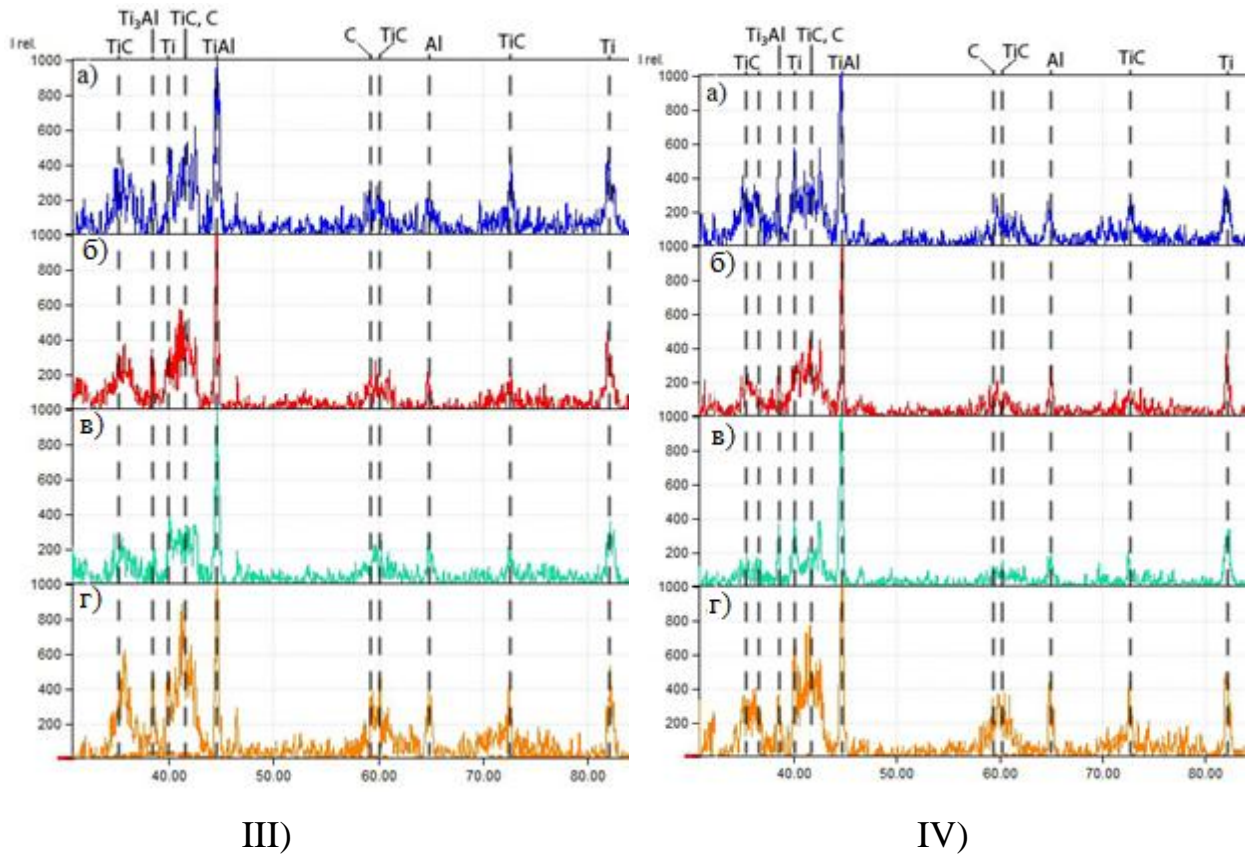


Рисунок 4.7. Дифрактограмма образцов: III) В; IV) Г, при осаждении в среде ацетилен. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=80 мм; в) R=150 мм; г) R=220 мм

Из дифрактограмм видно, что покрытие преимущественно состоит из фаз TiAl, Ti, Al, TiN, Ti₃Al. С увеличением расстояния от оси стола количество фазы Ti уменьшается, а содержание TiAl и TiN, Ti₂O, Al₂O₃, TiC увеличивается. Данный факт объясняется тем, что при увеличении расстояния от оси стола толщина наносимого слоя титана и алюминия уменьшается, при этом весь алюминий вступает в реакцию с титаном, образуя интерметаллид, а оставшийся свободный титан и алюминий образуют нитриды, оксиды и карбиды. При сравнении рентгенограмм покрытий А и В установлено уширение пиков и уменьшение интенсивности фазы TiN и TiC, что свидетельствует об уменьшении среднего размера зерна.

4.3. Экспериментальные результаты исследования микротвердости однослойных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al

Микротвердость образцов из инструментальной стали ВК8 с однослойным покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al измеряли методом восстановленного отпечатка (рис. 4.8–4.10).

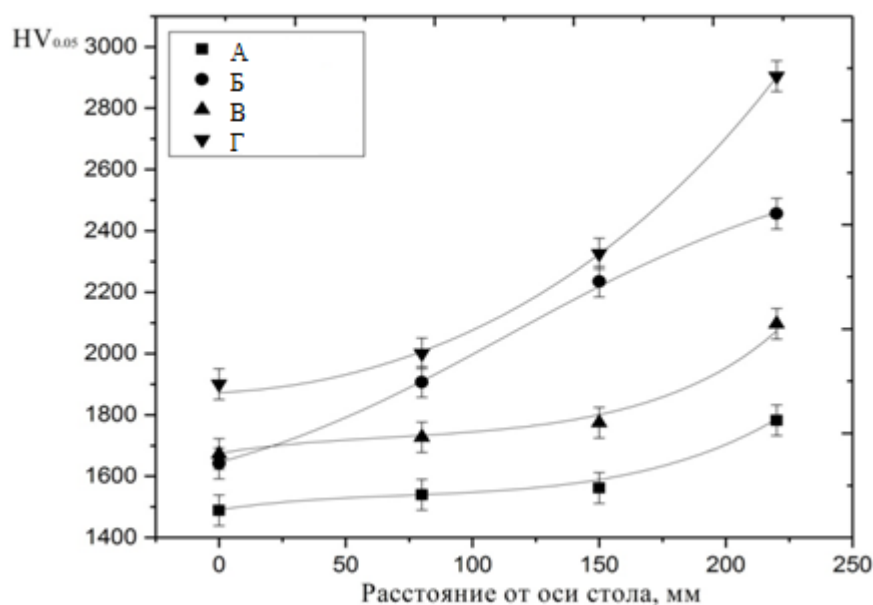


Рисунок 4.8. Микротвердость покрытий при осаждении в среде азота

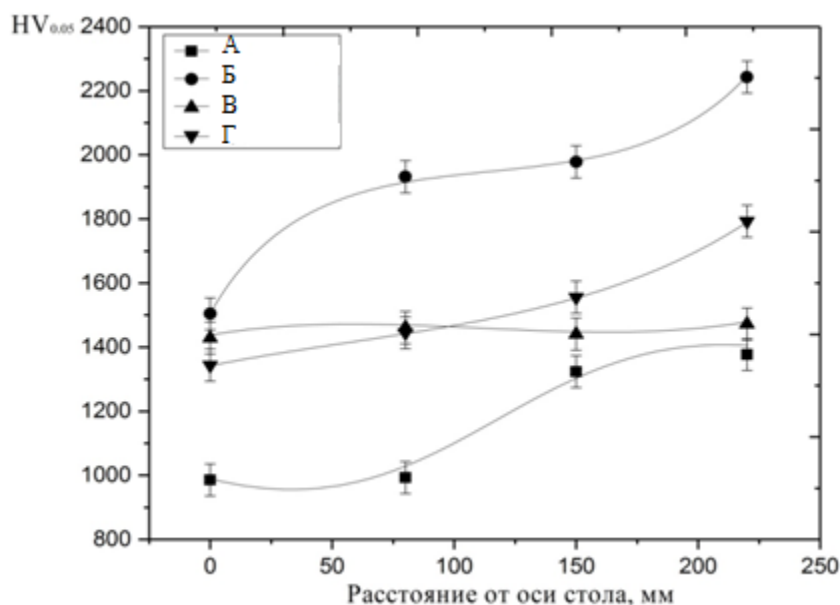


Рисунок 4.9. Микротвердость покрытий при осаждении в среде кислорода

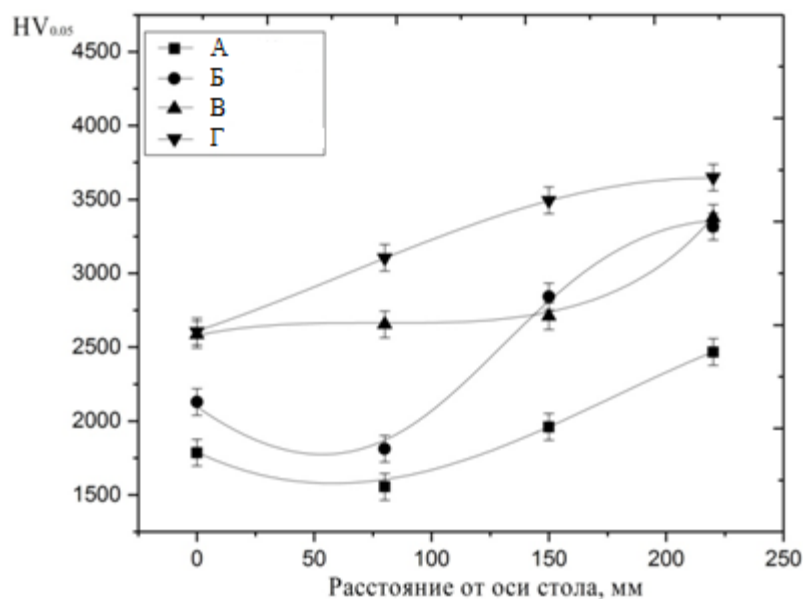


Рисунок 4.10. Микротвердость покрытий при осаждении в среде ацетилена

Таким образом, по результатам анализа измерений микротвердости однослойных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al установлено, что с ростом количества слоев в покрытии от 120 до 1680 микротвердость покрытия увеличивается с 1500–1800 до 2200–2700 $HV_{0,05}$ для покрытий, синтезированных в среде азота, с 1200–1500 до 1500–2100 $HV_{0,05}$ для покрытий, синтезированных в среде кислорода, с 1900–2400 до 2500–3400 $HV_{0,05}$ для покрытий, синтезированных в среде ацетилена. Такое изменение микротвердости можно объяснить тем, что при уменьшении количества слоев зерна такого покрытия не успевают коагулировать. Известно также, что при нанометровой толщине слоев уменьшается вероятность образования дислокаций. Для разных типов соединений не существует универсальной закономерности, для каждого она своя. Для каждого типа соединения есть предел толщины слоев, до которого происходит увеличение микротвердости, при дальнейшем уменьшении толщины слоев микротвердость снижается.

4.4 Результаты экспериментального исследования адгезии однослойных покрытий на основе индерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al

Для исследования адгезионных свойств покрытий были проведены склерометрические испытания на оборудовании CSM Scratch Test. Результаты регистрации глубины проникновения индентора приведены на рис. 4.11–4.13.

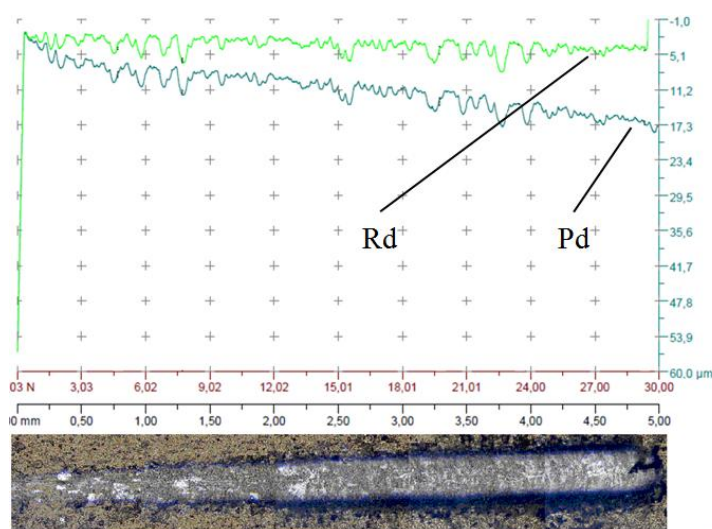


Рисунок 4.11. Результат склерометрических испытаний покрытия при осаждении в среде азота

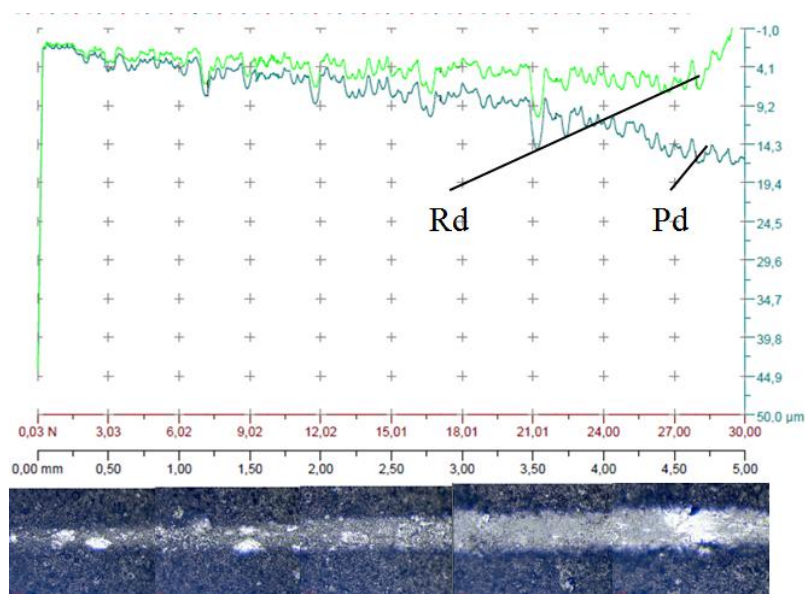


Рисунок 4.12. Результат склерометрических испытаний покрытия при осаждении в среде кислорода

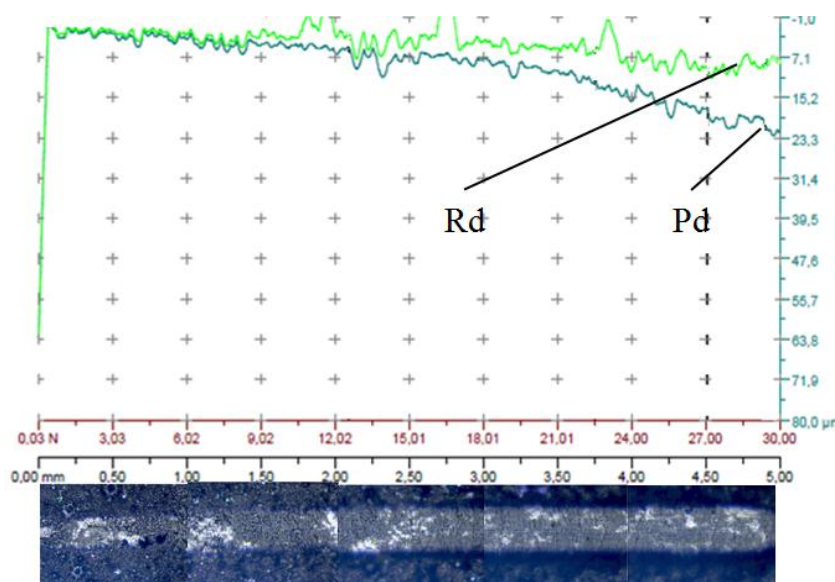


Рисунок 4.13. Результат склерометрических испытаний покрытия при осаждении в среде ацетилена

Из полученных результатов видно, что все типы покрытий имеют схожий график изменения глубины индентора при деформировании и после упругого восстановления покрытия (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Результаты склерометрических испытаний

Тип покрытия	Максимальная глубина внедрения h_{\max} , мкм	Нагрузка начала разрушения L_c , Н	Коэффициент упругого восстановления W_e , %
Ti-Al-N	17,3	21,5	72,2
Ti-Al-O	15,8	21	58
Ti-Al-C	21,4	25	66,8

Результаты исследования образцов с однослойным покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al, осажденных в среде различных реакционных газов, показали, что покрытие, осажденное в среде азота, имеет наибольший коэффициент упругого восстановления, при этом имеет приблизительно одинаковую нагрузку начала разрушения по сравнению с покрытиями, осажденными в среде кислорода и ацетилена. При этом последние имеют меньший коэффициент упругого восстановления. Это объясняется тем, что

оксиды и карбиды имеют высокую твердость и при этом хрупкие, а нитриды менее твердые, но более пластичны.

4.5 Экспериментальные результаты исследования износостойкости однослойных покрытий на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al

Трибологические показатели поверхности образцов с однослойными покрытиями на основе интерметаллидов системы Ti-Al исследовали с использованием автоматизированной установки трения Nanovea по схеме испытания «шар–диск». Величина износостойкости оценивалась по количеству металла, удаленного с поверхности испытуемого образца в процессе износа под нагрузкой. В качестве контртела в исследованиях использовали шарик из стали ШХ15 диаметром 3 мм. Испытания проводили в режиме сухого трения при нагрузке на держатель контртела 4 Н и радиусе вращения образца 3 мм.

На образцы из инструментальной стали ВК8 наносили покрытия на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al. Образцы с композиционным покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al до и после проведения трибологических испытаний взвешивали на лабораторных весах с точностью до 6 знаков после запятой. По результатам расчета разности масс до и после определяли массу удаленного материала.

На рисунках 4.14-4.16 показаны результаты испытаний образцов на износ. Из графиков видно, что у образцов расположенных на расстоянии 220 мм убыль массы покрытия меньше всего во всех испытаниях. А так же можно заметить, что у покрытий осажденных в среде кислорода наибольшее количество убыли массы по сравнению с образцами которые осаждали в среде азота и ацетилена.

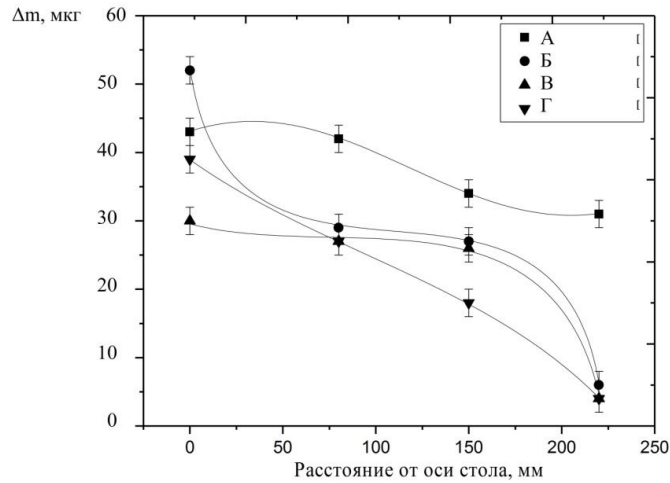


Рисунок 4.14. Убыль массы покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al, при осаждении в среде азота после проведения испытаний на износ

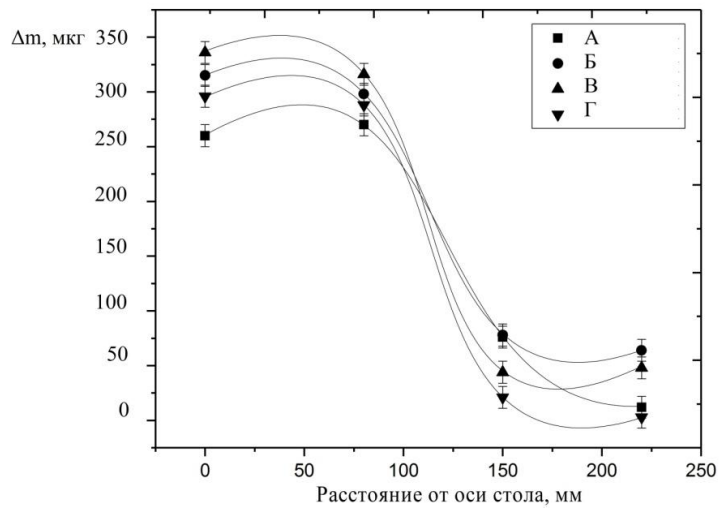


Рисунок 4.15 Убыль массы покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al, при осаждении в среде кислорода после проведения испытаний на износ

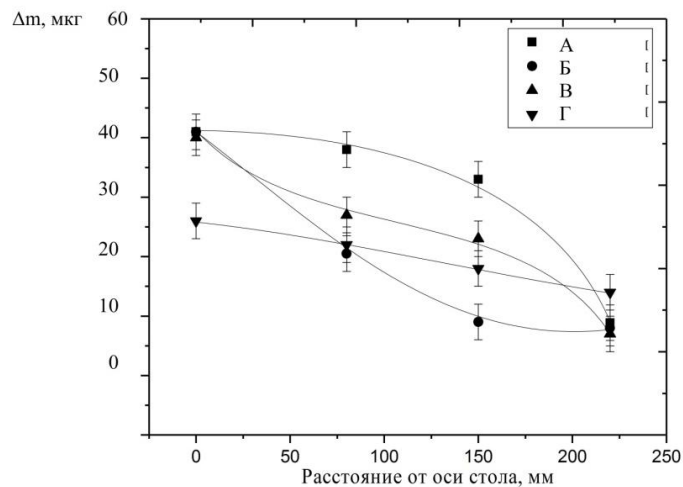


Рисунок 4.16 Убыль массы покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al, при осаждении в среде ацетилена после проведения испытаний на износ

Таким образом, с увеличением количества слоев от 120 до 1680 износостойкость образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al, полученных из плазмы вакуумно-дугового разряда, увеличивается по сравнению с образцами, на которые наносили покрытия с количеством слоев 120.

На рис. 4.17–4.20 показаны графики коэффициентов трения образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al-N. У всех образцов коэффициенты трения лежат в пределах 0,6–0,8.

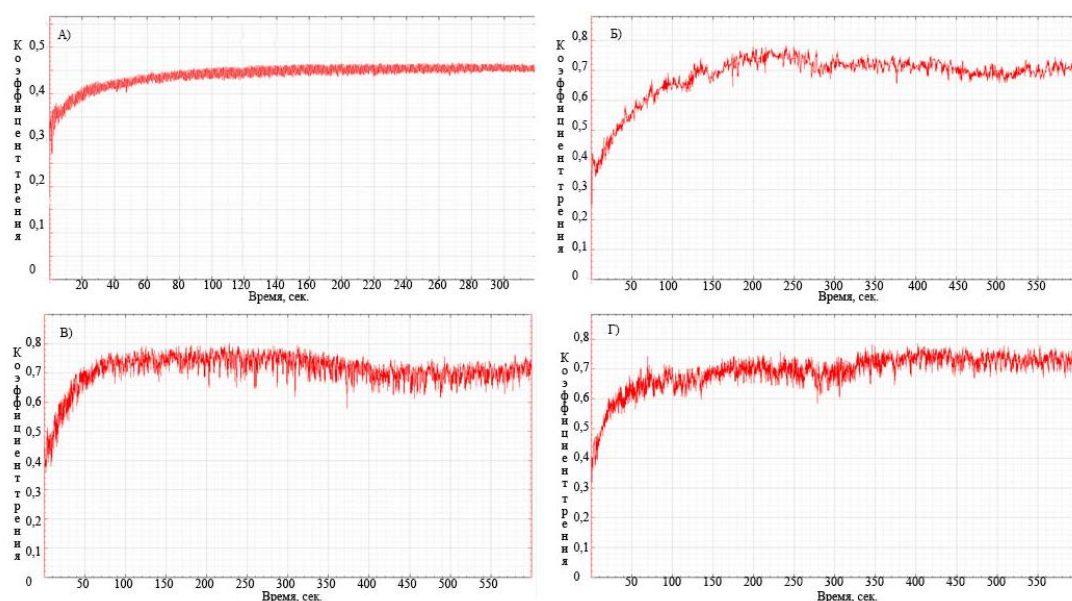


Рисунок 4.17. Коэффициенты трения образцов А при осаждении в среде азота. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=8 см; в) R=15 см; г) R=22 см

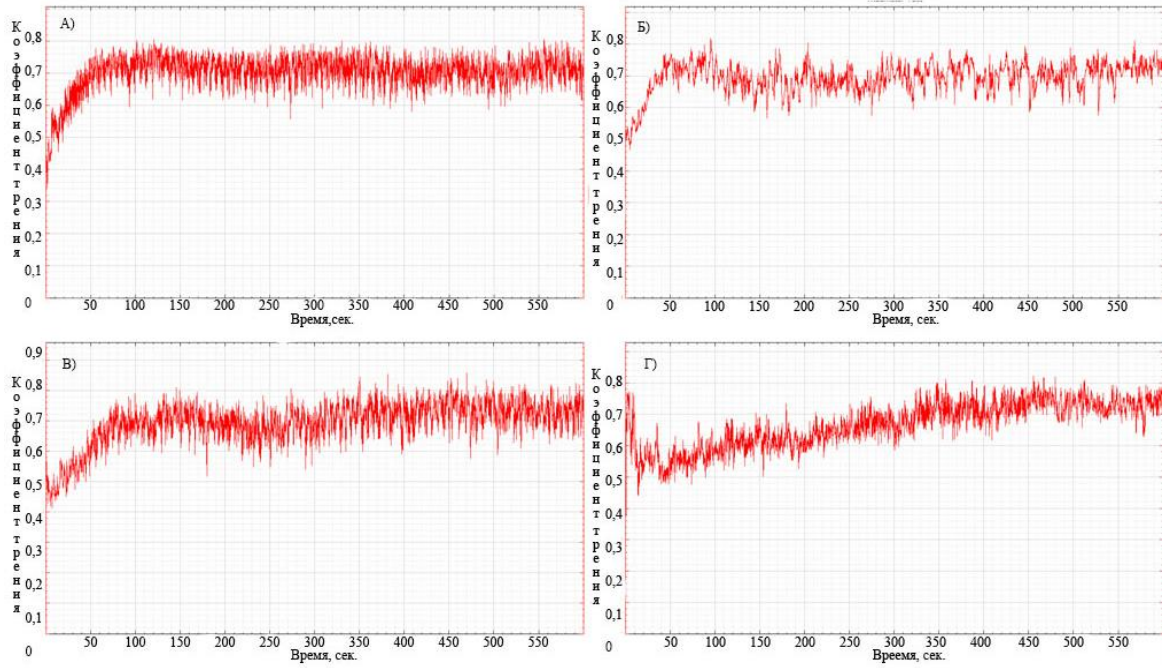


Рисунок 4.18. Коэффициенты трения образцов Б при осаждении в среде азота.
 Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=8 см; в) R=15 см; г) R=22 см

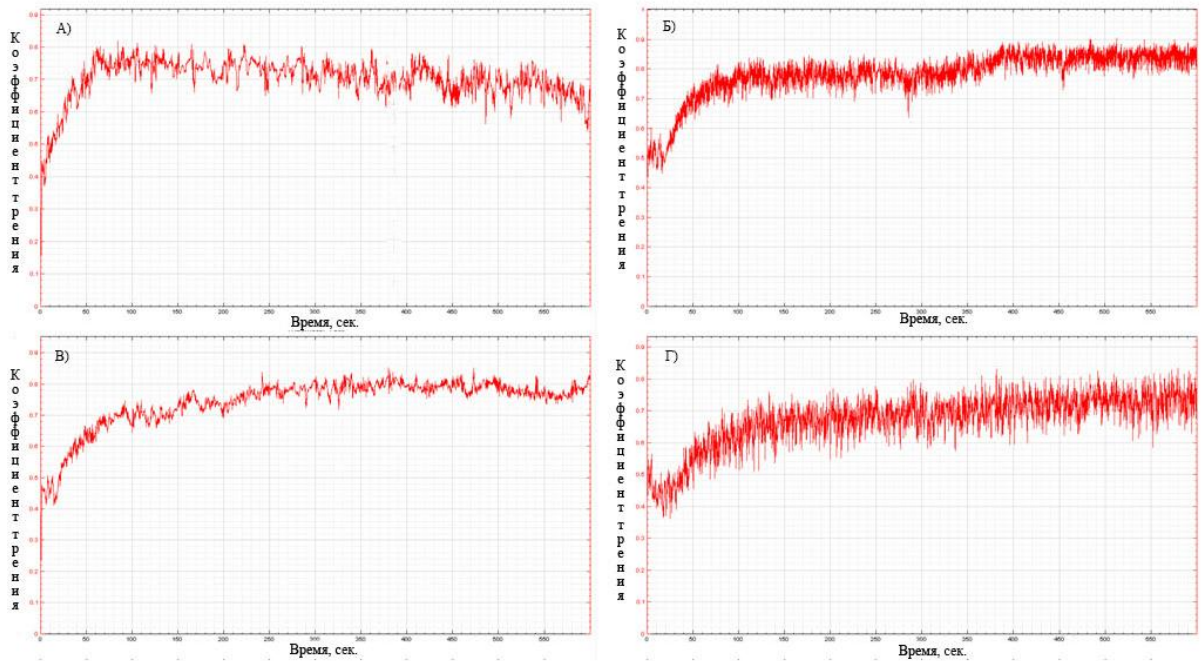


Рисунок 4.19. Коэффициенты трения образцов В при осаждении в среде азота.
 Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=8 см; в) R=15 см; г) R=22 см

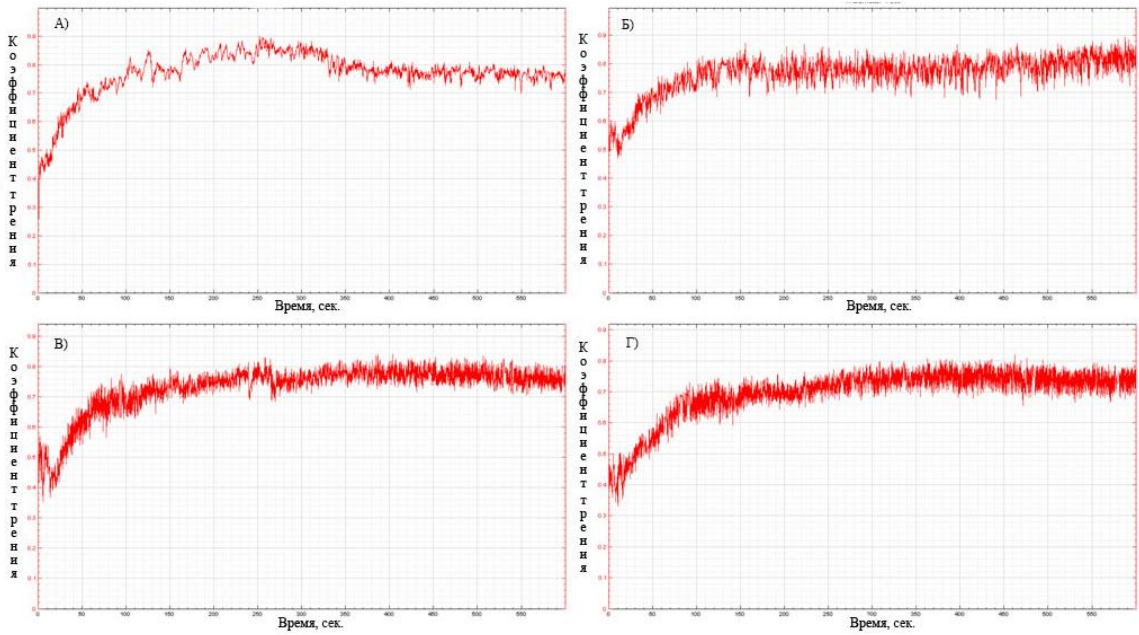


Рисунок 4.20. Коэффициенты трения образцов Г при осаждении в среде азота. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=8 см; в) R=15 см; г) R=22 см

На рис. 4.21–4.24 показаны коэффициенты трения образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al-O. У всех образцов коэффициент трения в среднем составляет 0,6–0,8.

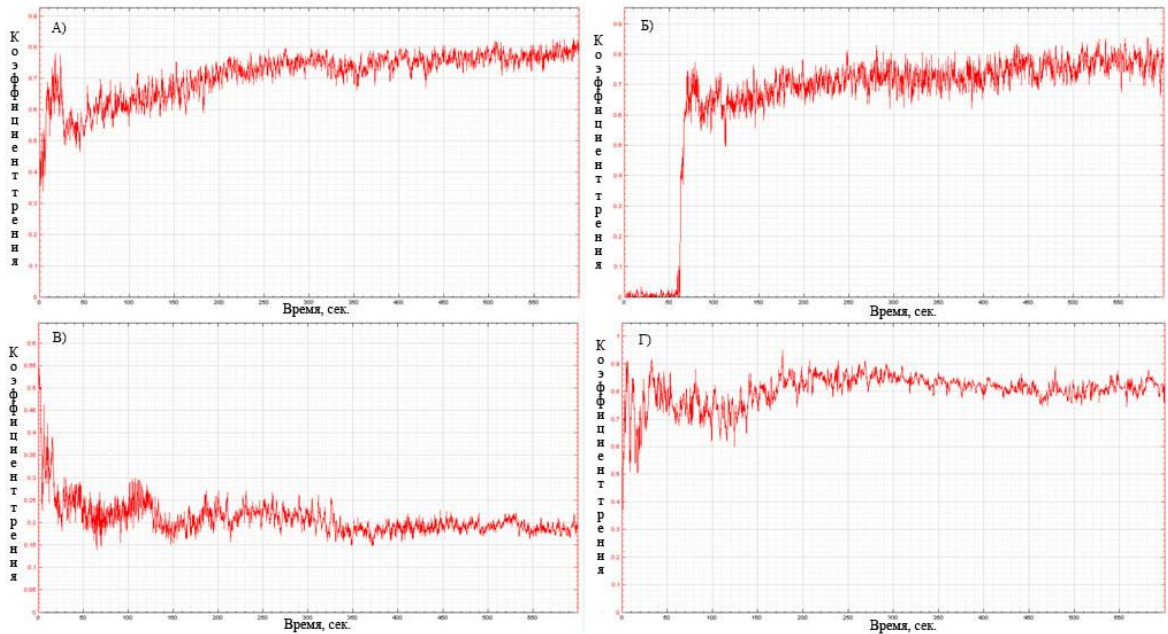


Рисунок 4.21. Коэффициенты трения образцов А при осаждении в среде азота. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) R=8 см; в) R=15 см; г) R=22 см

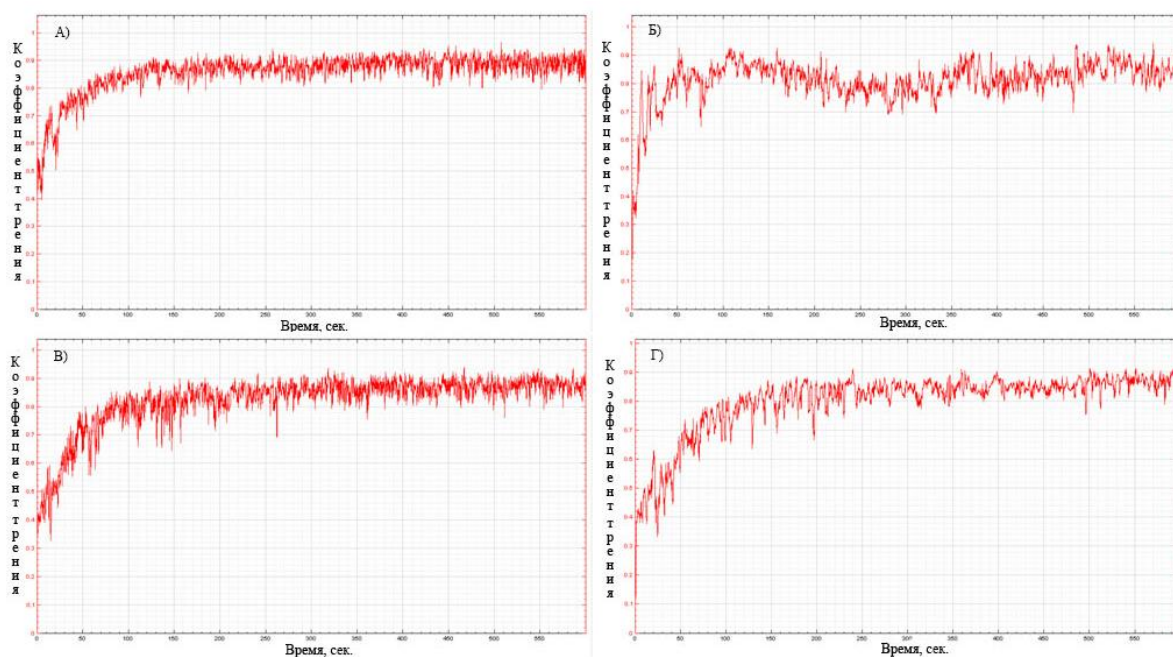


Рисунок 4.22. Коэффициенты трения образцов Б при осаждении в среде кислорода. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

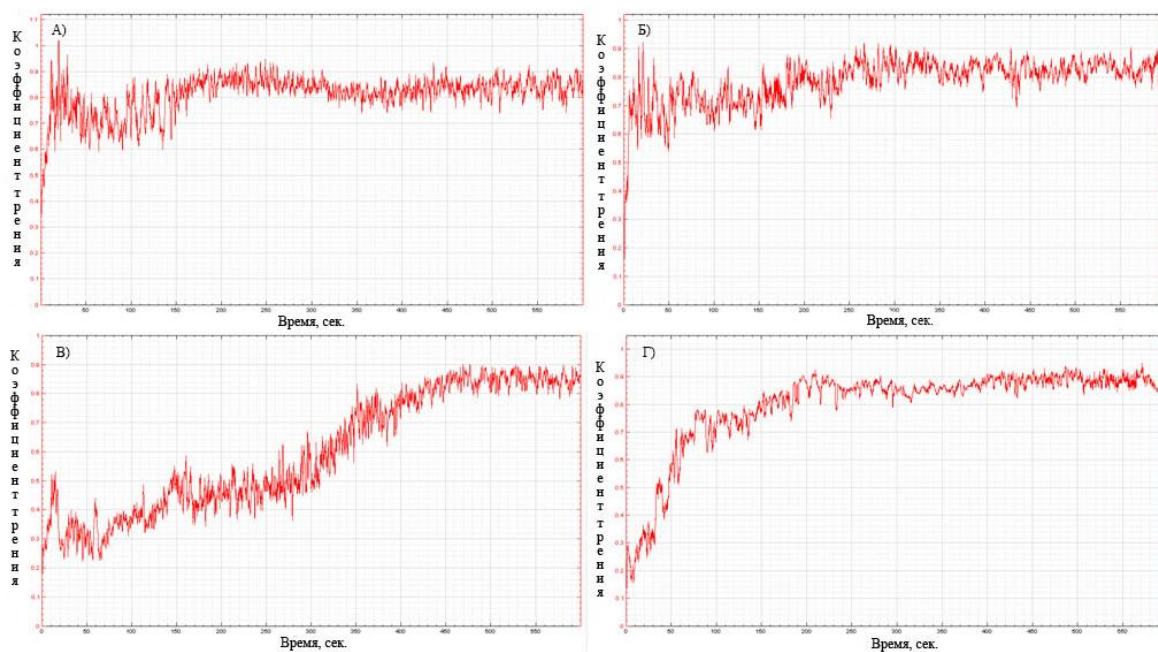


Рисунок 4.23. Коэффициенты трения образцов В при осаждении в среде кислорода. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

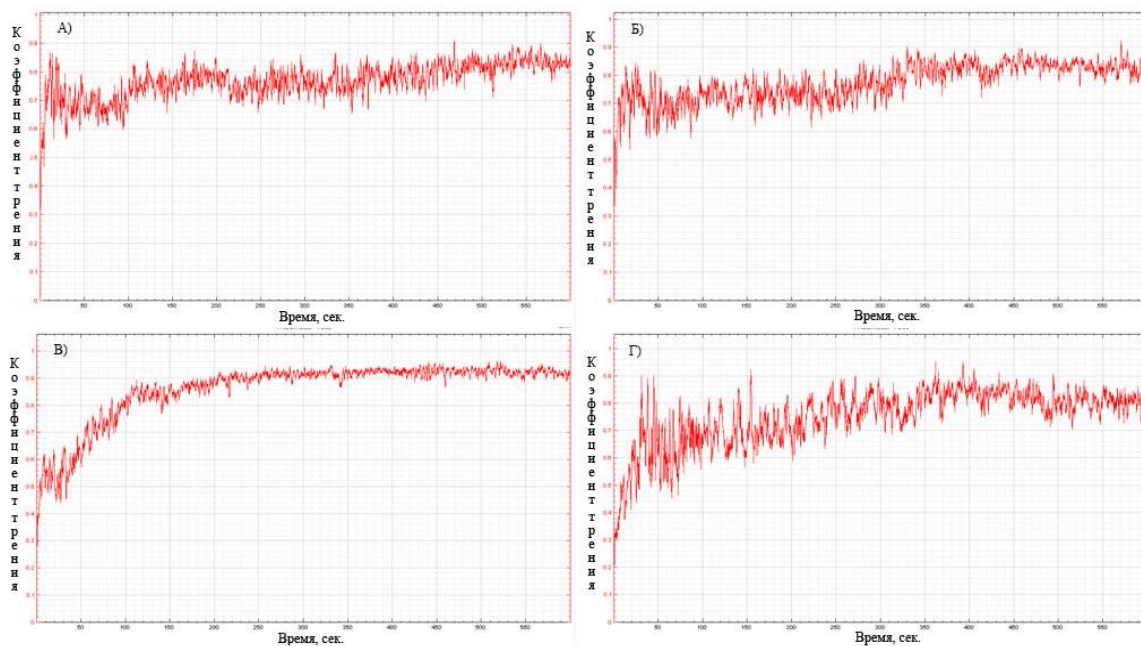


Рисунок 4.24. Коэффициенты трения образцов Г при осаждении в среде кислорода. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

На рис. 4.25–4.28 показаны графики коэффициентов трения образцов с покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al-S. Коэффициенты трения образцов лежат в пределах 0,5–0,7.

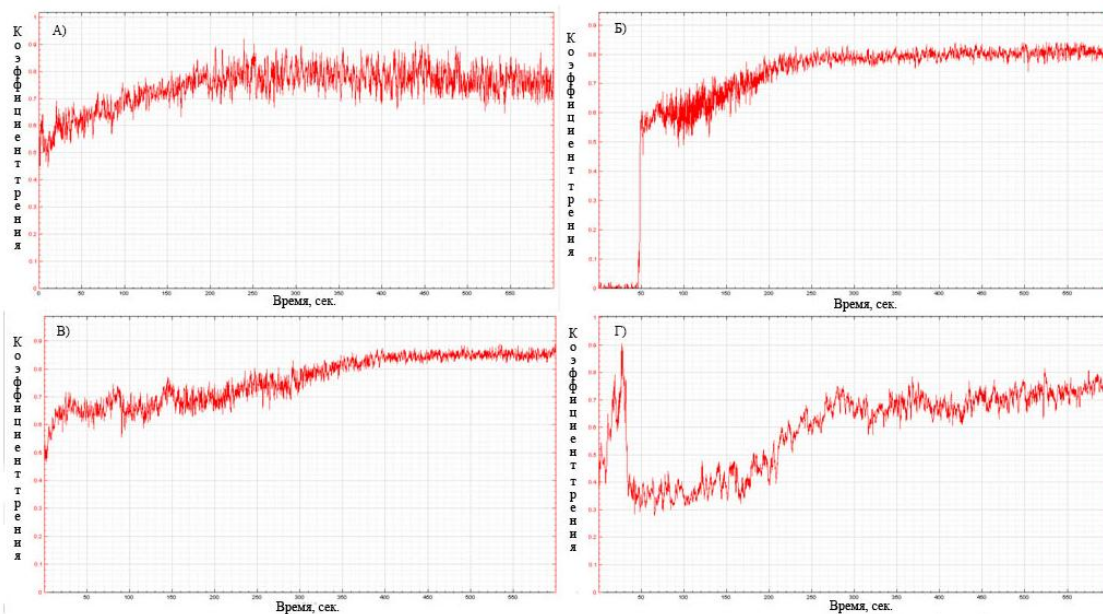


Рисунок 4.25. Коэффициенты трения образцов А при осаждении в среде ацетилена. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

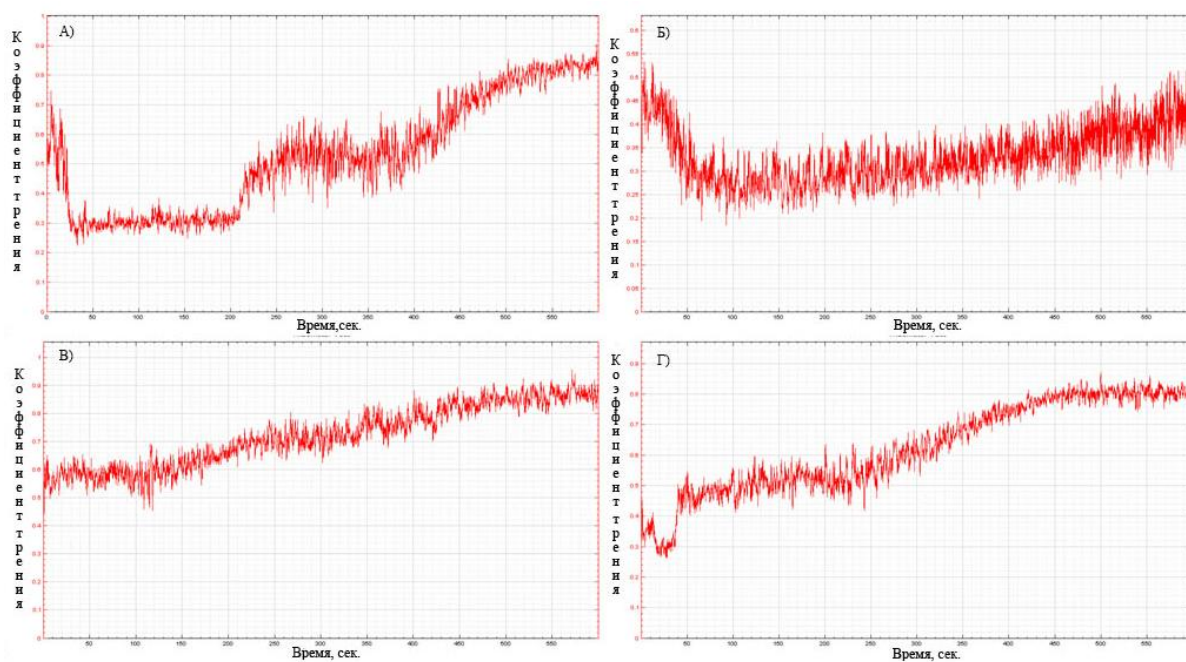


Рисунок 4.26. Коэффициенты трения образцов Б при осаждении в среде ацетилена. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

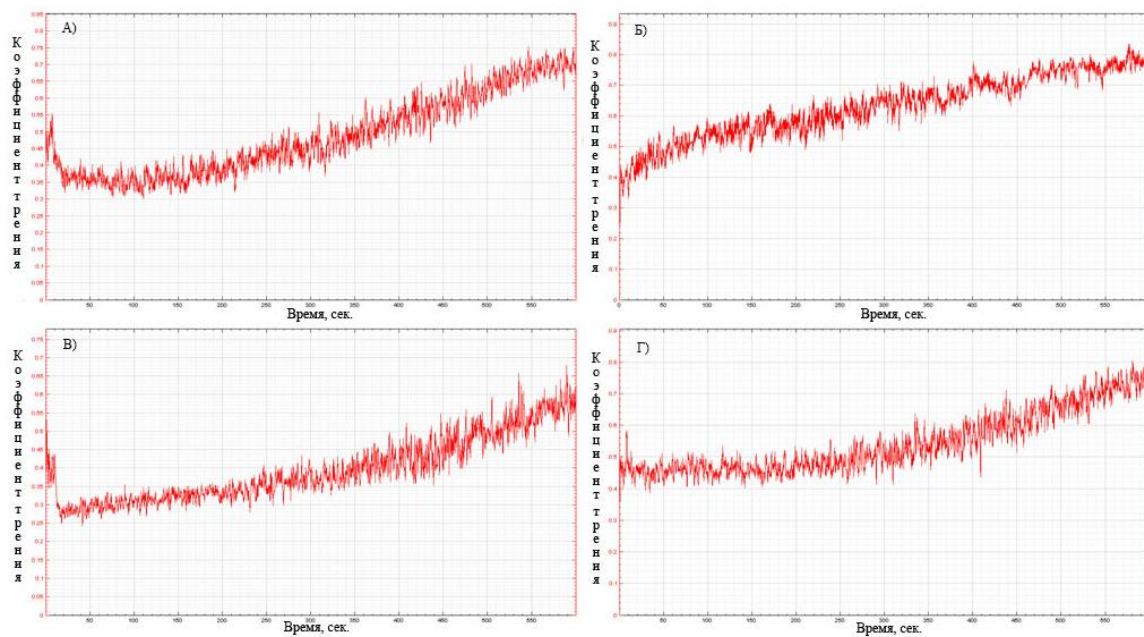


Рисунок 4.27. Коэффициенты трения образцов В при осаждении в среде ацетилена. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

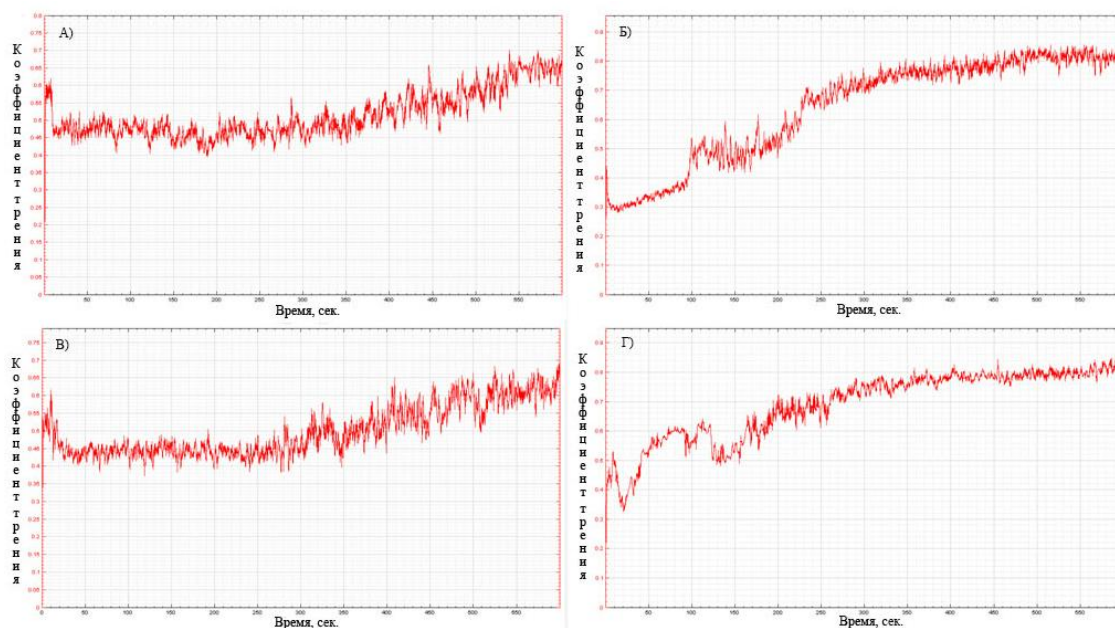


Рисунок 4.28. Коэффициенты трения образцов Г при осаждении в среде ацетилена. Расположения образцов от оси стола: а) Центр; б) $R=8$ см; в) $R=15$ см; г) $R=22$ см

Таким образом, как видно из рис. 4.17–4.28, коэффициенты трения образцов из инструментальной стали Р6М5 с однослойным покрытием на основе интерметаллидов системы Ti-Al с различным количеством слоев, от 120 до 1680, примерно одинаковы и среднее значение – 0,5. Однако длительность сопротивления покрытия износу различна и увеличивается с ростом количества слоев.

4.6 Разработка многослойного композиционного покрытия

Среди существующих принципов создания функциональных покрытий различного назначения наиболее перспективной является концепция многослойной архитектуры покрытий, так как подобные покрытия способны удовлетворять гамме зачастую противоречивых требований. Например, при использовании данной концепции можно создать конструкцию покрытия, состоящую из отдельных слоев различного функционального назначения, обеспечивающих максимальное снижение интенсивности изнашивания инструмента в различных условиях обработки. Многослойные покрытия могут интегрировать гамму строго функциональных свойств, связанных с:

- необходимостью обеспечения надлежащих по уровню и знаку остаточных напряжений;
- торможением тепловых потоков от фрикционных источников тепла, возникающих при резании;
- обрабатываемым материалами; барьерными функциями для интердиффузионных процессов между инструментальным повышением прочности адгезионной связи покрытия с субстратом;
- обеспечением сбалансированности свойств композиции «субстрат–покрытие» по твердости и вязкости;
- снижением физико-химической активности инструментального материала по отношению к обрабатываемому и т.д.

Кроме того, многослойная архитектура позволяет создавать покрытия, одновременно включающие метастабильные и многокомпонентные материалы в едином геометрическом теле и таким образом дает возможность сочетать различные концепции отдельных слоев в многослойном покрытии.

Таким образом, создание многослойных покрытий для режущего инструмента, исходя из выбора функций каждого отдельного слоя при оптимизации их последовательности и толщин, позволяет конструировать свойства и эксплуатационные характеристики инструмента с покрытием в целом.

Из анализа литературных данных видно, что современные износостойкие покрытия для упрочнения металлорежущих инструментов должны быть многослойными и каждый слой несет определенное функциональное назначение:

- адгезионный слой должен обладать максимальным кристаллохимическим подобием по отношению к материалу основы и обеспечивать прочную связь между ним и покрытием;

- промежуточный слой должен выполнять различные функции по повышению сопротивляемости инструментального материала высокотемпературной коррозии (антикоррозионные функции), уменьшению передаваемого тепла от фрикционных источников, или интенсивности диффузии между инструментальным и обрабатываемым материалами (барьерные функции), сопротивляемости процессам трещинообразования;

- износостойкий слой должен обладать максимальной физико-химической пассивностью по отношению к обрабатываемому материалу и повышать сопротивляемость изнашиванию контактных площадок инструмента.

На основе проведенных исследований были получены следующие результаты однослойных покрытий, которые представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Механические свойства однослойных покрытий

Покрытие	Микротвердость, HV _{0,05}	Критическая нагрузка начала разрушения покрытия, Н	Коэффициент трения
Ti-Al-N	1700–2800	21,5	0,7–0,8
Ti-Al-O	1300–2200	21	0,7–0,8
Ti-Al-C	2500–3400	25	0,6–0,7

На основе исследования механических свойств однослойных покрытий была предложена структура многослойных композиционных покрытий на основе нитридов, карбидов, оксидов и интерметаллида системы Ti-Al. Структура данных покрытий показана на рис. 4.29-4.32.

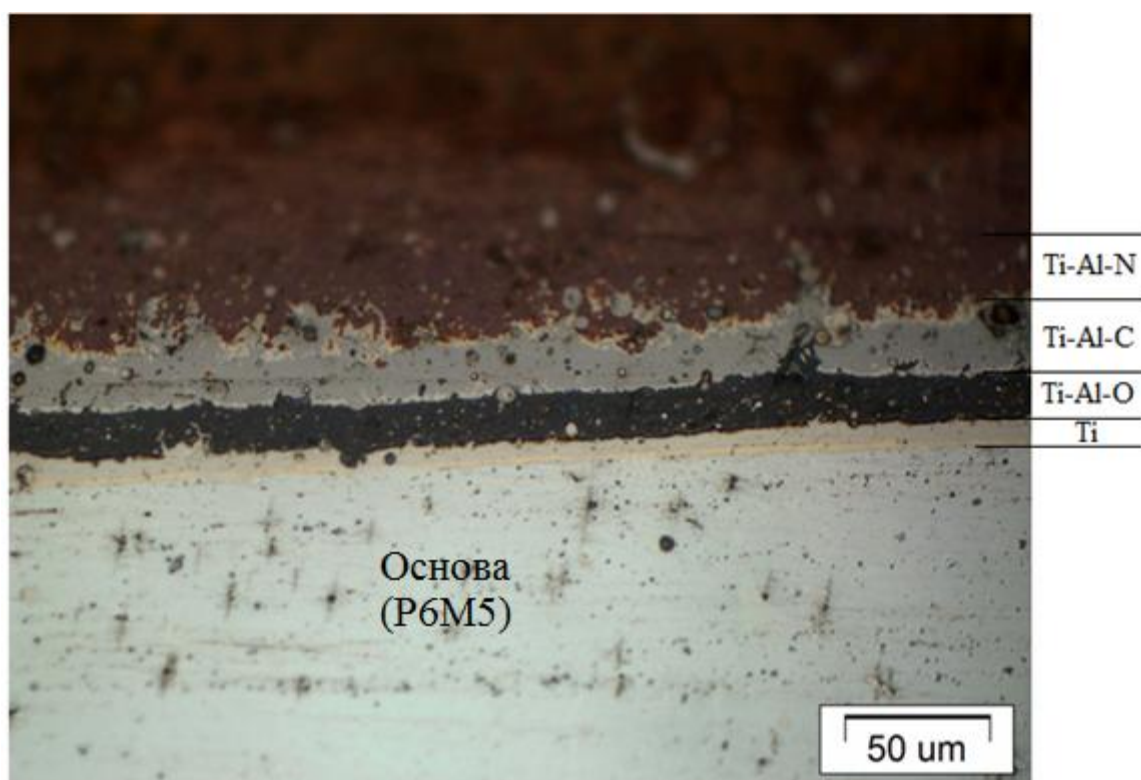


Рисунок 4.29. Композиционное покрытие с архитектурой TiAl-TiAlO-TiAlC-TiAlN

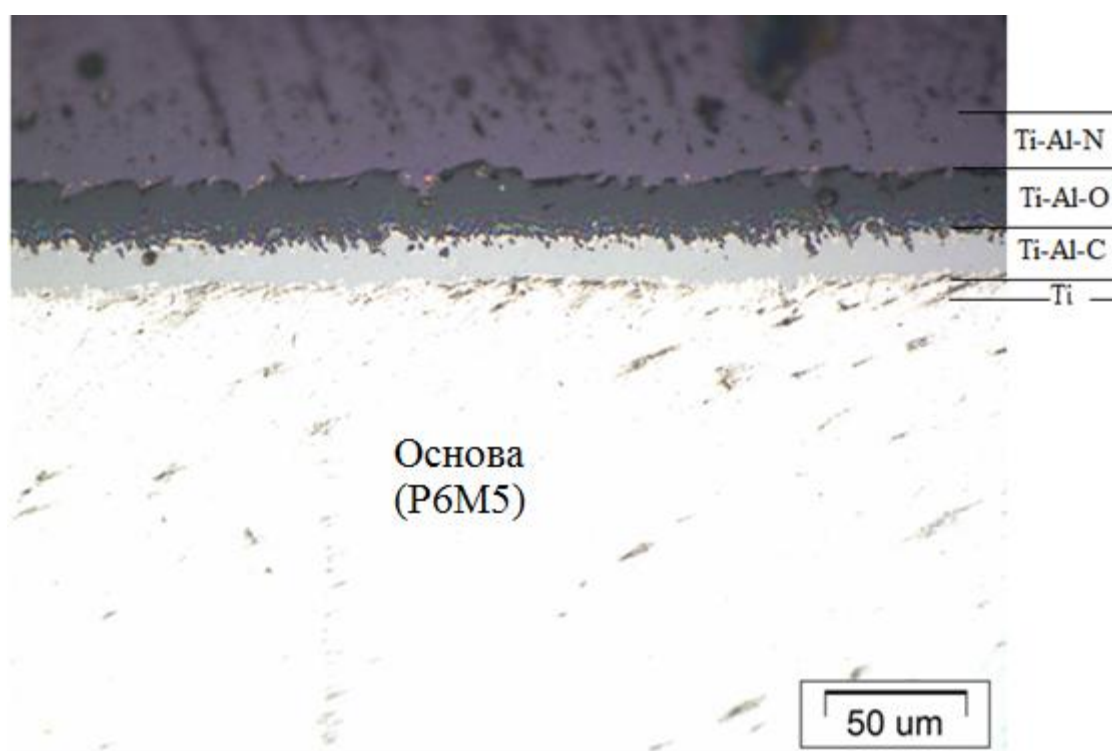


Рисунок 4.30. Композиционное покрытие с архитектурой TiAl-TiAlC-TiAlO-TiAlN

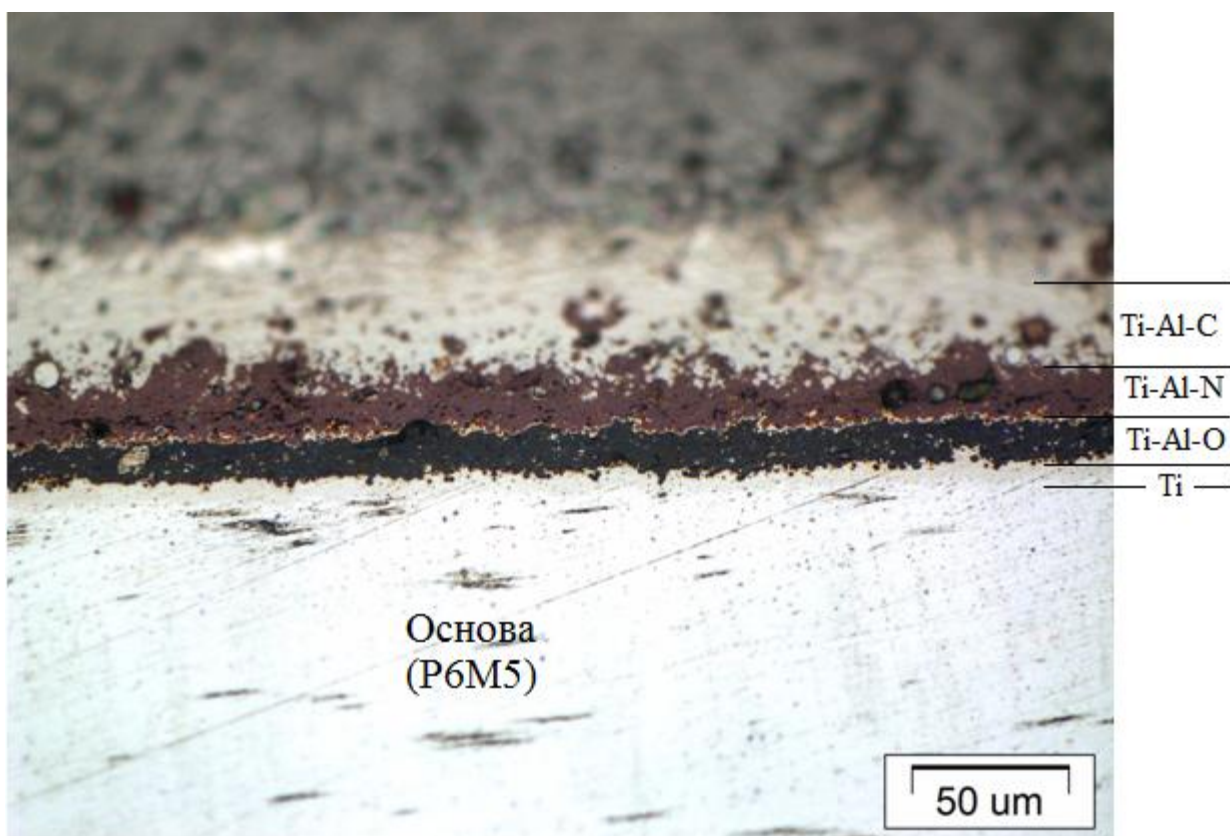


Рисунок 4.31. Композиционное покрытие с архитектурой TiAl-TiAlO-TiAlN-TiAlC

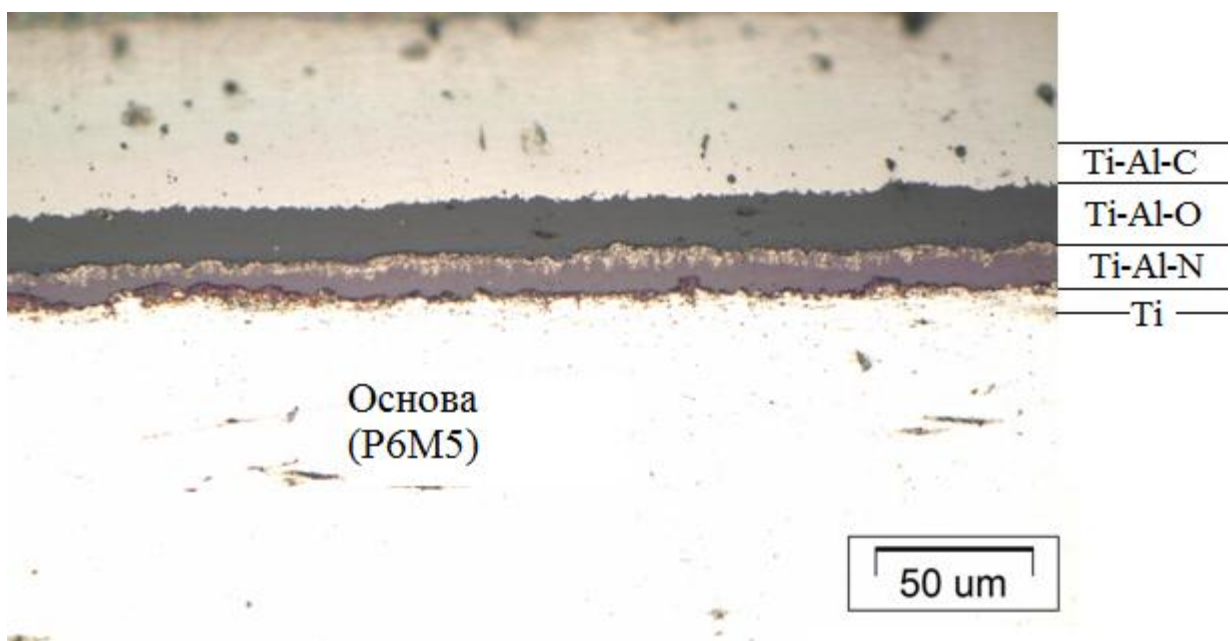


Рисунок 4.32. Композиционное покрытие с архитектурой TiAl-TiAlN-TiAlO-TiAlC

Исследование адгезионной прочности композиционных покрытий

На рис. 4.33–4.36 приведены результаты испытаний покрытия на адгезионную прочность. Все четыре предложенных вида композиционных покрытий обладают высокой адгезионной прочностью. В скретч-тесте при достижении максимальной нагрузки (30 Н) методом оптической микроскопии не выявлено отслоений и растрескивания покрытий, что является свидетельством высокой адгезии нанесенного покрытия к подложке.

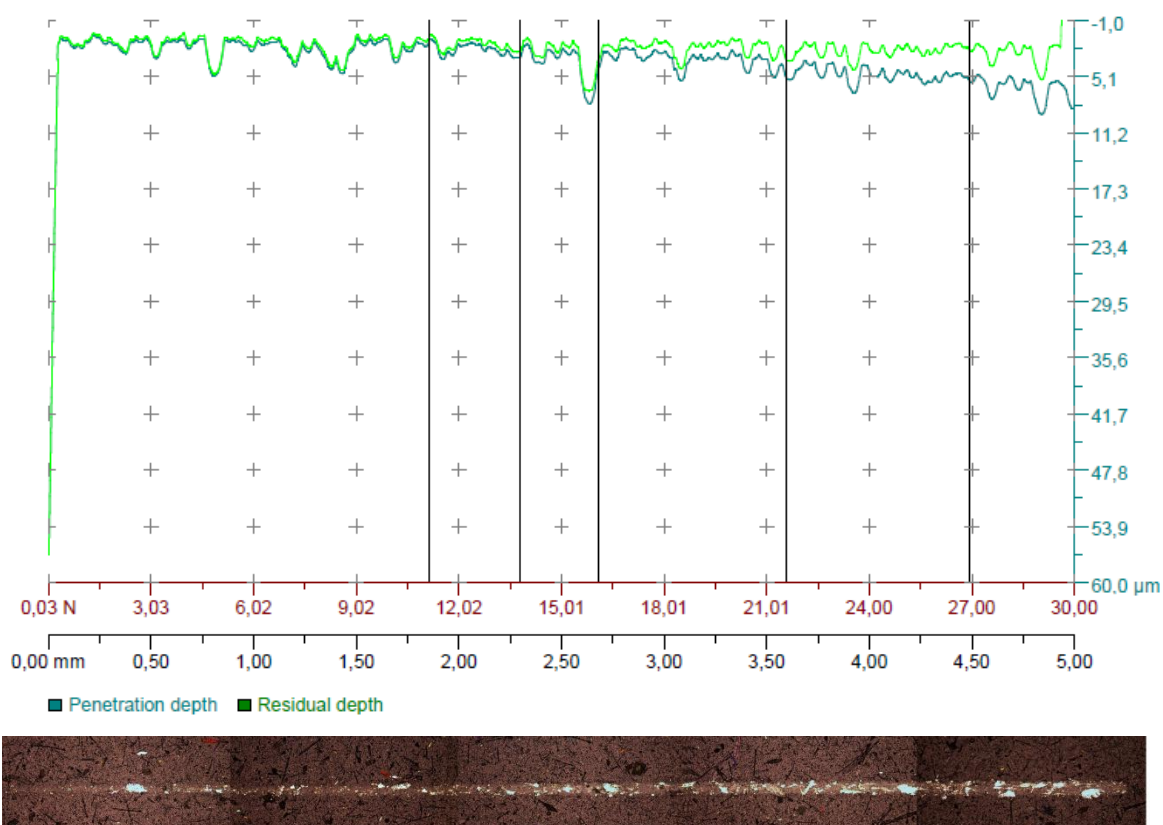


Рисунок 4.33. Результат склерометрических испытаний композиционного покрытия TiAl-TiAlO-TiAlC-TiAlN

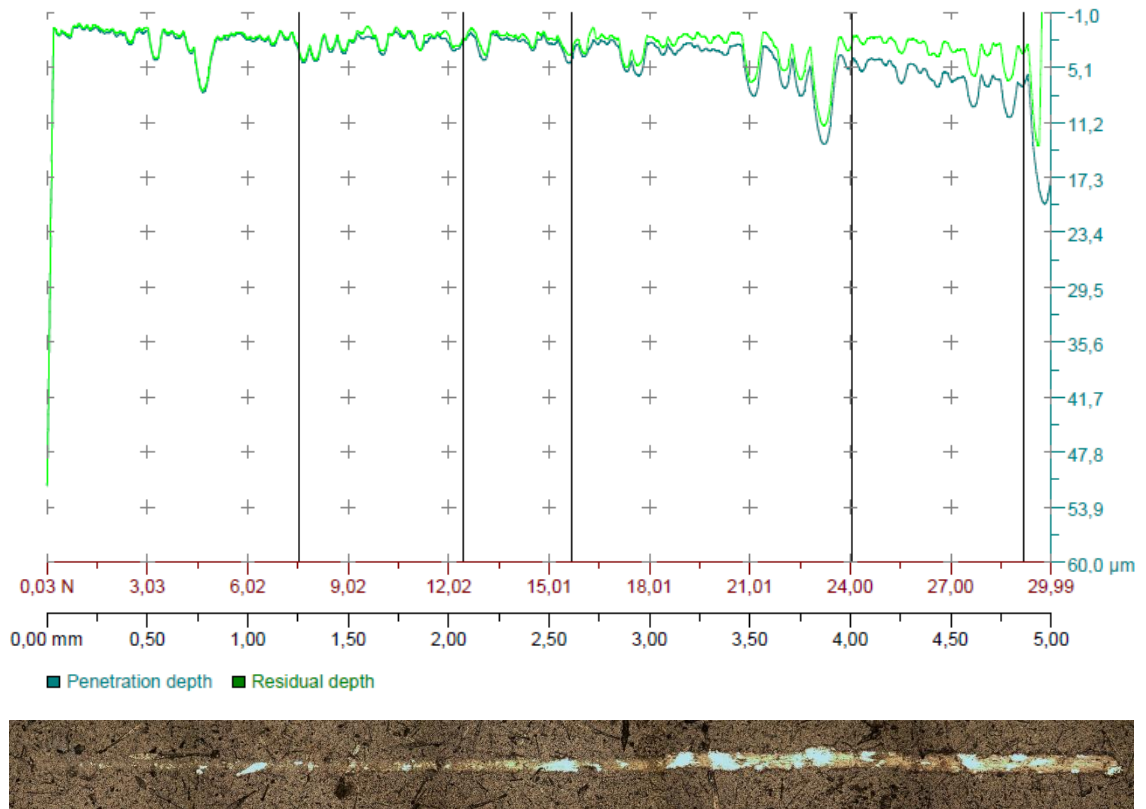


Рисунок 4.34. Результат склерометрических испытаний композиционного покрытия $\text{TiAl-TiAlO-TiAlN-TiAlC}$

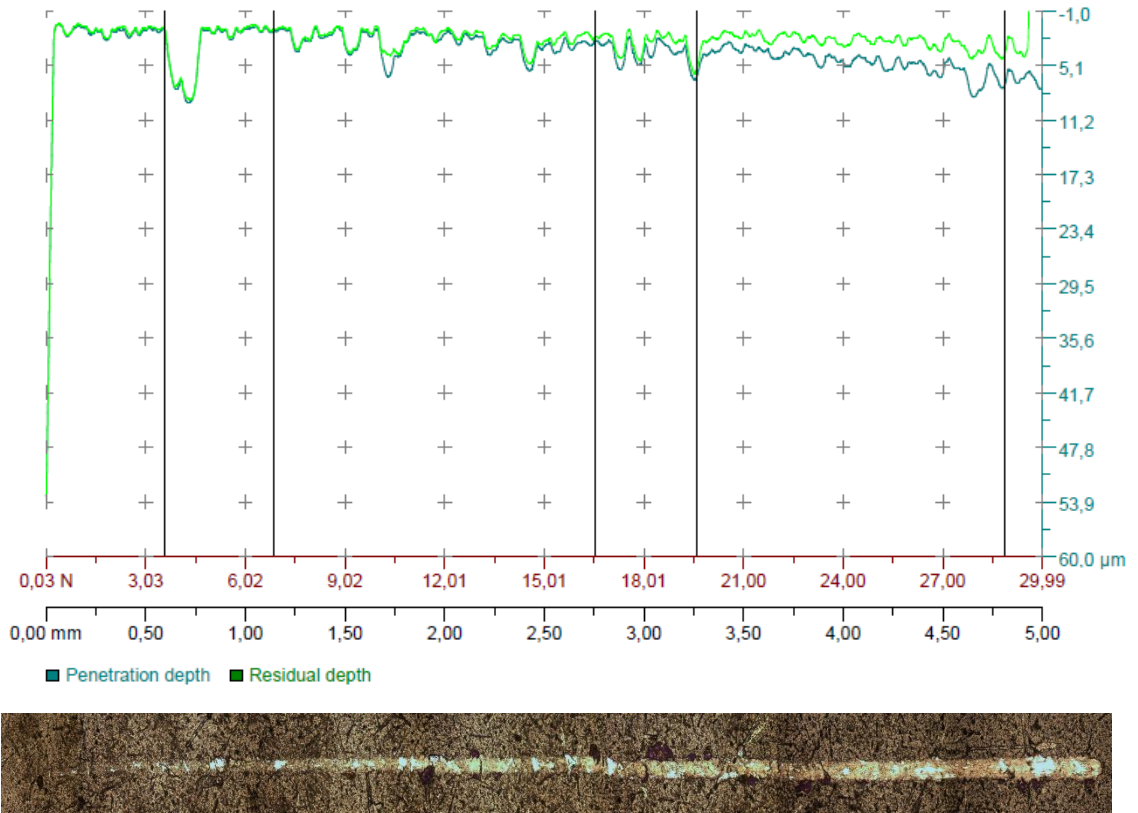


Рисунок 4.35. Результат склерометрических испытаний композиционного покрытия $\text{TiAl-TiAlN-TiAlO-TiAlC}$

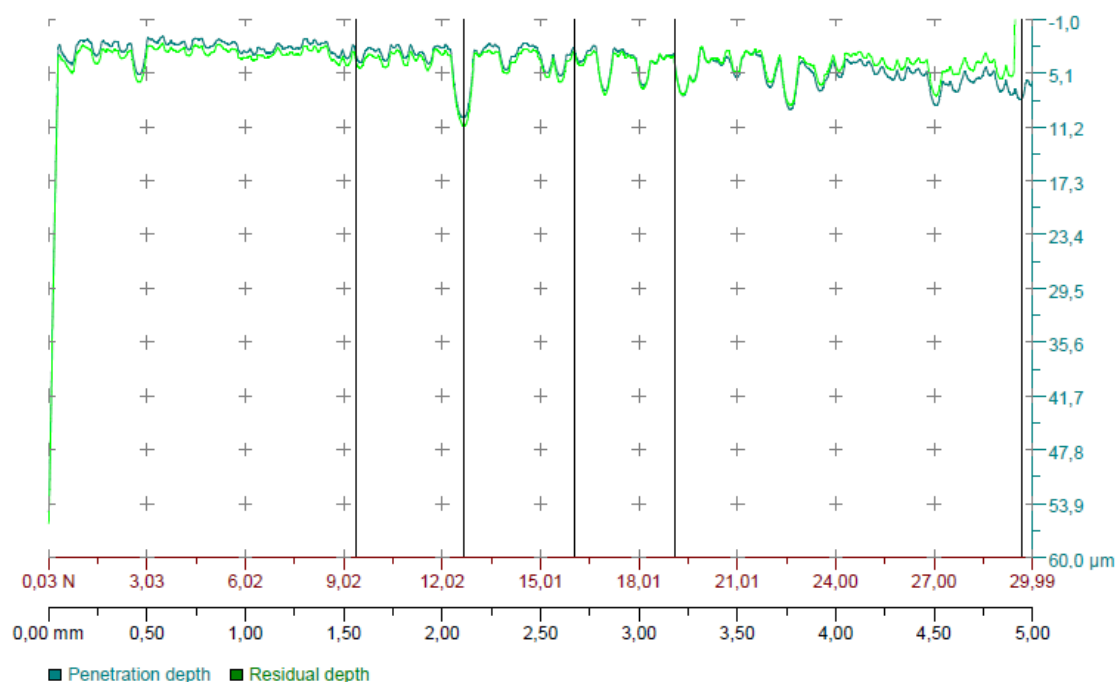


Рисунок 4.36. Результат склерометрических испытаний композиционного покрытия TiAl-TiAlC-TiAlO-TiAlN

По результатам склерометрических испытаний композиционных покрытий с различной архитектурой установлено, что при нагрузке 30Н разрушение покрытия не выявлено, так как максимальная глубина внедрения индетора составляла 7,7 мкм, а толщина наносимых покрытий 8–8,5 мкм.

В таблице 4.3 приведены результаты склерометрических испытаний композиционных покрытий.

Таблица 4.3. Результаты склерометрических испытаний

Тип покрытия	Максимальная глубина внедрения h_{max} , мкм	Нагрузка начала разрушения L_c , Н	Коэффициент упругого восстановления W_e , %
Ti-Al-O/Ti-Al-C/Ti-Al-N	5,5	—	54,5
Ti-Al-O/Ti-Al-N/Ti-Al-C	6,5	—	58,4
Ti-Al-N/Ti-Al-O/Ti-Al-C	7,7	—	51,8
Ti-Al-C/Ti-Al-O/Ti-Al-N	6,5	—	26,1

Из расчетов коэффициента упругого восстановления видно, что для первых трех композиционных покрытий упругое восстановление после снятия нагрузки составляет $We=53\%$, а для покрытия с архитектурой $TiAlC-TiAlO-TiAlN$ $We=26,1\%$. Это объясняется тем, что верхние слои покрытия сформированы карбидами и оксидами Ti и Al, коэффициент упругого восстановления которых небольшой из-за их высокой твердости и хрупкости.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что все предложенные варианты композиционных покрытий обладают хорошей адгезионной прочностью с основой, отслаивание покрытия не происходит.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что при осаждении с двух однокомпонентных катодов титана и алюминия в среде различных реакционных газов в покрытии наряду с соединениями металлов с газами (нитриды, оксиды, карбиды титана и алюминия) образуются интерметаллидные фазы $TiAl$, Ti_3Al . При этом с уменьшением толщины слоев в покрытиях увеличивается содержание интерметаллидных фаз, а также нитридов, оксидов, карбидов титана и алюминия.

3. В ходе экспериментальных исследований установлено, что микротвердость разработанных покрытий с увеличением количества слоев от 120 до 1680 возрастает от:

- 1500–1800 до 2200–2700 $HV_{0,05}$ для однослойных покрытий, синтезированных в среде азота;

- 1200–1500 до 1500–2100 $HV_{0,05}$ для однослойных покрытий, синтезированных в среде кислорода;

- 1900–2400 до 2500–3400 $HV_{0,05}$ для однослойных покрытий, синтезированных в среде ацетилена.

Это связано с увеличением содержания твердых фаз в покрытии (нитридов, оксидов, карбидов титана и алюминия).

4. Установлено, что с уменьшением толщины слоев в покрытии износостойкость увеличивается. Коэффициент трения с изменением количества и толщины слоев не изменяется и для покрытий, синтезированных в среде азота, составляет 0,7–0,8, покрытия, синтезированного в среде кислорода, – 0,7–0,8, покрытия, синтезированного в среде ацетилена, – 0,6–0,7.

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, НИТРИДОВ, ОКСИДОВ, КАРБИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al НА ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ КОНИЧЕСКИЕ ФРЕЗЫ

5.1 Разработка перспективного технологического процесса для нанесения износостойкого композиционного покрытия на твердосплавные концевые фрезы с цилиндрической головкой

На основе анализа работ авторов по упрочнению режущего инструмента был разработан технологический процесс нанесения композиционного покрытия на твердосплавные концевые фрезы. Повышение стойкости фрезы достигается за счет осаждения нанесения композиционных многослойных износостойких покрытий на основе интерметаллида системы Ti-Al/Ti-Al-N.

Для упрочнения твердосплавной концевой фрезы с цилиндрической головкой предложена следующая комбинация чередования слоев: Ti-Ti-Al/Ti-Al-N, где слои металла Ti-Al образуют трещиностойкие преграды. Подслой Ti позволит повысить прочность сцепления покрытия с основой.

Слои интерметаллида титана алюминия, осажденного среде азота Ti-Al-N, обладают хорошими физико-механическими свойствами – износостойкость, стойкость к окислению, а также выполняют термобарьерную функцию.

Чередование слоев Ti-Al-N и слоев на основе интерметаллидов Ti-Al позволяет уменьшить напряжение на стыке раздела слоев, увеличить адгезионную прочность связи слоев друг с другом. Трещины, образовавшиеся в твердых слоях, достигнув границы раздела слоев, теряют энергию для дальнейшего роста [13].

Перспективный технологический процесс плазменно-ассистированного осаждения композиционного многослойного износостойкого покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al на твердосплавные концевые фрезы с цилиндрической головкой включает в себя:

- предварительную подготовку фрез;
- загрузку фрез в камеру и откачку воздуха из камеры, создание вакуума;

- ионную чистку фрез с высокоточным плазменным источником с накаливаемым катодом;
- чистку фрез электродуговыми испарителями;
- процесс плазменно-ассистированного осаждения композиционного многослойного износостойкого покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al/Ti-Al-N;
- охлаждение фрез в вакууме.

Предварительная подготовка фрез предназначена для удаления с режущих поверхностей различных загрязнений: остатков смазочно-охлаждающей жидкости, масел, жировых пятен. Обычно применяются органические растворители: ацетон, нефрас, этиловый спирт. В труднодоступных местах очистку проводят в ультразвуковых ваннах.

Ионная очистка и активация поверхности проводится самостоятельным высокоточным плазменным источником с накаливаемым катодом «ПИНК» при напуске в камеру инертного газа аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ Па. Напряжение смещения на детали составляло до 800 В при токе высокоточного плазменного источника с накаливаемым катодом до 50 А, длительность обработки 40 минут, в том числе 2–4 минуты на предельных режимах.

Очистка поверхности фрез ионами аргона позволяет разрушить структуру поверхности и приводит к концентрации дефектов поверхностного слоя. Во время процесса ионной бомбардировки высокой энергией фреза нагревается до температуры 300 °С.

Чистка фрезы электродуговыми испарителями длится 2–4 минуты при напряжении смещения на фрезе 850 В. При этом фреза нагревается до температуры 500–550 °С.

Следующим этапом перспективного технологического процесса является плазменно-ассистированное осаждение композиционного многослойного покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al. Нанесение композиционных многослойных покрытий проводилось с двух электродуговых испарителей при давлении в камере 10^{-3} Па, напряжение смещения на фрезе составляло 140–220 В,

при токе дуги электродугового испарителя титана 80–120 А, алюминия 60–80 А. Нанесение покрытий проводилось при одновременной бомбардировке ионами рабочего газа, генерируемыми сильноточным плазменным источником «ПИНК», ток разряда составлял 5–25 А. Композиционное многослойное покрытие состоит из слоев Ti/TiAl/TiAlN. При осаждении слоя чистого титана и интерметаллида TiAl в качестве реакционного газа использовался аргон, при осаждении Ti-Al-N – реакционный газ азот.

Смена газов осуществлялась с помощью регулятора расходов газов, что позволяет осаждать покрытие в едином технологическом цикле. Общее время осаждения покрытия составило 120 минут.

На рис. 5.1 показан технологический процесс нанесения композиционного покрытия на осевой инструмент.

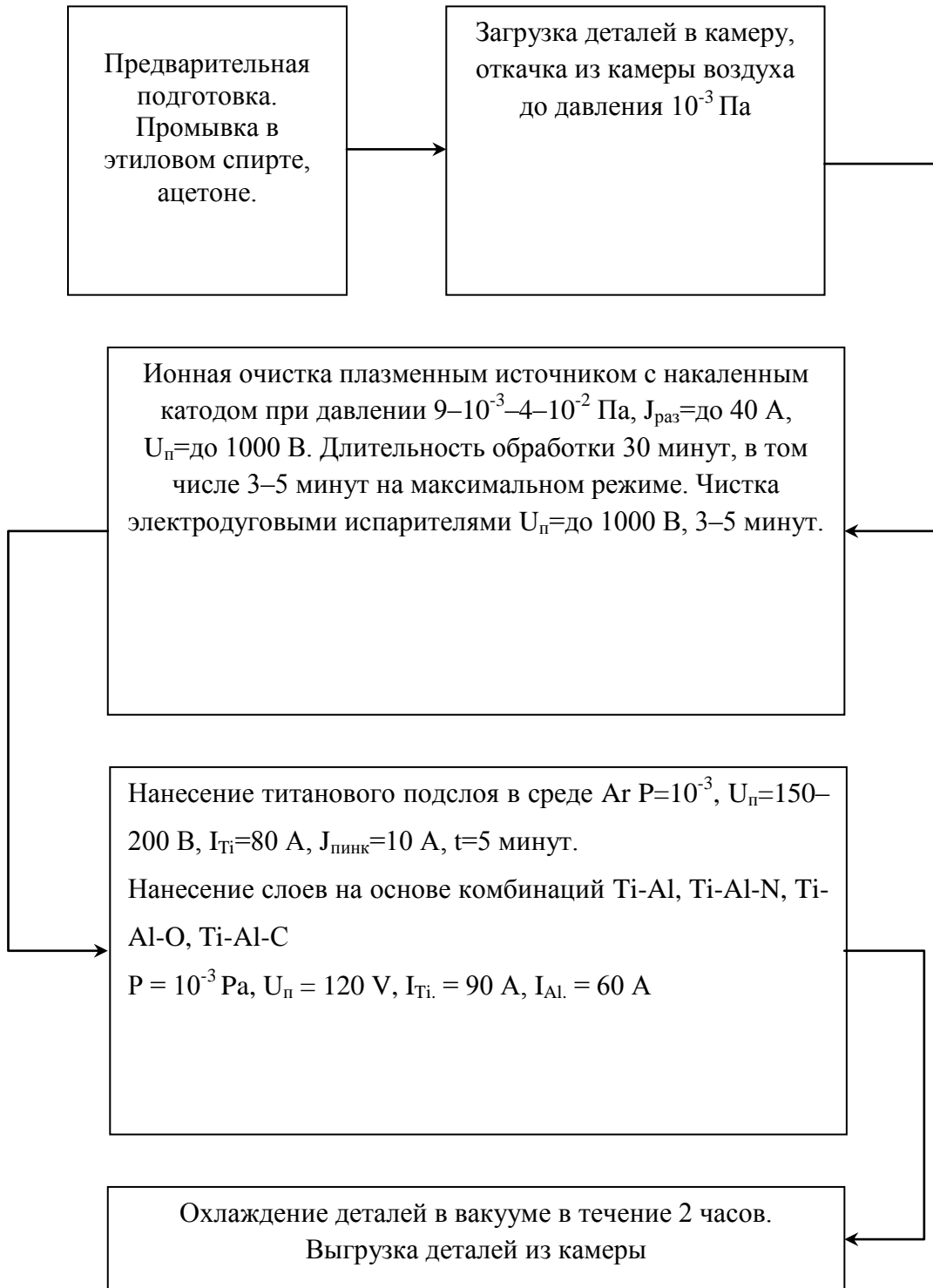


Рисунок 5.1. Блок схема технологического процесса нанесения композиционного покрытия

5.2 Результаты проведения производственных испытаний

Стойкость твердосплавных концевых фрез определялась количеством обработанных деталей до износа режущей кромки.

На рис. 5.2, 5.3 показана твердосплавная концевая фреза для обработки пера лопатки до и после нанесения покрытия.



Рисунок 5.2. Твердосплавная концевая фреза для обработки лопатки до нанесения композиционного покрытия



Рисунок 5.3. Твердосплавные концевые фрезы для обработки лопатки после нанесения композиционного покрытия

При чистовой обработке одной лопатки режущая кромка фрезы изнашивалась и пришла в негодность (рис. 5.4). После нанесения на концевые твердосплавные фрезы композиционного покрытия были проведены производственные испытания (рис. 5.5). После нанесения композиционного покрытия фрезами было обработано 12 лопаток.

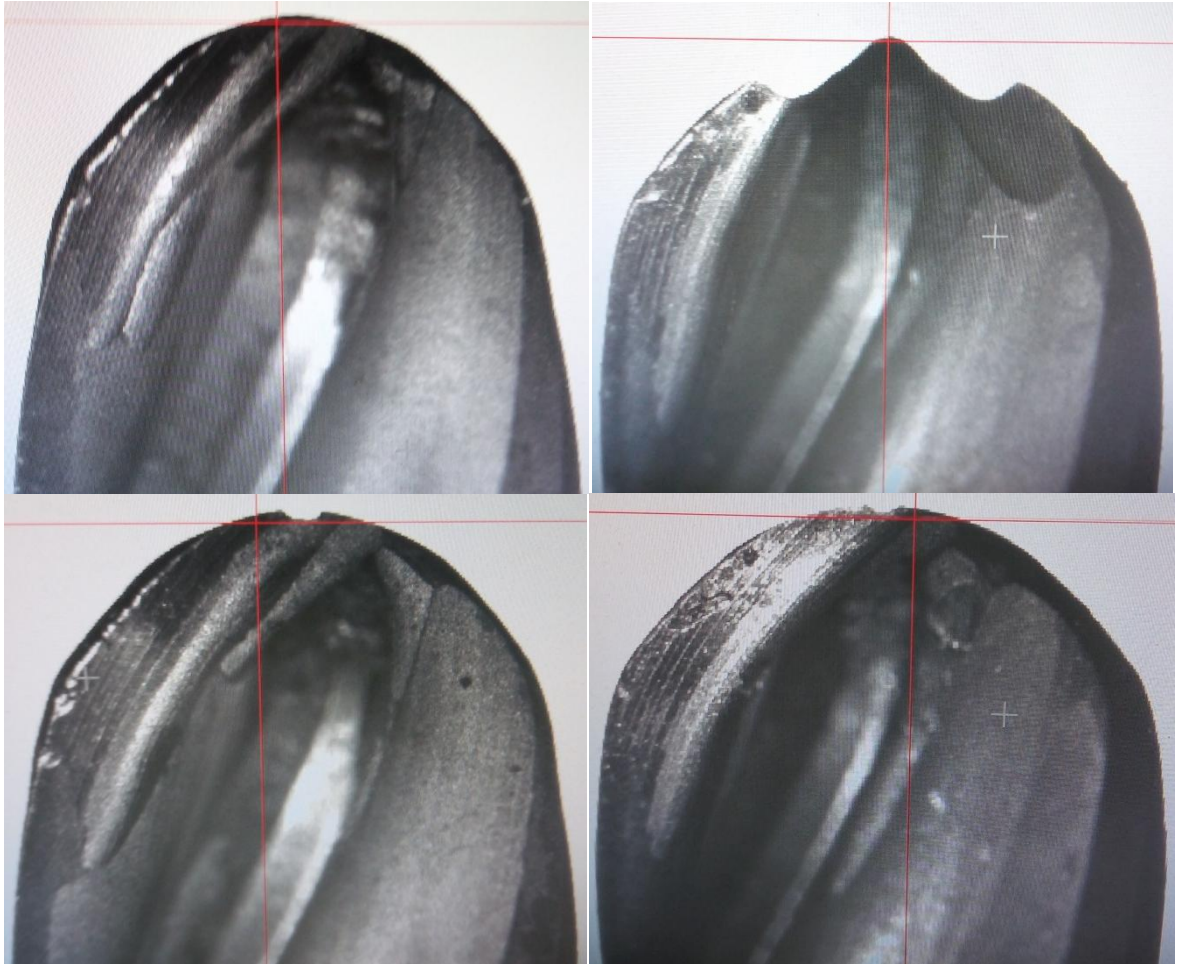


Рисунок 5.4. Режущая кромка фрезы без покрытия после обработки 1 лопатки

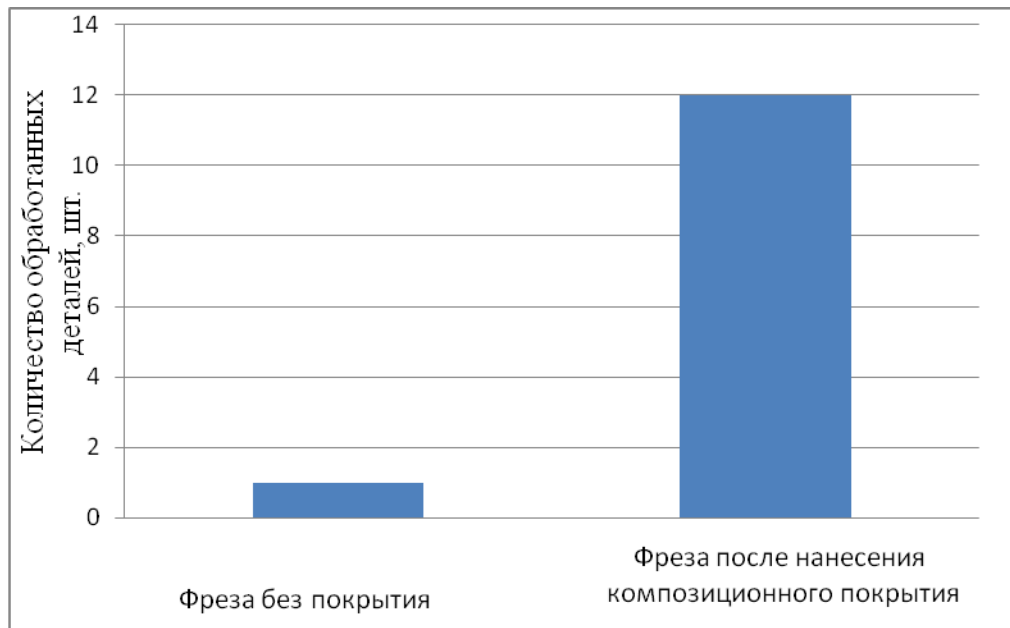


Рисунок 5.5. Стойкость фрезы без покрытия и с композиционным покрытием

Производственные испытания показали, что нанесение композиционного покрытия позволяет повысить стойкость инструмента по сравнению с инструментом без покрытия в 12 раз.

ВЫВОД ПО ГЛАВЕ 5

- 1) Разработан технологический процесс нанесения композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al на поверхность твердосплавных концевых фрез.
- 2) Производственные испытания стойкости фрез с композиционными покрытиями на основе интерметаллидов системы Ti-Al показали повышение ресурса режущего инструмента в 12 раз по сравнению с инструментами без покрытия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения композиционных покрытий на основе интерметаллидов, карбидов, оксидов, и нитридов системы (Ti-Al)-O-C-N непосредственно на поверхности инструмента из плазмы вакуумно-дугового разряда, отличающийся тем, что в покрытии наряду с оксидами, карбидами и нитридами образуются интерметаллиды системы Ti-Al различного фазового состава. При этом уменьшение толщины слоев приводит к увеличению процентного содержания фазы $TiAl_3$, а содержание фазы $TiAl$ уменьшается.
2. Разработана математическая модель и программное обеспечение, позволяющее прогнозировать стехиометрический состав покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированных в среде различных реакционных газов (N_2 , O_2 , C_2H_2) из плазмы вакуумно-дугового разряда.
3. Установлен механизм формирования в покрытиях интерметаллидов системы Ti-Al различного фазового состава при послойном осаждении в среде различных реакционных газов из плазмы вакуумно-дугового разряда, заключающемся в том, что интерметаллиды формируются при осаждении в вакууме с двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами из Ti и Al и при нагреве подложки до температуры 450 °C за счет взаимодиффузионных процессов, при этом фазовый состав покрытий определяется толщинами слоев.
4. Установлено, что при послойном осаждении из плазмы вакуумно-дугового разряда с уменьшением толщины слоев микротвердость композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al возрастает. Повышение микротвердости покрытий объясняется увеличением процентного содержания интерметаллидов. При этом увеличивается износостойкость формируемых покрытий.
5. Разработан технологический процесс нанесения композиционных покрытий на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированных в среде различных реакционных газов (N_2 , O_2 , C_2H_2) на поверхности твёрдосплавных концевых фрез. Производственные испытания стойкости фрез для чистовой обработки с разработанными композиционными покрытиями на основе интерметаллидов

системы Ti-Al показали повышение ресурса режущего инструмента в 12 раз по сравнению с инструментами без покрытия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
2. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А.Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев.. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, – 236 с.
3. Андреев, А.А. Износостойкие вакуумно-плазменные покрытия на основе титана в инструментальном производстве / А.А.Андреев, С.Н. Григорьев // Станки и инструмент, 2006, № 2, С. 19 – 24.
4. Аксёнов, Д.С. Регулировка состава Ti-Al-N покрытий, осаждаемых с применением двухканального вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы / Д.С. Аксёнов, И.И. Аксёнов, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий // ФИП 2010, т. 8, №4, С. 307–313.
5. Андреев, А.А. Субмикрослоистые композиционные покрытия TiN-CrN на стали / А.А. Андреев, В.М. Шулаев // Физическая инженерия поверхности – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 41-43.
6. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые наноструктурные TiN покрытия / А.А. Андреев, С.Н. Григорьев // Вестник МГТУ "Станкин" №3 (11), 2010.– С. 14–18.
7. Амосов, А.П. Получение многокомпонентных свс-прессованных катодов на основе тугоплавких соединений титана для нанесения вакуумно-дуговых покрытий / А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Ф. Федотов, А.А. Ермошкин, С.И. Алтухов // Известия высших учебных заведений. порошковая металлургия и функциональные покрытия.– 2011 – №1 С. 46–51.
8. Бурков, А.А. Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана / А.А. Бурков, С.А. Пячин, В.С. Комарова // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.– 2013г, №6, С. 16–24.

9. Береснев, В.М. Триботехнические и механические свойства нанокompозитных покрытий Ti-Al-N, осажденных ионно-плазменным методом / В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.Н. Дуб., Г.В. Кирик, М.К. Кылышканов // Трение и износ. 2010.– Т. 31. № 5. С. 467–474.
10. Богуслаев, А.В. Высокоскоростное финишное фрезерование лопаток моноколес /А.В. Богуслаев, А.Я. Качан, В.П. Карась // Вестник двигателестроения - 2002 г.-№1 .–С. 110–111.
11. Боровский, Г.В. Современные технологии обработки материалов / Г.В. Боровский, С.Н. Григорьев, А.Р. Маслов – М.: Машиностроение, 2015–.304с.
12. Богуслаев, А.В. Формообразование сложно-профильных поверхностей осевого моноколеса с широкохордными лопатками высокоскоростным фрезерованием /А.В. Богуслаев, А.Я. Качан, В.П. Карась, П.Д. Жеманюк, В.Ф.Мозговой // Вестник двигателестроения – 2004 . –№3. С. 16–19.
13. Варданян, Э.Л. Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумного дугового разряда : дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. - Москва, 2015. 133 с.
14. Верещака, А.С. Повышение работоспособности режущего инструмента при обработке труднообработываемых материалов путем применения наноструктурированного износостойкого покрытия и твердого сплава оптимального состава / А.С. Верещака, А.В. Дачева, А.И. Аникеев // Известия МГТУ "МАМИ"– 2010.–№1(9).
15. Верещака, А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойким покрытием / А.С. Верещака -М.: Машиностроение,1993.– С. 368.
16. Верхотуров, А.Д. Электроискровое упрочнение твёрдосплавного режущего инструмента алюминием и композиционной керамикой на основе ZrB₂ / А. Д.Верхотуров, Л. А. Коневцов // Перспективные материалы.– 2007.– №3, С.72–80.

17. Волосова, М.А. Вакуумно-плазменные технологии: получение наноструктурных покрытий триботехнического и инструментального назначения / М.А. Волосова // Вестник МГТУ “Станкин”.– 2010. –№ 4 (12) С.66–72.
18. Григорьев, С.Н. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента / С.Н. Григорьев, В.П. Табаков, М.А. Волосова. Старый Оскол: ТНТ.– 2011.–. 269с.
19. Галышев, С.Н. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методами СВС / С.Н. Галышев, Н.Г. Зарипов // Композиты и наноструктуры. – 2012. – № 2. – С. 5–10.
20. Галышев, С.Н. Синтез металлокерамики на основе $Ti - Al - C$ в условиях свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, П.М. Бажин, А.М. Столин, А.Е. Сычёв. // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.– 2010.– №2 С. 81–86.
21. Гостев, Г.В. Исследование закономерностей рассеивания стойкости торцевых и концевых фрез / Г.В. Гостев, В.А. Колюнов, Е.В. Гусев // Физико-химические процессы резания материалов: Межвузовский сборник. Чебоксары.–1986. – С. 75–77.
22. Гадалов, В.Н. Повышение работоспособности и качества режущих инструментов с электрофизическими покрытиями поверхностным пластическим деформированием - выглаживанием / В.Н. Гадалов, Е.Ф. Романенко // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации.–2015.– С. 288–290.
23. Горохов, В.А. Система приспособлений для обработки деталей методом поверхностно пластического деформирования / В.А. Горохов // М.: ВНИИТЭМР, 1989.– 48 с.
24. Гуревич, Л. М. Структура и свойства интерметаллидного титано-алюминиевого композита после закалки / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, В.Н. Арисова, В.В. Метелкин, С.Ю. Качур // Известие ВГТУ, 2008, № 10, С. 28-31.

25. Гуревич, Л. М. Структура и свойства слоистых титано-алюминиевых композитов, упрочненных частицами интерметаллидов / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, В.Н. Арисова, О.С. Киселёв, А.Ю. Кондратьев, В. В. Метелкин // Известия волгоградского государственного технического университета.–2009.–С.5–11.
26. Гуревич, Л. М. Свойства интерметаллидных прослоек в слоистых титано-алюминиевых / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, Д.В. Проничев, В.Н. Арисова, О.С. Киселев, А.Ю.Кондратьев, С.В. Панков // Известия волгоградского государственного технического университета.–2009.–С.35–40.
27. Демин, Ф. И. Технология изготовления основных деталей газотурбинных двигателей / Ф.И. Демин, Н.Д. Проничев, И.Л. Шитарев //: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 2002. – 328 с.
28. Елкин, М.С. Исследование влияния износостойких покрытий режущего инструмента на параметры качества обработанной поверхности при фрезеровании концевыми фрезами лопаток моноколес ГТД: дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук.– Рыбинск, 2015.181с.
29. Жеманюк, П.Д. Формообразование сложно-профильных поверхностей моноколес высокоскоростным фрезерованием / П.Д. Жеманюк, В.Ф. Мозговой, А.Я. Качан, В.П. Карась // Газотурбинные технологии - 2003.– №5 (26) – С. 18–21.
30. Зорев, Н.Н. Обработка стали твердосплавным инструментом в условиях прерывистого резания с большими сечениями среза / Н.Н. Зорев // Вестник машиностроения.– 1963.– №2.
31. Киреев, Р.М. Синтез покрытий из нитридов и карбидов интерметаллида систем Ti-Al конденсацией плазменных потоков, генерируемых вакуумной дугой / Р.М. Киреев // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2008.– т.10 №1(26) С.96–99.
32. Каменева, А.Л. Исследование структуры и свойств пленок на основе Ti-Al-N, формируемых методом магнетронного распыления / А.Л. Каменева, И.И.

- Замалетдинов // Конструкции из композиционных материалов. 2009.–№3, с. 62–67.
33. Кузнецов, С.И. Влияние состава порошковой композиции Ti-Al на процессы лазерного спекания и синтеза интерметаллидов / С.И. Кузнецов, С.А. Нефедов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2005.–т.7, №1, С. 35–42.
 34. Клушин, М.И. О физических основах сверхскоростного резания металлов / М. И. Клушин // Труды ГПИ. – Горький, 1961. – С. 15–22.
 35. Кочина, Т.Б. Применение высокопроизводительного режущего инструмента при механической обработке жаропрочных сплавов на никелевой основе/ Т.Б. Кочина // Обработка материалов резанием. 2009.–№3(51).
 36. Козаков, А.Т. Состав окисных пленок зоны лазерной импульсной обработки быстрорежущих сталей и его влияние на эффективность работы металлорежущего инструмента / А.Т. Козаков С.И. Яресенько // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009.– т.11, №5.
 37. Локтев, Д.А. Методы и оборудования для нанесения износостойких покрытий / Локтев Д.А., Е. Ямашкин // Стружка, 2007.– №4(19).
 38. Лоладзе, Т. Н. Стружкообразование при резании металлов / Т. Н. Лоладзе. – М.: Машгиз, 1952. –200 с.
 39. Лучанинов, А.А., Покрытия системы Ti-Al-N, нанесенные PVD методами / А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий // Физическая инженерия поверхности. – 2012. –Т. 10, № 1. – С. 4–21.
 40. Мухин, В.С. Современные научные, методологические и производственные проблемы высокотехнологичного машиностроения (на примере авиадвигателестроения): учебное пособие / В. С. Мухин; Уфимский гос. авиац. техн. ун-т. Уфа: УГАТУ, 2014.– 677 с.
 41. Маккларенс, Э. Покрытия для острых режущих кромок / Э. Маккларенс // Metalworking world. – 2011. № 3. – С. 32–33.
 42. Маслова, А.Н. Справочник металлиста в 5-ти томах / под ред. Маслова А.Н. – М.: Машиностроение, 1977.–

43. Некрасов, С. С. Повышение ресурса твердосплавных концевых фрез при обработке литейных сталей аустенитного класса: дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук.–
44. Прихна, Т. А. Механические свойства материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C / Т.А. Прихна, С.Н. Дуб, А.В. Старостина, М.В. Карпец // Сверхтвердые материалы.– 2012.– № 2.– 24 с.
45. Подчерняева, И.А. Влияние послойного ЭИЛ на свойства композиционного электролитического покрытия системы Ni–B / И.А. Подчерняева, М.А. Тепленко, А.Д. Костенко // Порошковая металлургия.– 2004.– № 1/2, С. 42–46.
46. Подураев, В. Н. Автоматически регулируемые и комбинированные процессы резания / В. Н. Подураев. - М.: Машиностроение, 1977. - 304 С.
47. Подчерняева, И.А. Электроискровое легирование конструкционных сплавов композиционным материалом на основе TiCN–AlN / И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк // Порошковая металлургия.–2000.– № 5/6, С. 21–29.
48. Резников, Н. И. Скоростное резание металлов с большими подачами / Н. И. Резников. - М.: Машгиз, 1957. – 136 с.
49. Скубачевский, Г.С. Авиационные газотурбинные двигатели. Конструкция и расчет деталей / Г.С. Скубачевский– М.. Машиностроение.–1974.– 520 с.
50. Боровский, Г.В. Современные технологии обработки материалов / Г.В. Боровский, С.Н. Григорьев, А.Р. Маслов – М.: Машиностроение, 2015.–304 с.
51. Сахнюк, Н.В. Качество поверхности при высокоскоростном фрезеровании лопаток компрессора из титанового сплава BT8 / Н.В. Сахнюк, А.Я. Качан // Вестник двигателестроения.– 2006.–№2, С.81–84.
52. Сметкин А.А., Муратов К.Р., Шаипов Р.Ф. Электронно-микроскопические исследования покрытий Ti–Al–N. Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2013. Том 15. № 3, стр 74-81.
53. Старков, В.К. Технологические методы повышения надежности обработки на станках с ЧПУ / В.К. Старков. - М. ; Машиностроение, 1984. - 119 с.

54. Ситкина, Л.П. Эффективность технологии лазерной упрочняющей обработки в инструментальном производстве / Л.П. Ситкина, С.И. Яреско // известия волгоградского государственного технического университета.– 2013.–№: 7 (110). С.40–43.
55. Солоненко, В.Г. Повышение качества режущих инструментов / В.Г. Солоненко, Л.А. Солоненко, И.В. Двадненко // СТИН.– 2007.– №6. С. 12–15.
56. Туркка, К. Повышение скорости обработки жаропрочных и титановых сплавов концевыми фрезами / К. Туркка // Metalworking world. – 2011. № 1. – С. 19.
57. Титов, В. А. Покрытия режущего инструмента. Состояние вопроса и перспективы / В. А. Титов // НМ–оборудование. – 2004. – №1. – С. 26–29.
58. Ягубова, И.Ю. Динамика фазообразования при нагреве в многослойных нанопленках системы Ti-Al / И.Ю. Ягубова, А.С. Рогачев, А.Э. Григорян, М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочков // Известия РАН. Серия физическая.– 2007.–т.71,№2. С. 278–279.
59. Федотов, А.Ф. Состав, структура и свойства многокомпонентных СВС-прессованных катодов системы Ti–C–Al и полученных из них вакуумно-дуговых покрытий / А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, А.А. Ермошкин, В.Н. Лавро, С.И. Алтухов // Упрочняющие технологии и покрытия. –2013.– № 8 С.33–38.
60. Яресенько, С.И. Нанопленки оксидов металлов зоны лазерной обработки инструментальных сталей и их влияние на работоспособность металлорежущего инструмента / С.И. Яресенько // Физическая мезомеханика,– 2004.– №7 Спец. выпуск Ч.2 С.216–219.
61. Пат. №2479384 Рос. Федерация. Способ получения материалов на основе Ti–Al–C самораспространяющимся высокотемпературным синтезом или реакционным спеканием порошковой металлургией / Бажин П.М., Столин А. М.

62. Общемашиностроительные нормативы режимов резания для многоцелевых станков фрезерно-сверлильно-расточной группы, -М.: ВНИИТЭМП, –1986–. 159 с.
63. Appel, F. Gamma Titanium Aluminide Alloys / F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring // : Science and Technology. Weinheim: Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,– 2011.– 745 p.
64. ABE E., M. The structure of a new e-phase formed during the early stage of crystallization of ti±48 at.% al amorphous film / E. ABE, M. OHNUMA and M. NAKAMURA. // Acta metallurgica.– 1999.– vol. 47, № 13, P. 3607–3616.
65. Burkov, A.A. Formation and Study of Electrospark Coatings Based on Titanium Aluminides / A.A. Burkov // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, –2013.– Vol. 7, № 3, P. 515–522..
66. Becker, S. Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intermetallic TiAl and of TiAl Alloys / S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr, and M. Schütze // Oxidation of Metals, –1992.–Vol. 38, №. 5/6.
67. Bouzakis, K-D. Correlation of the Impact Resistance of Various Doped CrAlN PVD Coatings with Their Cutting Performance / K-D Bouzakis, N. Michailidis, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, E. Lili // Surface and Coatings Technology, – 2008.– Vol. 203, № 5–7, P. 781–785.
68. Byrne, G. Advancing Cutting Technology / G. Byrne, D. Dornfeld, B. Denkena // CIRP Annals. –1995.–Vol 52. P. 64–71.
69. Caron, M. Calculation of a Al-Ti-O-N quaternary isotherm diagram for the prediction of stable phases in TiN/Al alloy contact metallization / M. Caron, G. Gagnon, V. Fortin //J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 4468-4470.
70. Dobrzanski, L. A. Structure and properties PVD and CVD coatings deposited onto edges of sintered cutting tools / L. A. Dobrzanski, M. Staszuk, K. Golomberg // Archives of metallurgy and materials. – 2010.– № 1(55). – P. 187–193.
71. Dobrzanski, L.A. Structure and properties of the TiN and Ti(CN) coatings deposited in the PVD process on the high-speed steels/ L.A. Dobrzanski, M.

- Adamiak. // *Journal of Materials Processing Technology*. –2003.– vol. 133, P. 50 – 62.
72. Das, K. The Al-O-Ti (Aluminum-Oxygen-Titanium) System / K. Das, P. Choudhury, S. Das // *Journal of Phase Equilibria*. –2002.– V. 23, № 6. P. 525–536.
73. Derflinger, V.H. Mechanical and structural properties of various alloyed TiAlN-based hard coatings / V.H. Derflinger A. Schütze M. Ante. // *Surface and Coatings Technology*. –2006.–Vol. 200, P. 4693–4700.
74. Fuhui, W. The Oxidation Resistance of a Sputtered, Microcrystalline TiAl-Intermetallic-Compound Film / W. Fuhui, L. Hanyi, W. Weitao // *Oxidation of Metals*, –1995.–Vol. 43.
75. Gulbinski, S.W. Evaluation of phase, composition, microstructure and properties in TiC/a-C:H thin films deposited by magnetron sputtering / Gulbinski, S W. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholinski // *Appl. Surf. Sci.* 239.–2005.–P. 302–310.
76. Harsh, A. Structural and mechanical properties of reactively sputtered TiAlC nanostructured hard coatings / Harsh, A. Chaliyawala, Gaurav G., Praveen K., G. // *Surface & Coatings Technology*.– 2015.
77. Joshi, A. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides / A. Joshi, H.S. Hu // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – Vol. 76-77. – P. 499-507.
78. Kimura, A. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti_{1-x}Al_xN films / A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120-121. – P. 438-441.
79. Kim, Y.-W., *Acta metall. mater.*, 1992, 40, 1121
80. Knotek, O. Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum / O. Knotek, W.D. Münz, T. Leyendecker // *Vac. Sci. Technol.*–1987.–
81. Knotek, O. The structure and composition of Ti-Zr-N, Ti-Al-Zr-N and Ti-Al-V-N coatings / O. Knotek, M. Böhmmer, T. Leyendecker, F. Jungblut // *Materials Science and Engineering: A*.– 1988.–Vol. 105–106. P. 481–488.

82. Karabi, D. The Al-O-Ti (Aluminum-Oxygen-Titanium) / D. Karabi, C. Pritha // System. Journal of Phase Equilibria.– 2002.– Vol. 23 No. 6.
83. Lipsitt, H. A. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys / H. A. Lipsitt // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.– 1985.– P. 351.
84. Liu, Z.-J. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti-Al-N solid solution films / Z.-J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 468. – P. 161-166.
85. Lp, X. L. Reactions and phase relations in the Ti-Ai-O system / X. L. Lp, R. Hillel , F. Teyssandier , S. K. Choi // Acta Metallurgica et Materialia.– 1992.– Vol. 40. P. 3149–3157.
86. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys / C. Leyens, M. Peters // Fundamentals and Applications.–2003.– 532 p.
87. Lo´ pez de Lacalle LN Cutting Tools for Hard Machining / Lacalle LN. Lo´ pez de, A. Lamikiz, J. Ferna´ ndez, I. Azokona // Book Hard Machining.– 2010.–
88. Lei, S. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater / S. Lei, W. Yongxin // Surface and Coatings Technology.– 2013.– Vol. 226. P. 40-50.
89. Lei, S. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design / S. Lei, W. Yongxin // Tribology International.– 2015.–Vol. 82, P. 78-88
90. Locci, I.E. Term Oxidation of Model and Engineering TiAl Alloys / I.E. Locci, M.P. Brady // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.– 2001.– V. 646.
91. McIntyre, D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanisms / D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hekansson //J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67. – P. 1542- 1553.
92. Zhang, M.-X. Phase diagram of Ti-Al-O at 1100°C / M.-X. Zhang, K.C. Hsieh, J. DeKock, Y.A. Chang. // Scripta Metallurgica et Materialia.– 1992.–Vol. 27. P. 1361–1366.

93. PalDey, S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review / S. PalDey, S.C. Deevi // Mater. Sci. Eng. – 2003. –Vol. A342. – P. 58–79.
94. Panjan, P. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature / P. Peter, N. Boris, C. Miha, Z. Anton // Vacuum – 1999. – Vol. 53. – P. 127–131.
95. Rebouta, L. Oxidation resistance of (Ti, Al, Zr, Si)N coatings in air / L. Rebouta, F. Vaz, M. Andritschky // Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 70-74.
96. Sundheendra, P. Deposition of Ti-Al intermetallic composite by reactive thermal evaporation / P. Sundheendra, A.O. Surendranathan, N.K. Udayashankar // Procedia Materials Science 5.–2014.– P.962 – 968.
97. Sun, Z.M. Structure and bulk modulus of M_2AlC ($M = Ti, V, \text{ and } Cr$) / Z.M. Sun, R. Ahuja, L. Sa, J.M. Schneider // J. Applied Physics Letters - 2003. - V. 83. - № 6 . - P. 1-3.
98. Schmitz-Niederau, M. The Oxidation Behavior of Several $Ti_{\pm}Al$ Alloys at $900^{\circ}C$ in Air / M. Schmitz-Niederau, M. Schuetze. // Oxidation of Metals.–1999.–Vol. 52, №. 3/4.
99. Schroeder, T. A. High speed machining analysis of difficult-to-machine materials / T. A. Schroeder, J. Hazra // SME Manuf. Eng. Trans. Vol. 9. - 9th North Amer. Manuf. Res. Conf., Proc.– 1981. –P.374–381.
100. Sokovic, M. Cutting characteristics of PVD and CVD – coated ceramic tool inserts / M. Sokovic, J. Kopac, L. A. Dobrzanski // Tribology in industry. – 2006. № 1(28). – C. 3–8.
101. Taniguchi, S. TEM observation of the initial oxidation stages of TiAl and TiAl-O.2Zr / S. Taniguchi, S. Fujimoto, T. Katoh & T. Shibata // Materials at High Temperatures.– 2000.– Vol. 17.–
102. Tadayuki, S. Preparation of Ti-Al Intermetallic Compound by Wire Arc Spraying / S. Tadayuki, N. Atsushi, W. Takayuki // Transactions of Materials Research Society of Japan.–2000.– P. 301-304.
103. Vaz, F. Thermal oxidation of $Ti_{1-x}Al_x N$ coatings in air / F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky // J. Europ. Ceram. Soc. – 1997. – Vol.17. – P. 1971-1977

104. Wilhelmssona, O. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering / O. Wilhelmssona, J.-P. Palmquista, E. Lewina, J. Emmerlichb // *Journal of Crystal Growth.*–2006.–P. 290–300.
105. Xian-Xiu, M. Surface alloying of Al films/Ti substrate based on high-current pulsed electron beams irradiation / M. Xian-Xiu, F. Jian-Qiang, L. Xiao-Na // *Rare Metals.*– 2014.– Vol. 33, P. 155-160
106. Yang, M.-R. Oxidation resistance improvement of TiAl intermetallics using surface modification / M.-R. Yang, S.-K. Wu // *Bulletin of the College of Engineering. N.T.U.* –2003.– №. 89. P. 3–19.
107. Zhou, M. Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering/ M. Zhoua, Y. Makinoa, M. Noseb, K. Nogib // *Thin Solid Films.*–1999.– Vol. 339, P. 203–208.
108. Zhenbin, G. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti–Al–C system / Zhenbin G. , Kexin C., Junming G., Heping Z // *Journal of the European Ceramic Society* 23.–2003.–P. 567–574.
109. Zhang, S. Magnetron-sputtered nc-TiC/a-C(Al) tough nanocomposite coatings / Z. Sam, L. Xuan, F. Yongqing // *Thin Solid Films.*–2004.–Vol. 467. P. 261–266

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Копия акта о внедрении результатов диссертационной работы.

Приложение Б. Копия патента на Способ получения износостойкого покрытия на основе интерметаллида системы Ti-Al (РФ № 2677043)

Приложение В. Копия патента на Способ получения покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al, синтезированного в среде азота (РФ №2689474)

Приложение Г. Копия патента на Способ упрочнения режущего инструмента осаждением мультислойных покрытий системы Ti - Al (РФ №2700344)



Публичное акционерное общество «ОДК – Уфимское моторостроительное производственное объединение» (ПАО «ОДК – УМПО»)
 ул. Ферина, 2, г. Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450039
 Телетайп/телекс: 162340, «RICA RU», тел.: +7 (347) 238-33-66, 238-18-63, факс: +7 (347) 238-37-44, http:// www.umpo.ru, e-mail: umpo@umpo.ru
 ОГРН 1020202388359, ИНН 0273008320, КПП 027301001

№ _____
 на № _____ от _____

АКТ

о внедрении результатов научных исследований в рамках диссертационной работы Назарова Алмаза Юнировича

Научные результаты диссертационной работы Назарова Алмаза Юнировича внедрены на ПАО «ОДК-УМПО» в виде типового технологического процесса нанесения многослойного композиционного покрытия на основе интерметаллидов, нитридов, оксидов, карбидов системы Ti-Al из плазмы вакуумно-дугового разряда на конические твердосплавные фрезы «Е6154-2823» и «Е6154-2829».

Разработанный технологический процесс реализован на модернизированной установке ННВ 6.6-И1 и позволяет проводить очистку и активацию обрабатываемых поверхностей ионами инертного газа, осуществлять нагрев обрабатываемых деталей до рабочей температуры, и наносить композиционные покрытия с двух однокомпонентных катодов из Ti и Al. В процессе осаждения покрытий применяются в качестве рабочих газов кислород, ацетилен, азот и аргон, что позволяет формировать на поверхности инструмента наряду с оксидами, карбидами и нитридами интерметаллидные фазы системы Ti-Al различного состава.

В лаборатории ПНИЛ «Технологии покрытий и специальных свойств поверхностей» при Уфимском государственном авиационном техническом университете проведены комплексные исследования по упрочнению металлорежущих инструментов широкой номенклатуры. По результатам которых получены: совокупность экспериментальных данных о влиянии технологических режимов на структуру и фазовый состав покрытий; зависимости изменения микротвердости и износостойкости композиционных покрытий; влияние архитектуры покрытий на физико-механические свойства.

Производственные испытания фрез с разработанными композиционными покрытиями на основе интерметаллидов системы Ti-Al показали повышение стойкости до 12 раз по сравнению с инструментами без покрытия при обработке рабочей лопатки из жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР-ИД.

Зам. управляющего директора ПАО
 технический директор _____ С.А. Симонов

Исп.: Кандаров И.В.
 Тел.: 284-09-32



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2677043

**Способ получения износостойкого покрытия на основе
интерметаллида системы Ti-Al**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Уфимский государственный авиационный технический
университет" (RU)*

Авторы: *Варданян Эдуард Леонидович (RU), Нагимов Рустем
Шамилевич (RU), Назаров Алмаз Юнирович (RU), Рамазанов
Камиль Нуруллаевич (RU)*

Заявка № 2017142433

Приоритет изобретения 05 декабря 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 января 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 05 декабря 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2689474

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ TI-AL,
СИНТЕЗИРОВАННОГО В СРЕДЕ АЗОТА**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Уфимский государственный авиационный технический
университет" (RU)*

Авторы: *Варданын Эдуард Леонидович (RU), Назаров Алмаз
Юнирович (RU), Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU)*

Заявка № 2018140818

Приоритет изобретения **19 ноября 2018 г.**

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **28 мая 2019 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **19 ноября 2038 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2700344

**СПОСОБ УПРОЧНЕНИЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА
ОСАЖДЕНИЕМ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ
СИСТЕМЫ Ti - Al**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский государственный авиационный технический университет" (RU)*

Авторы: *Хуснимарданов Рушан Наилевич (RU), Варданян Эдуард Леонидович (RU), Назаров Алмаз Юнирович (RU), Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU), Брюханов Евгений Александрович (RU)*

Заявка № 2019103188

Приоритет изобретения 05 февраля 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 16 сентября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 05 февраля 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

