

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Оборудование и технологии машиностроительного производства»
(наименование)

15.04.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных
производств»
(код и наименование направления подготовки)

Технология автоматизированного машиностроения
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Исследование влияния состава износостойкого покрытия на
шероховатость и степень упрочнения обработанной поверхности

Студент

Строев Д.Ю.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

к.т.н., доцент, Л.А. Резников

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1 Исследование современного уровня развития покрытий	5
Глава 2. Влияние многослойных покрытий на твердость и шероховатость поверхности.....	36
2.1 Влияние многослойно-композиционных покрытий на твердость и шероховатость поверхности.....	36
2.2 Влияние керамических покрытий на твердость и шероховатость поверхности.	40
Глава 3. Технологичные способы нанесения покрытий в высокой твердостью и низкой шероховатостью.....	48
3.1 Ионно-плазменное азотирования деталей из инструментальных сталей.....	48
3.2 Холодный газодинамический метод (ХГМ) нанесения покрытий деталей.....	54
3.3 Устройство для нанесения металлополимерного покрытия.....	59
3.4 Повышение адгезионной прочности покрытия предварительной струйно-абразивной обработкой.....	66
Заключение.....	72
Список используемых источников.....	73

Введение

В современном машиностроительном производстве находят применение огромное количество покрытий различного типа. Назначение таких покрытий охватывает, например области повышения стойкости инструмента, придание поверхностям антикоррозионных и антифрикционных свойств и т.д.

Одна из наиболее серьезных проблем технологического прогресса состоит в необходимости обеспечивать постоянное соответствие между свойствами новых материалов, применяемых в машиностроении, и все более жесткими условиями их работы. Как правило, оказывается, что хотя бы по одному из параметров эти материалы не соответствуют предъявляемым требованиям.

Чаще всего наиболее слабым элементом в системе «материал - рабочая среда», определяющим допустимые условия эксплуатации и ресурс всей системы, является поверхность материала. Из этого ясно, насколько важна задача разработки методов и технологии нанесения защитных покрытий на поверхность конструкционных материалов.

За последние несколько десятилетий интенсивное развитие современных технологий стимулировало необходимость улучшения защитных свойств материалов, которые используются при изготовлении режущего инструмента и многих ответственных деталей. Повышенная твердость, срок службы, стойкость к износу и окислению при высоких температурах входят в перечень наиболее важных свойств, которыми должны обладать такие материалы.

С этой точки зрения наиболее выгодным способом удовлетворения всех требований является создание тонкого покрытия с заданными характеристиками на поверхности материала изделия, защищающего последний от разрушения при эксплуатации в экстремальных условиях. В частности, многослойные структуры очень популярны для этого приложения.

Многослойные нитридные покрытия активно исследуются с последней четверти 20-го века в связи с многочисленными возможными применениями в современной аэрокосмической промышленности, производстве, медицине и т. д.

Объем и поверхность любой детали следует всегда рассматривать как единую систему. Главным требованием к защищенной поверхности является то, что она должна обеспечивать существенно лучшую защиту детали в агрессивной среде, чем исходная поверхность, или подложка. Система должна быть нечувствительной к условиям работы независимо от того, создается ли защитное покрытие путем модификации поверхности самой детали или же нанесением на подложку моно- или многослойного покрытия из другого материала. В любом случае нанесению покрытия предшествует определенная обработка поверхности детали одним из известных способов. Конкретная комбинация данной подложки с определенным покрытием называется системой покрытия, и в это понятие включается также случай модификации поверхности материала, хотя для него, быть может, точнее, было бы название «поверхностно-модифицированная система». Поэтому, тема магистерской диссертации является актуальной.

Тогда, цель магистерской диссертации может быть сформулирована следующим образом: исследовать влияние покрытий на твердость и шероховатость поверхности.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ комбинаций характеристик износостойкости покрытий, используемых, на операциях с высокой нагрузкой;
- провести анализ покрытий, нанесенных способом химического осаждения из паровой фазы;
- исследовать влияние многослойно-композиционных покрытий на твердость и шероховатость;
- исследовать влияние керамических покрытий на твердость и шероховатость.

Глава 1 Исследование современного уровня развития покрытий

В данном обзоре представлены результаты исследований структуры и свойств многослойных структур на основе бинарных нитридов переходных или тугоплавких металлов, полученных различными методами физического осаждения из паровой фазы (PVD). Подробно рассмотрим влияние температуры подложки, напряжения смещения подложки, толщины бислоя и границ раздела на структуру покрытий и их свойства, такие как твердость, пластичность, износостойкость и коррозионная стойкость.

За последние несколько десятилетий интенсивное развитие современных технологий стимулировало необходимость улучшения защитных свойств материалов, которые используются при изготовлении режущего инструмента и многих ответственных деталей. Повышенная твердость, срок службы, стойкость к износу и окислению при высоких температурах входят в перечень наиболее важных свойств, которыми должны обладать такие материалы. С этой точки зрения наиболее выгодным способом удовлетворения всех требований является создание тонкого покрытия с заданными характеристиками на поверхности материала изделия, защищающего последний от разрушения при эксплуатации в экстремальных условиях. В частности, многослойные структуры очень популярны для этого приложения.

Многослойные нитридные покрытия активно исследуются с последней четверти 20-го века в связи с многочисленными возможными применениями в современной аэрокосмической промышленности, производстве, медицине и т. д. [31,32,33,34,35]. С самого момента первого упоминания об этих структурах и до настоящего времени исследователи собрали много информации о методах осаждения, структуре, свойствах и дальнейших перспективах применения. Было обнаружено, что бинарные нитриды металлов обладают улучшенными характеристиками по сравнению с обычными металлами [42,43,44,45,46,47,48,49]. Кроме того, многослойные

нитридные покрытия демонстрируют отличную долговечность, износостойкость и коррозионную стойкость, механические, оптические, электронные и магнитные свойства [51,52,53,54]. Специфические характеристики нитридных материалов напрямую зависят от их структуры и типов химических связей, образующихся между составляющими их элементами

В целом, нитриды представляют собой простые металлические структуры с меньшими по размеру атомами азота, которые помещены в промежуточные участки (октаэдрические отверстия) плотно упакованной решетки. Нитриды металлов обычно имеют гранцентрированные кубические (fcc) или гексагональные плотно упакованные (hcp) металлические решетки с атомами неметаллов, которые более или менее случайным образом распределены в межатомных промежутках. Однако эта концепция часто не является строгой, и на практике могут быть некоторые отклонения. В зависимости от металла, вступающего в реакцию с азотом, возможны три комбинации химических связей между атомами. Во-первых, металлическая связь, которая характеризуется конечной плотностью состояний на уровне Ферми (EF). Во-вторых, ковалентная связь, возникающая между атомом металла в d-состоянии и азотом в p-состоянии при определенном взаимодействии “металл-металл”. В-третьих, ионная связь, которая образуется в результате переноса электронов от атомов металла к азоту; как правило, эти элементы должны иметь высокую разницу в электроотрицательности.

Последняя, ионная, группа химических связей включает нитриды щелочных (Li_3N) и щелочноземельных металлов (Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Ba_3N_2 и др.), атомы которых имеют электроны на внешних орбитах. Ковалентные нитриды могут образовываться путем связывания азота с атомами металлов и неметаллов, которые имеют электроны на p-орбитах (B, Al, Si, Ga, Ge и т. д.). Нитриды переходных металлов, которые характеризуются частично заполненными d-или f - оболочками, состоят из азота (растворенного атома),

который помещен в кристаллическую решетку основного переходного металла. Они имеют довольно сложный состав, который не соответствует общим состояниям окисления (олово, ZrN , Cr_2N , Mn_3N_2), более того, переходные металлы образуют в некоторых случаях несколько форм нитридов, например Nb_2N и NbN , Ta_2N , Ta_3N_5 и TaN и так далее. Как правило, нитриды переходных металлов имеют комбинацию различных типов химических связей. Пропорции каждой связи зависят от заполнения d- или f-оболочек в металле и его энергии ионизации. Благодаря участию не только внешних s-электронов в образовании связей между атомами металла и азота, но и значительно более глубоких d-электронов, химические связи в таких нитридах очень прочны. При рассмотрении переходных металлов IV-VI групп в направлении $Ti \rightarrow Cr$, $Zr \rightarrow Mo$, $Hf \rightarrow W$ статистический вес конфигураций sp^3 и d^5 постепенно уменьшается и увеличивается соответственно. Это означает, что в соединениях MeN взаимодействия $Me-Me$ становятся сильнее, в то время как ковалентные и ионные связи ослабевают. Это является причиной того, что некоторые нитриды переходных металлов имеют более низкую температуру плавления (T_M), чем основной металл, например CrN и MoN (таблица 1). Это можно объяснить тем, что прочность самых слабых связей, вдоль которых возбуждаются колебания решетки, определяет T_M . Нитриды хрома и молибдена имеют в основном металлический компонент, который легко разрушается при повышенных температурах.

Кроме того, многие нитриды на основе переходных металлов являются хорошими сверхпроводниками, которые обладают высокой твердостью и высокой термостойкостью. Например, температура сверхпроводящего перехода для нитрида ниобия и нитрида молибдена составляет -258 и -261 °C соответственно. Эти материалы характеризуются высокой температурой плавления, твердостью, коррозионной стойкостью, хорошей электрической и теплопроводностью [14,37,38,39,40].

Таблица 1 - Сравнение температур плавления переходных металлов и их нитридов

Металл/Нитрид	$T_m, ^\circ\text{C}$
Ti/TiN	1668/3290
Zr/ZrN	1855/2960
Hf/HfN	2233/3305
V/VN	1910/2050
Ta/TaN	3015/3090
Cr/CrN	1907/1770
Mo/MoN	2010/1750

Благодаря универсальным и одновременно некоторым уникальным свойствам нитридные покрытия из переходных металлов широко применяются в качестве конструкционных материалов в машиностроении, атомной и химической промышленности, в производстве абразивов, режущего инструмента, износостойких материалов и т. д. Стоит отметить, что некоторые нитриды переходных металлов проявляют сверхпроводящие свойства при атмосферном давлении. Относительно высокая критическая температура и стабильность делают такие покрытия потенциальными кандидатами для использования в сверхпроводящих устройствах, таких как однофотонные детекторы или болометрические смесители горячих электронов. Следовательно, из-за перечисленных преимуществ многослойные покрытия часто разрабатываются на основе нитридов переходных и тугоплавких металлов. Их сочетание в виде чередующихся слоев в одном многослойном материале наделяет последний выдающимися механическими, трибологическими, электрическими, оптическими и магнитными свойствами.

Для того чтобы выделить характеристики нитридов на основе переходных и тугоплавких металлов, полученных методами PVD, рассмотрим некоторые примеры современных многослойных наноразмерных защитных покрытий.

Постоянный научный интерес к многослойным покрытиям можно объяснить тем фактом, что такие структуры в целом могут демонстрировать

отличные физико-механические характеристики, необычные для их отдельных составляющих. Это подтверждается различными исследованиями, согласно которым электрические, оптические, механические и трибологические свойства, а также стойкость к высокотемпературному окислению в многослойных системах значительно выше, чем в однослойных покрытиях. Кроме того, покрытия с многослойной архитектурой могут демонстрировать значительное снижение удельной скорости износа в широком диапазоне различных условий эксплуатации при сохранении высоких значений твердости и прочности. Например, покрытия ZrN/WN с толщиной двухслойного слоя около 30 нм продемонстрировали улучшенную стойкость к разрушению, повышенную твердость и модуль Юнга по сравнению с однослойными покрытиями ZrN и WN; общая толщина для всех образцов составила 0,8 мкм. Добавление слоев ZrN (fcc) в слои W₂N (bcc) привело к релаксации сжимающего напряжения, подавлению роста зерен и образованию смешанной поликристаллической структуры ((111), (200) и (311) текстуры) в слоях WN. Низкоэнергетический интерфейс между плоскостями ZrN и W₂N обеспечивал барьер для продвижения дислокаций по слоям. Многослойные структуры также могут демонстрировать уникальные свойства, которые не присущи их однослойным компонентам. Многослойные слои NbN/AlN являются хорошим примером высокотемпературных сверхпроводников, хотя NbN относится к низкотемпературным сверхпроводникам, а AlN относится к изоляторам.

В целом, многослойные покрытия способны сочетать ряд различных функциональных характеристик, связанных с:

- необходимостью обеспечения определенной величины и знака конечных напряжений;
- ингибированием тепловых потоков, вызванных источниками тепла трения во время резки;
- образованием барьеров для процессов междиффузии между покрытием и подложкой.

Многослойная структура получается путем попеременного нанесения слоев А и В, состоящих из различных элементов, на подложку (рисунок 1). Толщина двух последовательных слоев (бислоя) называется периодом модуляции многослойного покрытия. Такая структура позволяет одновременно объединять в одном геометрическом теле не только простые соединения металлов с неметаллами, но и метастабильные и многокомпонентные материалы. Высокая плотность дефектов в метастабильных структурах вызывает высокие остаточные напряжения сжатия, которые могут привести к хорошей производительности в рабочих условиях. Обработка покрытий ионной имплантацией, высокая температура и давление преобразуют их структуру и, следовательно, свойства.

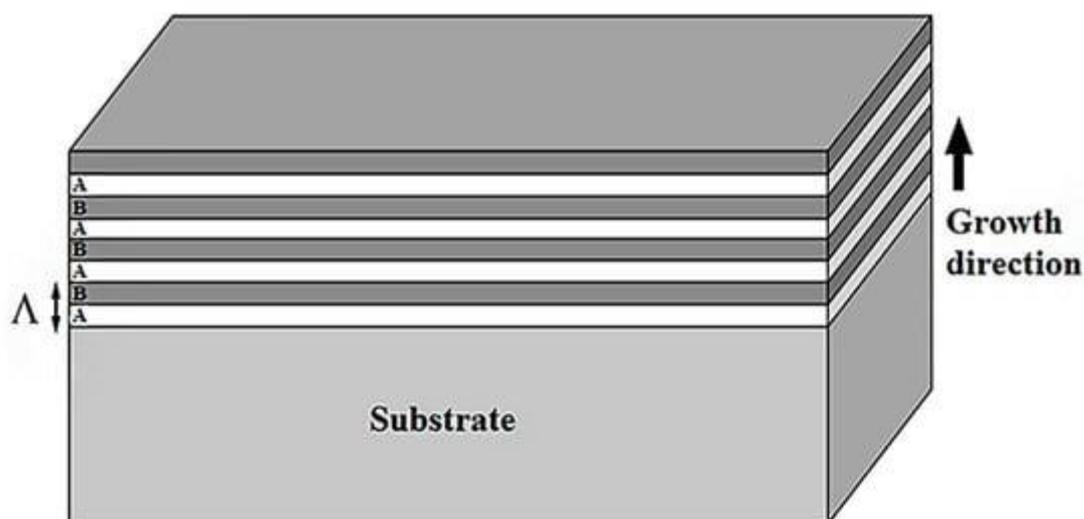


Рисунок 1 - Схематическая архитектура многослойного покрытия.

Кроме того, изменение ключевых параметров многослойных покрытий, таких как толщина отдельных слоев и период модуляции, существенно влияет на свойства покрытий. Например, возможность достижения высокотемпературной сверхпроводимости с использованием многослойных покрытий на основе нитрида ниобия (низкотемпературный сверхпроводник) и нитрида алюминия (изолятор), которые аналогичны материалу с высокой

критической температурой. Кроме того, важной особенностью многослойных покрытий является наличие значительной площади межфазных границ, которые могут вызывать улучшение механических и трибологических свойств, тогда как они не характерны для однослойных покрытий, нанесенных из одних и тех же компонентов. Это имеет большое значение для металлических многослойных покрытий, которые широко используются в рентгеновской оптике.

Использование многослойных покрытий значительно изменяет механизм износа за счет образования переходных зон между соседними слоями, которые могут препятствовать распространению трещин или даже ослаблять их. Отличительной особенностью многослойных структур является то, что растрескивание в них происходит в направлении от поверхности покрытия к подложке, в то время как однослойные проявляют растрескивание в двух направлениях - от поверхности и подложки. Сообщалось о ряде механизмов, способствующих повышению механических свойств многослойных покрытий. Это деформации когерентности, влияние упругих аномалий, различия в модуле упругости каждого отдельного слоя, усиление Холла-Петча и так далее. Повышенная стойкость к окислению, коррозии и износу многослойных покрытий возникает из-за большого количества интерфейсов и уменьшения размеров зерен, что приводит к более плотной микроструктуре.

Свойства многослойных покрытий можно настраивать не только путем изменения толщины бислоя Λ , но и путем изменения атомного расстояния между слоями. На рисунке 2а показано когерентное взаимодействие между двумя слоями, возникающее, когда межфазная плоскость имеет одинаковую атомную конфигурацию в обеих фазах. В случае более значительного рассогласования двух решеток (одним из параметров решетки является терка) возникают деформации когерентности, чтобы сохранить когерентность интерфазы. Этот процесс приводит к накоплению упругой энергии в покрытии. Когда несоответствие слишком велико, такая

энергетически неблагоприятная когерентная интерфаза превращается в более стабильную структуру с дефектами (рисунок 2б). Поэтому в многослойных покрытиях дефекты на границах раздела и деформация когерентности могут выступать в качестве барьеров для движения дислокаций.

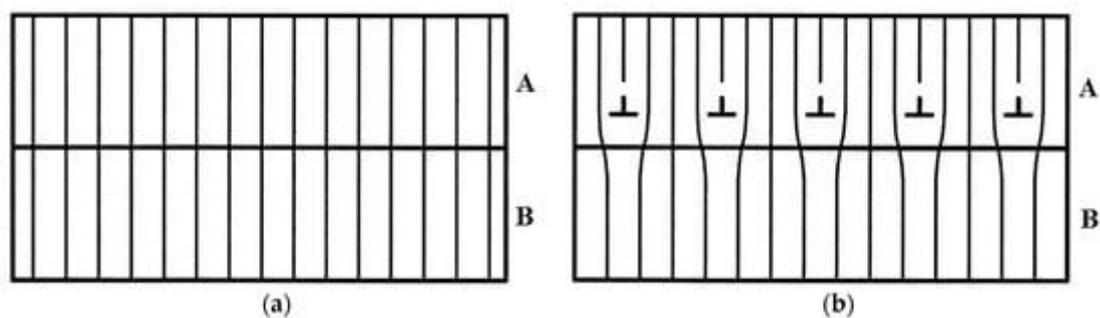


Рисунок 2 - Интерфейс между слоями А и В (параметр решетки слоя В больше по сравнению с параметром слоя А):

(а) когерентный интерфейс, где межплоскостные расстояния кристаллических решеток обоих слоев выровнены перпендикулярно интерфейсу;

(б) некогерентный интерфейс, где образуются дислокации несоответствия (обозначенные \perp) сжимающие напряжения при релаксации слоев.

Обычно в многослойных покрытиях граница раздела между слоями имеет достаточно прочную связь, что, в свою очередь, предотвращает образование и распространение дислокаций и нанотрещин. На рисунке 3 показаны типичные механизмы упрочнения в многослойных покрытиях. Использование материалов с различными механическими свойствами может усилить эти эффекты. Дислокации, вызванные воздействием механических нагрузок на покрытие, не могут распространяться через отдельные слои, так как они должны преодолевать высокие напряжения, существующие в многослойном покрытии. Таким образом, генерируемые дислокации и нанотрещины ослабляются на границах раздела между отдельными слоями.

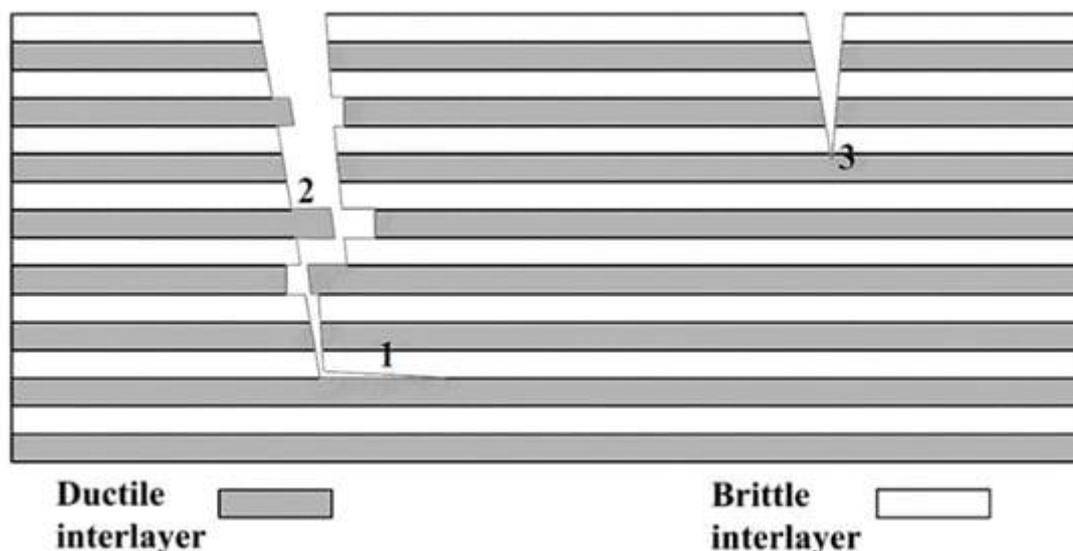


Рисунок 3 - Механизмы упрочнения:
 (1) отклонение трещин на границах раздела слоев;
 (2) коалесценция трещин на границах раздела;
 (3) притупление кончика трещины.

Для практического применения разработано множество многослойных систем с заданным размером зерен и их количеством, толщиной и составом каждого слоя, соотношением толщин слоев, структурой интерфейсов. Следует отметить, что правильный выбор составляющих элементов слоев является существенным шагом на пути к созданию многослойных покрытий с высокими функциональными свойствами. Поскольку нитриды переходных металлов могут сочетать в себе даже три основных типа связей, они могут обладать высокой твердостью и прочностью (ковалентный компонент), теплопроводностью, электропроводностью и пластичностью (металлический компонент), а также химической стабильностью и инертностью (ионный компонент).

Современные достижения в технологиях осаждения показывают, что многослойные покрытия с различным составом и отличными физико-механическими и трибологическими свойствами могут быть получены с использованием методов PVD и CVD. Таким образом, существует множество возможностей для модификации характеристик многослойных композиций, но синтез структуры покрытия должен осуществляться с высокой точностью.

Интенсивные исследования многослойных покрытий начались с ссылки. В этой работе впервые описана концепция получения многослойного покрытия с микрометровой толщиной слоев. Покрытия, состоящие из двух слоев, TiN (5 мкм) и TiC (6 мкм), были нанесены на режущий инструмент из конструкционной стали. Результаты исследования показали, что такой материал значительно продлевает срок службы инструмента по сравнению с однослойным оловянным покрытием толщиной 11 мкм. Дальнейшее развитие характеризовалось комбинациями нитридных, карбидных, карбонитридных и оксидных материалов, например олова, TiC и/или TiCN с Al₂O₃. Слой нитрида или карбида обеспечивал высокую прочность и изменение размеров зерен в оксидном слое, в то время как оксидный слой повышал химическую стойкость, что делает этот класс покрытий перспективными кандидатами для применения в области резки. Толщина каждого отдельного слоя обычно составляла около 500 нм, а общая толщина покрытий варьировалась в пределах 5-10 мкм.

Обобщая первые результаты исследований многослойных покрытий, исследователи пришли к выводу, что тщательный выбор состава, прочная химическая связь и нано - и микрометровая толщина отдельных слоев являются ключевыми факторами, влияющими на свойства многослойных покрытий. Варьирование этих параметров позволило создать первые многослойные покрытия с уникальными физико-механическими свойствами. Они обладали превосходной твердостью (≥ 40 ГПа), высокой термической и химической стабильностью, хорошей коррозионной и износостойкостью даже в условиях сухого контакта.

Мощное импульсное магнетронное напыление, несбалансированное магнетронное напыление и вакуумно-дуговое напыление являются одними из наиболее перспективных основных методов получения многослойных покрытий благодаря относительной простоте процесса реализации, высокой повторяемости результатов и возможности внедрения этих технологий на промышленном уровне.

Однако следует отметить, что использование метода магнетронного распыления приводит к образованию однородных слоев, гладкой поверхности, но низкой адгезионной прочности, а вакуумно-дуговое осаждение, напротив, обеспечивает хорошую адгезию между слоями и подложкой, но в то же время приводит к увеличению шероховатости поверхности. Высокая шероховатость большое количество дефектов, пор и микрокапель, а также низкая адгезионная прочность в покрытиях снижают эксплуатационные характеристики, так как они ответственны за интенсивное растрескивание. Таким образом, требуется настроить параметры осаждения, чтобы получить задушенную поверхность и максимальную идентичность каждого бислоя в многослойных структурах.

Многослойные покрытия TiN/VN являются одним из наиболее успешных примеров сверхтвердых материалов. Такое сочетание двух различных покрытий приводит к компенсации их недостатков и появлению уникальных свойств. Твердость этих многослойных покрытий достигала 56 ГПа при толщине бислоев около 5,2 нм. Это значение близко к значению кубического миллиарда и уступает только алмазу. Однако, несмотря на то, что многослойные покрытия TiN/VN демонстрировали высокую твердость, их практическое применение было значительно ограничено повышенной восприимчивостью к окислению, особенно при высоких температурах, что значительно снижало их функциональные характеристики. Эта проблема была решена путем проектирования покрытий на основе CrN и AlN с улучшенной термостабильностью и высокой стойкостью к окислению, которые были достигнуты без значительного ухудшения твердости.

Структурные особенности многослойных структур ZrN/TiN и трибологические характеристики этих покрытий, нанесенных методом магнетронного заикания, были изучены авторами работы [112]. Изображение их поперечного сечения с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывает, что покрытия имели столбчатую структуру (рисунке 4а). На изображении просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения (HRTEM) видна плотная мелкозернистая структура слоев ZrN и олова (рисунок 4б). Хотя начальная шероховатость на границе раздела между первым слоем и подложкой была очень мала, она накапливалась по мере увеличения количества нанесенных слоев.

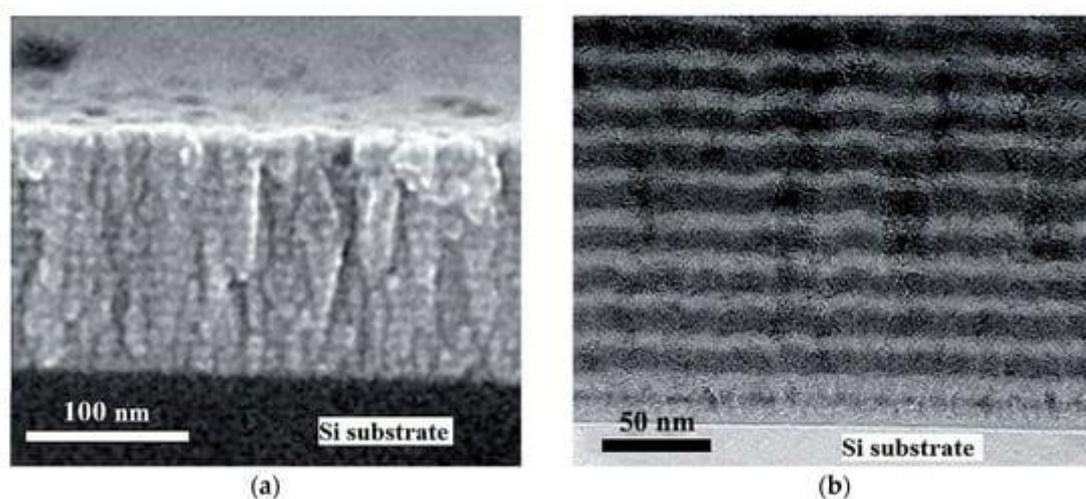


Рисунок 4 - Вид поперечного сечения многослойных покрытий TiN/ZrN толщиной бислоя 10 нм, нанесенных методом магнетронного распыления кремниевых подложек

- (а) Изображение сканирующего электронного микроскопа (SEM);
- (б) Изображение просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM).

Согласно результатам исследований методом атомно-силовой микроскопии, увеличение толщины бислоя также повышает шероховатость поверхности многослойного покрытия, что, в целом, вполне характерно для магнетронного распыления. Трибологические испытания фрезерного инструмента с покрытиями ZrN/TiN показали 30% увеличение срока службы инструмента в экстремальных условиях по сравнению с непокрытым или покрытым однослойными покрытиями ZnN. Период модуляции многослойной структуры составлял 6 нм, а общая толщина покрытий ZrN/TiN и ZrN, включая буферный слой Zr (500 нм), составляла 1,5 мкм.

Основными факторами, способствующими повышению твердости многослойного покрытия, являются:

- блокирование дислокаций на границах раздела слоев;
- эффект Холла-Петча;
- термоупругие деформации на границах между слоями;
- эффект супермодуля.

Многослойные покрытия TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN и TiN/TaN были нанесены на карбидные подложки с использованием комбинации двух методов PVD. Для получения слоев нитрида титана использовалась технология ионно-лучевого распыления, а для других слоев-метод магнетронного распыления. Нанесенные многослойные покрытия имели кубическую структуру типа NaCl. Явление сдвига пика не наблюдалось в рентгеноструктурных картинах (XRD) (рисунок 5). Кроме того, все многослойные покрытия, за исключением TiN/MoN, имели ярко выраженную предпочтительную (200) ориентацию. Оловянный ПН характеризовался ориентациями (111), (200) и (220). Предпочтительной ориентацией для однослойного оловянного покрытия было (111). Исследование остаточных напряжений, твердости, адгезии и износостойкости многослойных покрытий TiN/MeN (Me = Cr, Mo, Nb, Ta) показало, что их механические и трибологические характеристики превосходят классические защитные однослойные покрытия TiN. Самые высокие значения твердости были зафиксированы для структур TiN/CrN, в то время как покрытия TiN/TaN имели самую высокую стойкость к абразивному износу.

Многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев нитридов переходных и тугоплавких металлов, позволяют значительно улучшить физико-механические и трибологические свойства защитных покрытий за счет сочетания их наилучших характеристик. Однако существующие многослойные материалы характеризуются высоким уровнем внутренних сжимающих напряжений, что вызывает растягивающие напряжения в подложке, которые, в свою очередь, приводят к снижению прочностных характеристик.

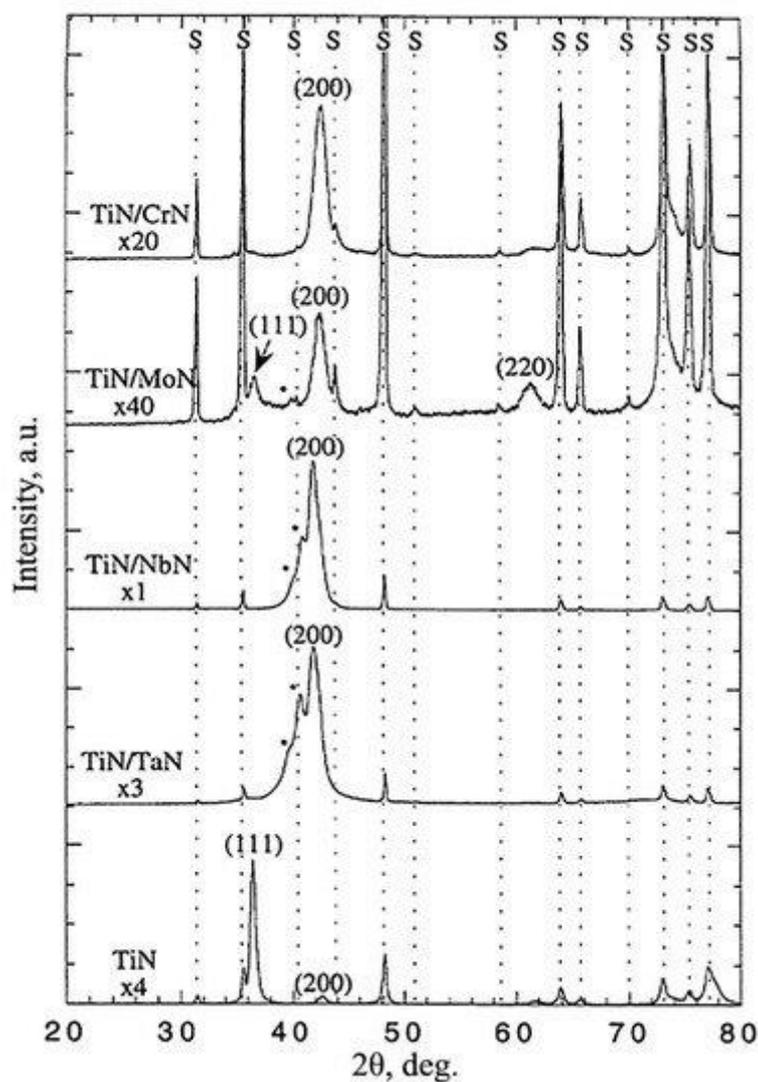


Рисунок 5 - Рентгеновские дифракционные картины покрытий TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN и TiN/TaN; “S” и “*” указывают пики от карбидной подложки и сверхрешетки соответственно.

Следовательно, необходимы дальнейшие исследования многослойных покрытий на основе чередующихся слоев нитридов переходных металлов.

Структурные особенности, физико-механические и трибологические свойства многослойных структур могут быть подробно рассмотрены на основе нитридных покрытий на основе тугоплавких и переходных металлов (Ti, Cr, Zr и Mo). Покрытия TiN/ZrN, TiN/MoN и CrN/MoN наносили на стальные подложки методом вакуумно-дугового испарения. Вакуумная камера была оснащена системой регулирования давления и двумя испарителями с мишенями Ti, Cr или Mo. Автоматическая система вращения

держателя подложки обеспечивала правильное положение подложек в процессе осаждения каждого слоя и последующее вращение на 180 градусов к другому испарителю. Например, в случае покрытий TiN/ZrN нитриды титана и циркония осаждались в соответствии с положением держателя относительно определенного катода. После осаждения одного слоя олова процесс прекращался, держатель подложки поворачивался на 180° и начиналось осаждение следующего слоя ZrN. Поэтому многократное повторение этого процесса позволило получить многослойные покрытия TiN/ZrN. Давление азота в камере (PN), напряжение смещения, приложенное к подложке (Ub), и время осаждения (t) были ключевыми параметрами, которые влияли на свойства и структуру вакуумно-дуговых покрытий.

Изображения поперечных сечений многослойных покрытий TiN/ZrN (толщина бислоя около 40 нм), полученных при -150 и -200 В, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ), демонстрируют хорошую плоскостность слоев, которые не пересекаются и характеризуются однородностью без капельных включений внутри слоев и между ними (рисунке 6). На рисунке 7 показана рентгеновская картина и изображение дифракции электронов в выбранной области (SAED) образца TiN/ZrN с $\Lambda = 39$ нм, нанесенного при $U_b = -200$ В. Согласно полученным результатам, покрытия состоят из фаз олова и ZrN с кубической кристаллической структурой типа NaCl. Они имеют высокую структуру с размерами кристаллитов около 10-20 нм. Покрытия TiN/MoN имели высокое значение твердости около 34,5 ГПа. Многослойная архитектура привела к повышению твердости по сравнению с однослойными покрытиями TiN и ZrN, которые показали $28 \pm 0,5$ и $22,7 \pm 1,7$ ГПа соответственно. Согласно результатам трибологических испытаний, покрытия TiN/ZrN не трескались, не скал и не деформировались под нагрузкой. Удельная скорость износа образца и контртела (шарика Al₂O₃) составляла около $(1,3-1,5) \times 10^{-2}$ мм³·N⁻¹·m⁻¹ и $(1,9-2,2) \times 10^{-3}$ мм³·N⁻¹·m⁻¹ соответственно. Было установлено, что коэффициент трения составляет приблизительно 1,2. Таким образом,

многослойные системы TiN/ZrN демонстрируют высокую твердость и износостойкость, что указывает на их успешное применение в качестве защитных покрытий.

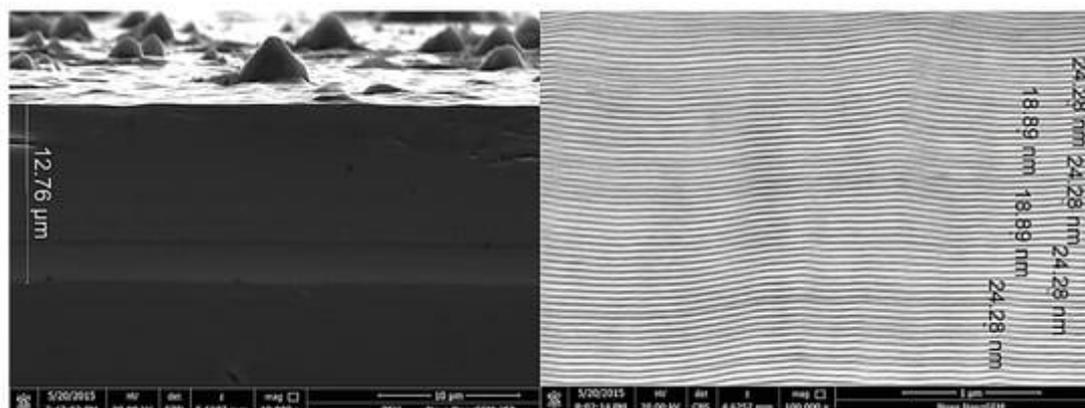


Рисунок 6 - Изображения ТЭМ поперечного сечения многослойных покрытий TiN/ZrN с периодами модуляции около 40 нм, нанесенных при $U_b = -150$ В

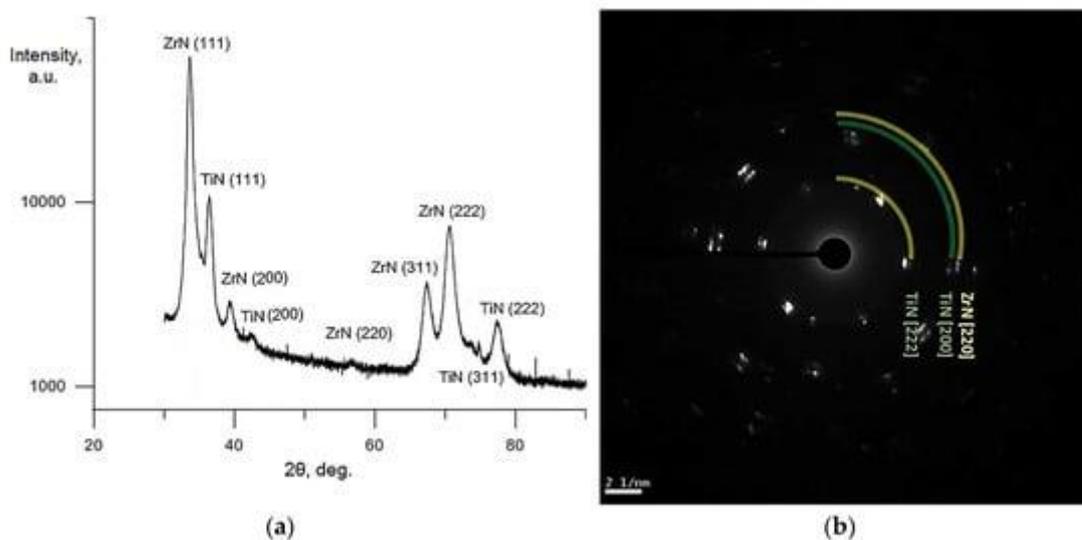


Рисунок 7 - (а) спектр рентгеновской дифракции (XRD) и (б) Изображение дифракции электронов в выбранной области (SAED) многослойных покрытий TiN/ZrN ($U_b = -200$ В, $\Lambda = 39$ нм).

Покрyтия CrN/MoN с различной толщиной бислоя, нанесенные при - 20, -150 и -300 В, являются еще одним примером многослойных структур на основе переходных металлов [100]. СЭМ-изображения Покрyтий CrN/MoN,

нанесенных при $U_b = -20$ В, демонстрируют многослойную структуру с четкими и определенными границами отдельных слоев (рисунок 8). Однако толщина слоев MoN (светлый цвет) была несколько меньше толщины слоев CrN (темный цвет), что было подтверждено исследованиями ТЕМ образцов CrN/MoN с $\Lambda = 72$ нм, нанесенных при смещении подложки -300 В (рисунок 9). Такая же ситуация наблюдалась в многослойных покрытиях TiN/MoN, изготовленных при $U_b = -40$ В. Их поперечные сечения показаны на рисунок 10, где светлые линии соответствуют слоям MoN, а темные-слоям TiN. Это может быть вызвано различным временем испарения катодов и скоростью осаждения нитридных слоев. Исследования ТЕМ покрытий TiN/MoN показали рост столбчатой структуры (рисунок 11). Структура состояла из последовательности чередующихся слоев олова и MoN, а также хорошо кристаллизованной тонкой прослойки толщиной 100 нм, которая содержала Ti, Mo, С и N.

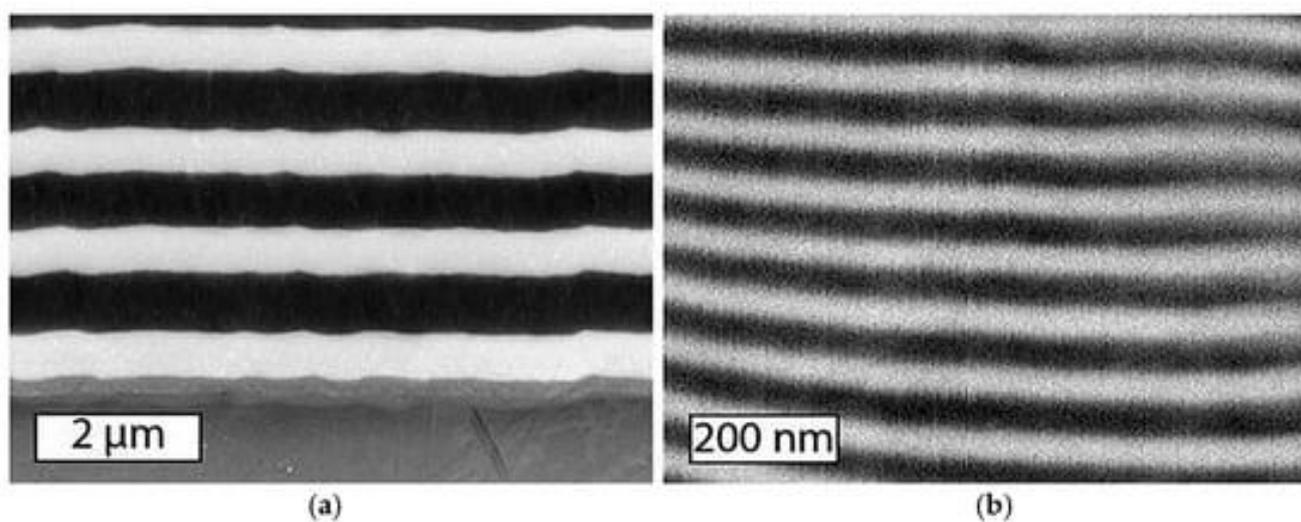


Рисунок 8 - СЭМ-изображения покрытий CrN/MoN с толщиной бислоя (а) 1,18 мкм и (б) 44 нм.

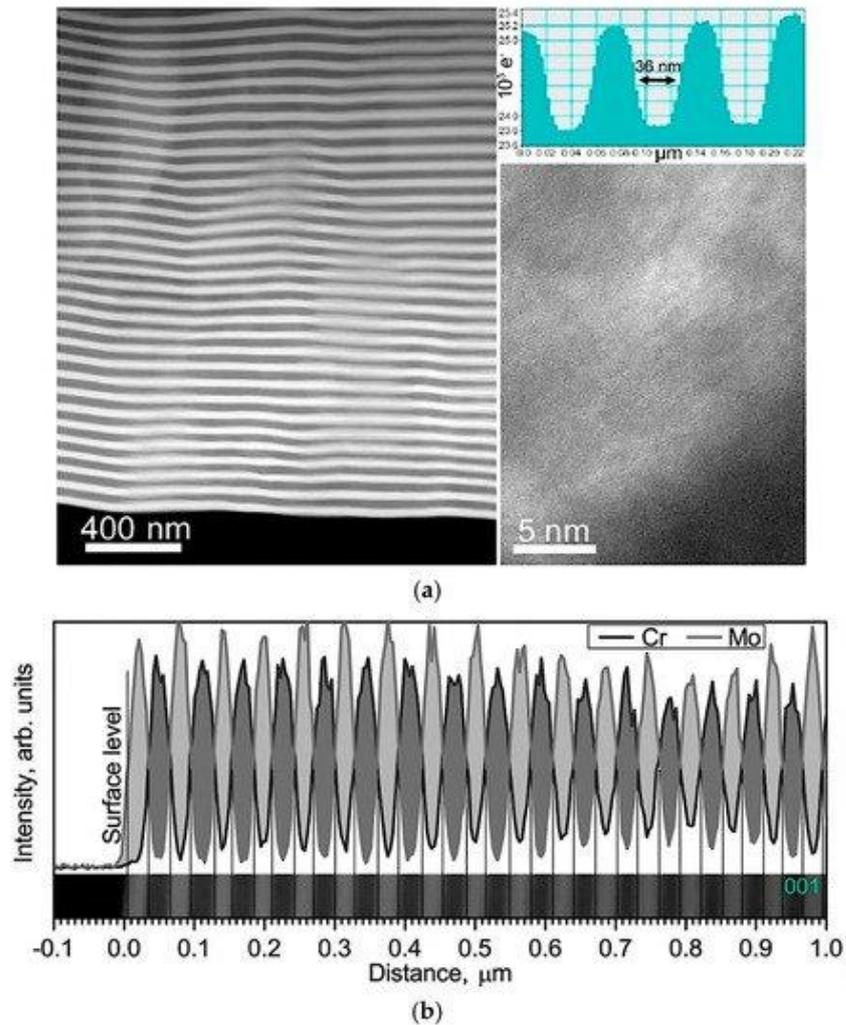


Рисунок 9 - (а) изображения ТЕМ и (б) профиль глубины элементов (Cr, Mo) с соответствующим видом поперечного сечения ТЕМ покрытий CrN/MoN с толщиной бислоя 75 нм

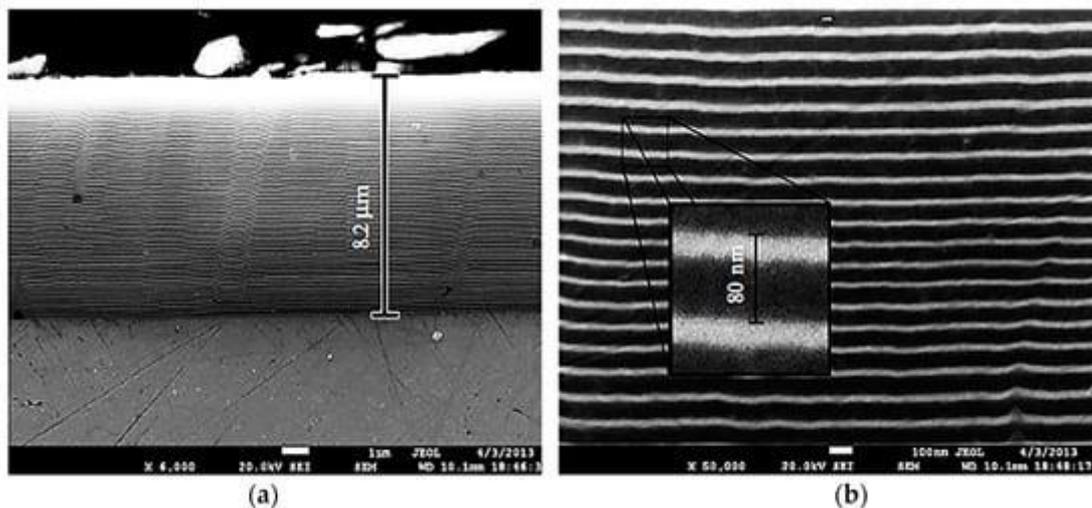


Рисунок 10 - Изображения SEM поперечного сечения покрытий TiN/MoN: (а) общий вид и (б) увеличение 50000

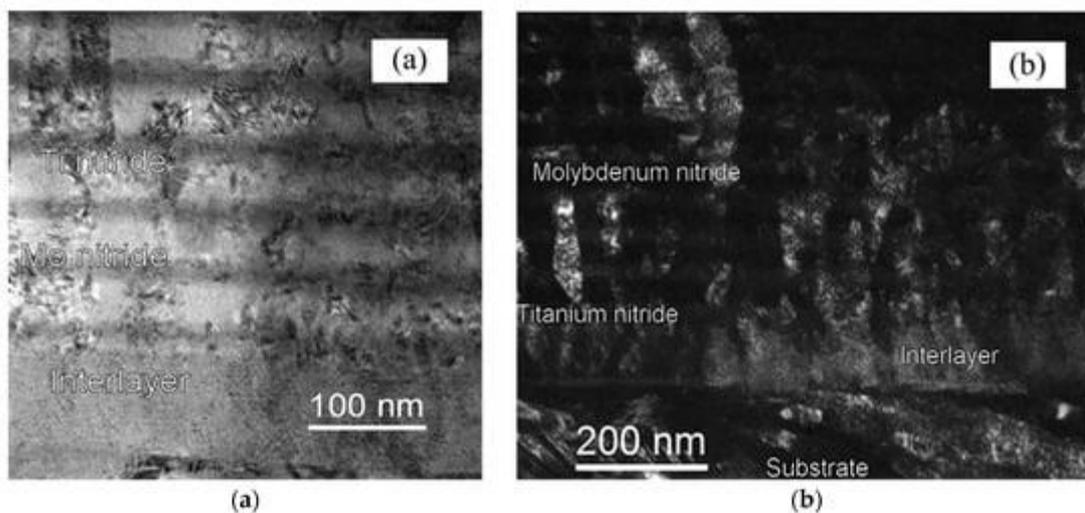
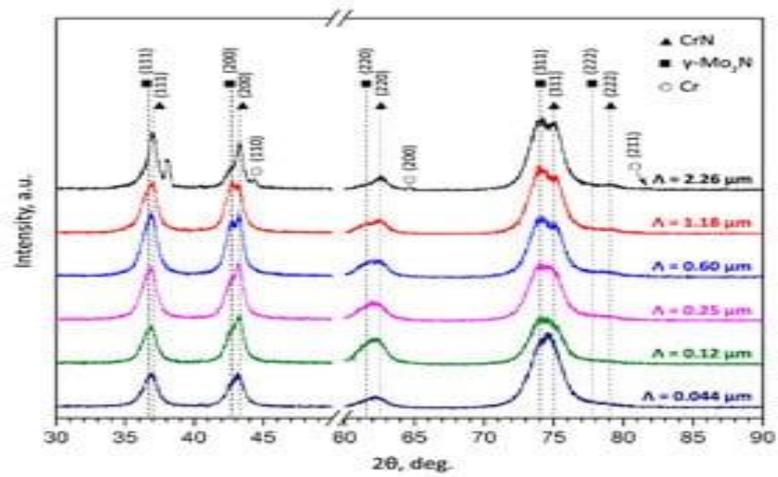
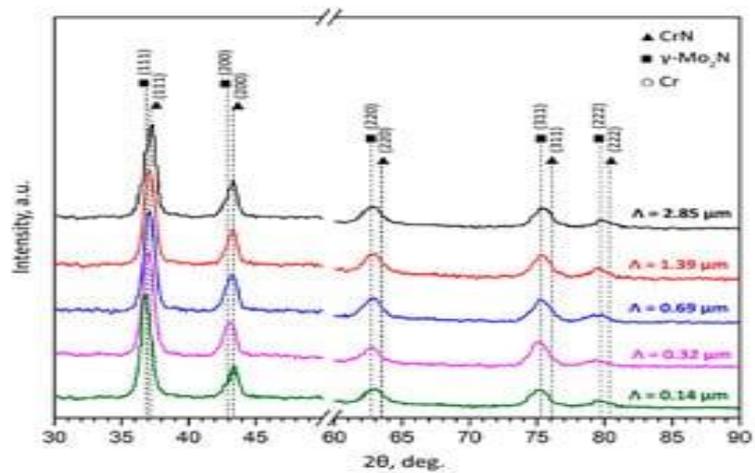


Рисунок 11 - ТЕМ-изображения в ярком поле (а) и в темном поле (б) многослойных покрытий TiN/MoN со средней толщиной бислоя около 50 нм.

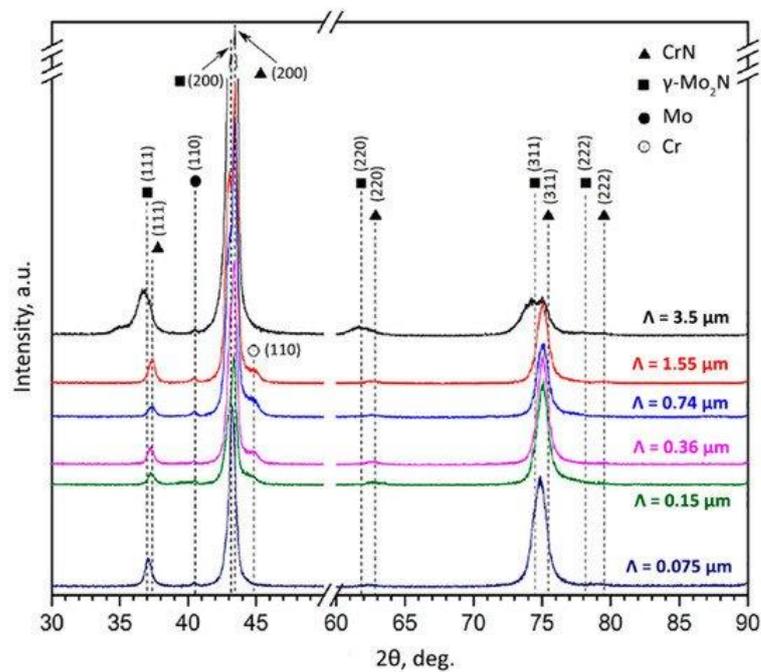
Изменение напряжения смещения, приложенного к подложке, от -20 до -300 В в достаточной степени повлияло на структуру покрытий CrN/MoN (рисунок 12). В целом, все серии образцов имели две фазы с решеткой fcc— CrN и Mo₂N. Хотя результаты рентгеновского анализа показали изменения в предпочтительной ориентации. При $U_b = -20$ В текстура [311] может быть распознана. Увеличение напряжения смещения до -150 В привело к образованию текстуры [111] и твердого раствора (Cr,Mo)N на границах раздела слоев. Применение самого высокого напряжения смещения (-300 В) привело к [200]-ориентированной структуре из-за относительного снижения содержания азота. Сдвиг пика в сторону меньших углов указывает на остаточные напряжения, которые могут быть вызваны условиями осаждения, а также различиями в коэффициентах теплового расширения и температуре подложки и покрытия в процессе изготовления. Картина SAED покрытий CrN/MoN с толщиной бислоя около 75 нм ($U_b = -300$ В) хорошо согласуется с рентгеновским анализом и указывает на фазы CrN (111), CrN (220) и MoN (200). Кроме того, размеры кристаллитов составляли приблизительно 12 нм, а микронапряжение составляло около 0,4-0,5%.



(a)



(b)



(c)

Рисунок 12 - Рентгенограммы для покрытий CrN/MoN, нанесенных при различном напряжении смещения: (а) -20 В; (б) -150 В; (в) -300 В.

Наноразмерная многослойная структура придает покрытиям высокие механические свойства. Значения твердости покрытий CrN/MoN достигали 39 ГПа при малом напряжении смещения -20 В и толщине отдельного слоя менее 60 нм (рисунке 13). Однако некоторые образцы этой серии показали еще более высокую твердость - 42,3 ГПа. Это может быть вызвано уменьшением размера зерен, увеличением числа интерфейсов и усилением эффекта Холла-Петча, препятствующего движению дислокаций. Дальнейшее увеличение напряжения смещения подложки и толщины слоя привело к снижению твердости. Тем не менее, покрытия, нанесенные при $U_b = -300$ В, показали обратную тенденцию—чем выше толщина слоя, тем выше твердость.

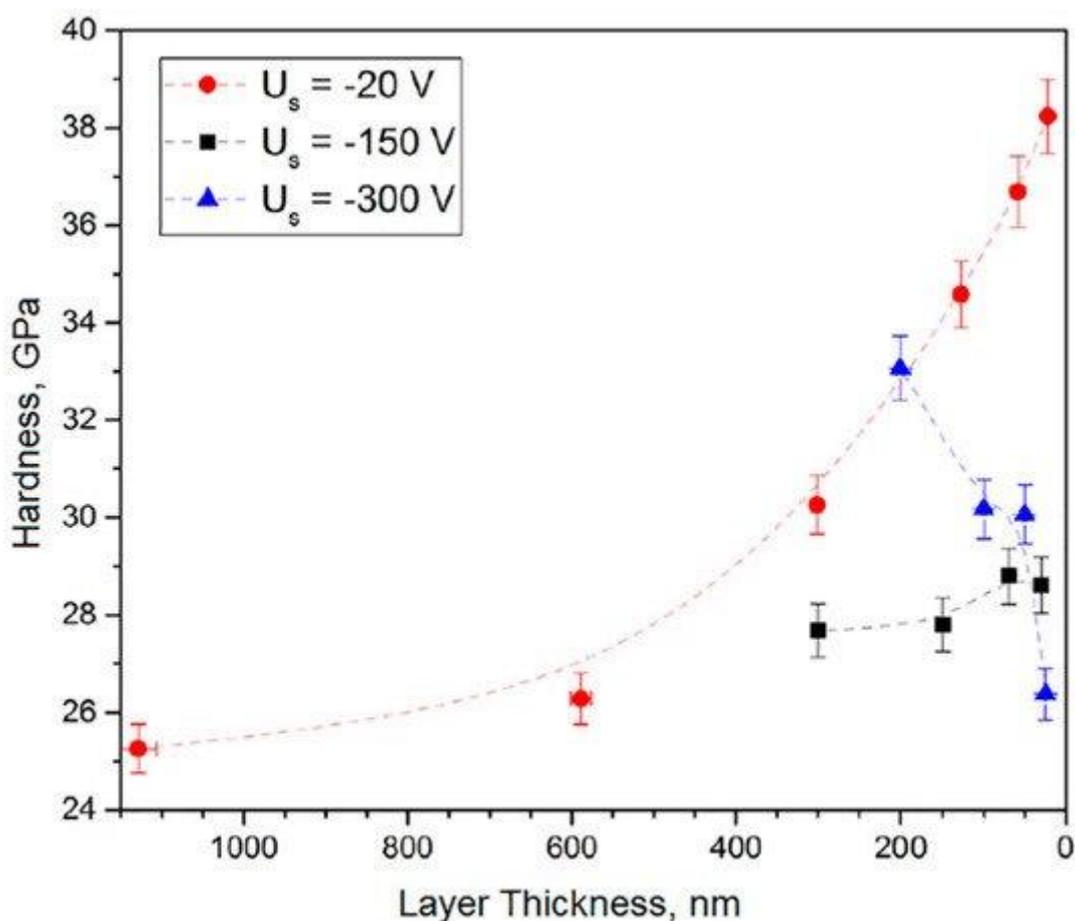


Рисунок 13 - Зависимость твердости от толщины слоя для покрытий CrN/MoN, нанесенных при различном напряжении смещения

Кроме того, образцы CrN/MoN с толщиной бислоя около 44 нм, нанесенные при $U_b = -20$ В, показали наименьший износ при трибологических испытаниях. Коэффициент трения составлял примерно 0,44. Удельная скорость износа покрытия и контртела составила $5,92 \times 10^{-7}$ и $0,89 \times 10^{-7}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно. Процесс износа характеризовался переносом материала покрытия с поверхности на корундовое контртело, равномерным истиранием и симметричным профилем дорожки износа. Увеличение напряжения смещения подложки привело к снижению износостойкости, что видно на рисунке 14d. На рисунке 14a–c показаны профилограммы следов износа покрытий CrN/MoN с различной толщиной бислоя, нанесенных при $U_b = -20$ В. Наименьший износ наблюдался в пленках с наименьшей толщиной бислоя, которые, как описано выше, имели наибольшую твердость. Таким образом, многослойная архитектура способствовала улучшению свойств. Межслойные границы меняли направление распространения образующихся микротрещин и локализованных деформаций вблизи поверхности.

Исследование микроструктуры различных серий покрытий TiN/MoN с толщиной бислоя 25, 50 и 100 нм выявило два пика, соответствующих фазам TiN (111) при $36,5^\circ$, TiN (200) и γ -Mo₂N (200) при $42,5^\circ$ (рисунок 15).

Несмотря на то, что при вакуумно-дуговом испарении ожидается образование двух модификаций нитрида молибдена (fcc γ -Mo₂N и тетрагональный β -Mo₂N), была разработана только кубическая структура. На начальном этапе осаждения небольшая разница в параметрах решетки олова и γ -Mo₂N, а также последовательность атомов в базальной решетке олова способствовали росту кубического типа нитрида молибдена.

Метод XRD- $\sin^2\psi$, используемый для определения остаточных напряжений в слоях нитрида титана, показал, что они сжимаются в плоскостях (200) и (311); уровень напряжений был измерен от -6 до -5 ГПа. Это характерно для покрытий, испаряемых дугой, из-за интенсивной ионной бомбардировки поверхности в процессе осаждения.

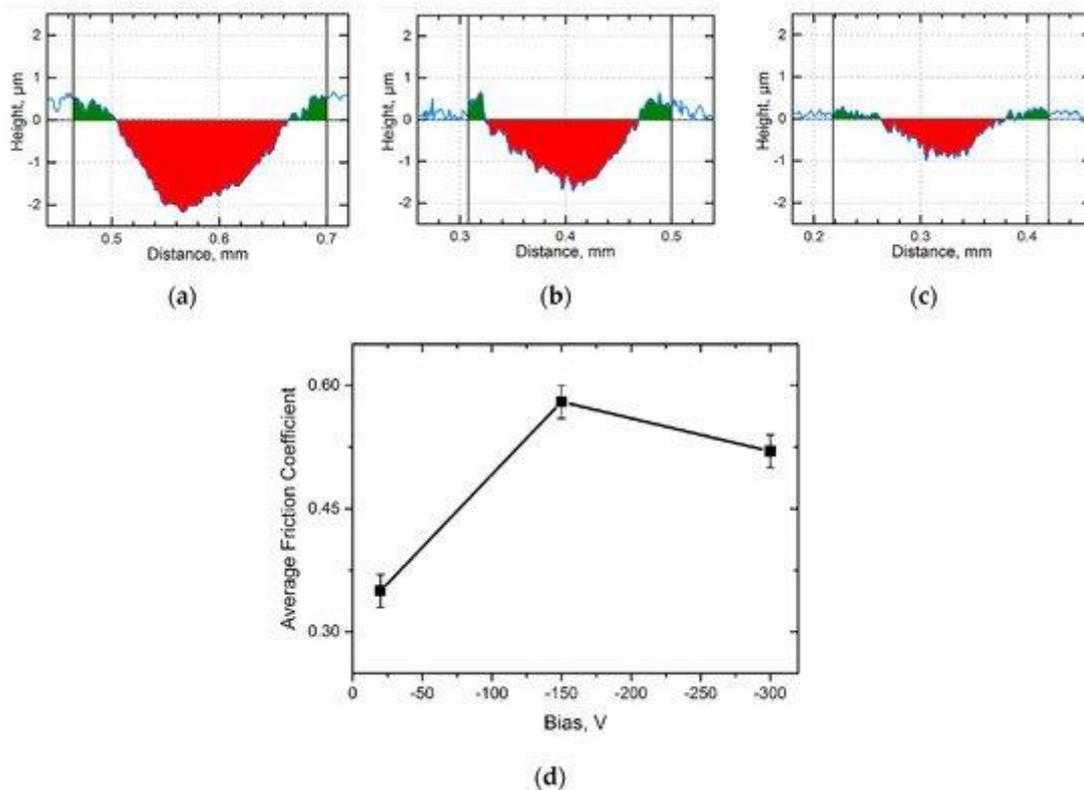


Рисунок 14 - Результаты трибологических исследований многослойных покрытий CrN/MoN:
 (а–в) профилограммы следов износа при трибологических испытаниях с антителом Al_2O_3 для образцов с толщиной бислоя 0,6 мкм, 0,25 мкм и 44 нм соответственно;
 (г) зависимость среднего коэффициента трения от напряжения смещения, приложенного к подложке

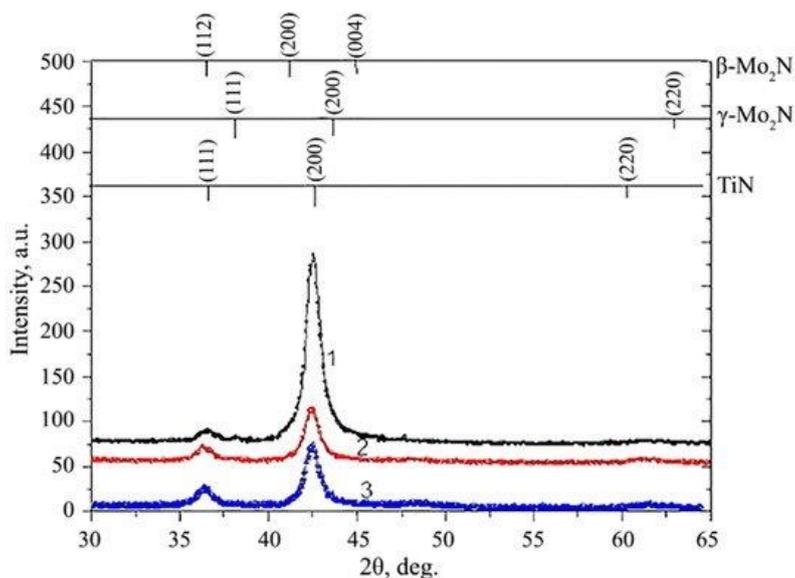


Рисунок 15 - Рентгенограмма покрытий TiN/MoN с различным периодом модуляции, нанесенных при $U_b = -40$ В: (1) 25 нм; (2) 50 нм; (3) 100 нм.

Покрyтия TiN/MoN продемонстрировали повышенную твердость до 30 ГПа при оптимальной толщине бислоя около 25 нм, что примерно на 25% выше твердости соответствующих однослойных покрyтий. Увеличение и уменьшение периода модуляции привело к снижению его значения примерно до 26 ГПа. Результаты трибологических испытаний показали, что коэффициент трения для TiN/MoN находится в диапазоне 0,09–0,12. Более того, самая высокая критическая нагрузка (L_3), при которой начинается разрушение покрyтий, достигла значения около 64,8 Н. Наименьшие удельные скорости износа покрyтия и антитела Al_2O_3 были измерены как $2,33 \times 10^{-2}$ и $0,15 \times 10^{-2} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно. Такие высокие результаты наблюдались для структур с самыми тонкими бислоями при $\Lambda = 25$ нм. Однако увеличение периода модуляции привело к снижению этих параметров. Это может быть объяснено тем, что при небольшой толщине бислоя нанозерна окружены одним нитридом, который предотвращает смещение границ зерен и, следовательно, укрепляет наноккомпозит.

Таким образом, все многослойные покрyтия TiN/MoN, TiN/ZrN и CrN/MoN из-за интенсивной ионной бомбардировки в процессе осаждения имели двухфазную структуру и состояли из соответствующих нитридов с решеткой типа NaCl с преимущественной ориентацией [111] и размером зерен около 5-30 нм. Структура и условия осаждения оказали значительное влияние на механические и трибологические свойства. Наилучшие результаты наблюдались, когда толщина бислоя находилась в диапазоне 40-60 нм. Потеря барьерных свойств из-за интенсификации процессов смешения высокоэнергетических частиц вблизи границ раздела может быть основной причиной снижения твердости при $\Lambda < 40$ нм. Покрyтия CrN/MoN с $\Lambda = 44$ нм демонстрировали самую высокую твердость около 38-42 ГПа, что указывало на сверхтвердое состояние, самый низкий коэффициент трения и удельную скорость износа. Однако применение более высокого напряжения смещения подложки и изменение оптимальной толщины бислоя снижали твердость.

Взаимосвязь между механическими и трибологическими свойствами многослойных покрытий сверхрешетки CrN/TiN была всесторонне изучена в работе. Как правило, покрытия с более высокими значениями H/E^* (параметр, связанный с пластичностью материала) и H^3/E^*2 (сопротивление пластической деформации) демонстрируют повышенные критические нагрузки, износостойкость и упругий контакт при испытаниях на скольжение “шарик на диске”. Пленки CrN/TiN с оптимальной толщиной бислоя 6,3 нм характеризовались кристаллической структурой fcc с сильной текстурой [111], размером мелких зерен около 30 нм и наилучшими механическими и трибологическими свойствами (рисунок 16). Они обладали самой высокой твердостью около 36 ГПа, соотношениями H/E^* и H^3/E^*2 (рисунок 16b). Повышенная твердость и ударная вязкость, плотная микроструктура и оптимальная толщина бислоя привели к низкому износу, так как коэффициент трения составил 0,27, а удельная скорость износа снизилась до $0,5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (рисунок 13a). Преобладающим механизмом износа в покрытиях CrN/TiN с $\Lambda = 6,3 \text{ нм}$ был мягкий абразивный износ. Таким образом, можно четко проследить корреляцию между микроструктурой, механическими и трибологическими свойствами.

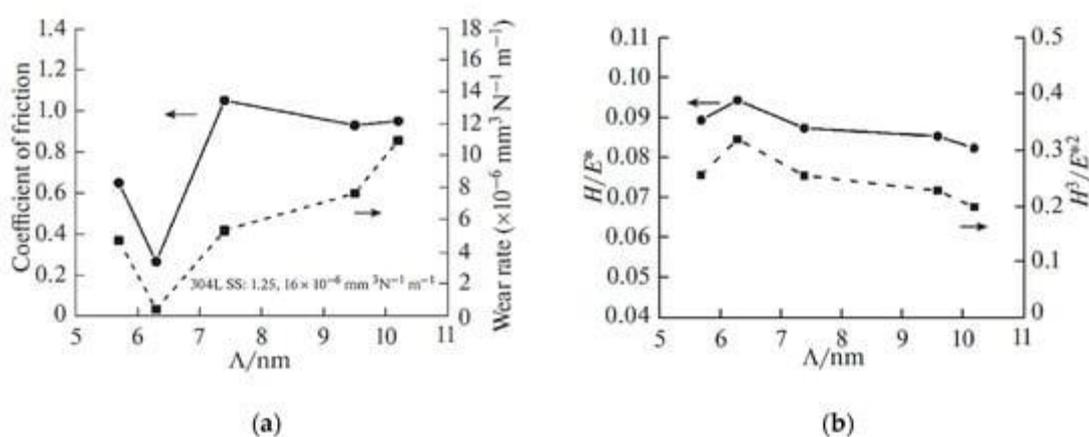


Рисунок 16. Коэффициент трения и удельная скорость износа (а), соотношения H/E^* и H^3/E^*2 (б) в зависимости от толщины бислоя многослойных покрытий сверхрешетки CrN/TiN

Помимо механических и износостойких свойств, коррозионное поведение является еще одной важной характеристикой пленочного материала, которая определяет его ожидаемый срок службы. Поэтому изучение коррозионной стойкости покрытий может дать нам существенную информацию о возможности их работы в тяжелых окислительных условиях. Например, подробно исследовано коррозионное поведение многослойных наноструктурированных покрытий CrN/ZrN с 1, 8, 15 и 30 бислоями, нанесенных на стальные подложки методом радиочастотного магнетронного распыления. Изменение количества бислоев позволило определить их влияние на скорость коррозии. Шероховатость поверхности и, как и ожидалось, коэффициент трения показали почти линейную нисходящую зависимость с увеличением числа бислоев. Таким образом, покрытия CrN/ZrN с 30 бислоями продемонстрировали самый высокий коэффициент трения около 0,33 и, как ожидается, будут иметь самую низкую скорость коррозии. Электрохимический анализ в 3,5% растворе NaCl был проведен для получения поляризационных кривых Тафеля, которые несут информацию о коррозионной стойкости. Результаты электрохимического анализа показали резкое улучшение коррозионных свойств с увеличением количества бислоев. Подложка из нержавеющей стали без покрытия имела скорость коррозии $0,316 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, нанесение одного бислоя чередующихся однослойных CrN и ZrN повысило ее параметр до $5,611 \times 10^{-2} \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, а 30 бислоев продемонстрировали наилучшие коррозионные свойства— $2,048 \times 10^{-4} \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$.

В последнее время в некоторых работах сообщалось о высоких характеристиках многослойных структур, состоящих из нитридов переходных металлов и карбида кремния, что также широко востребовано в различных отраслях промышленности. Например, многослойные покрытия TiN/SiC были всесторонне изучены в работе. Они осаждались методом магнетронного распыления постоянного тока при $U_b = -50 \text{ В}$ и варьировании температур подложки (T_s) в диапазоне 25-350 °C с целью изучения

возможных изменений структуры и свойств образцов. Анализ падающей рентгеновской дифракции (GIXRD) образцов TiN/SiC показал структурные преобразования в зависимости от температуры подложки (рисунок 17). При температуре T_s 25 и 100 °C пленки состояли из нанокристаллических (nc) слоев олова с мелкими зернами, окруженными слоями аморфного карбида кремния. Повышение температуры подложки до 200 и 350 °C привело к образованию многослойной структуры nc-TiN/nc-SiC с малым размером зерен около $3,35 \pm 0,5$ нм и резкому увеличению твердости по Кнупу и нанотвердости до 53 и 32-34 ГПа соответственно (рисунок 18). Следует отметить, что многослойные покрытия TiN/SiC демонстрировали значительно более высокие значения твердости по сравнению с однослойными покрытиями TiN (30 ГПа) и SiC (27 ГПа) аналогичной толщины.

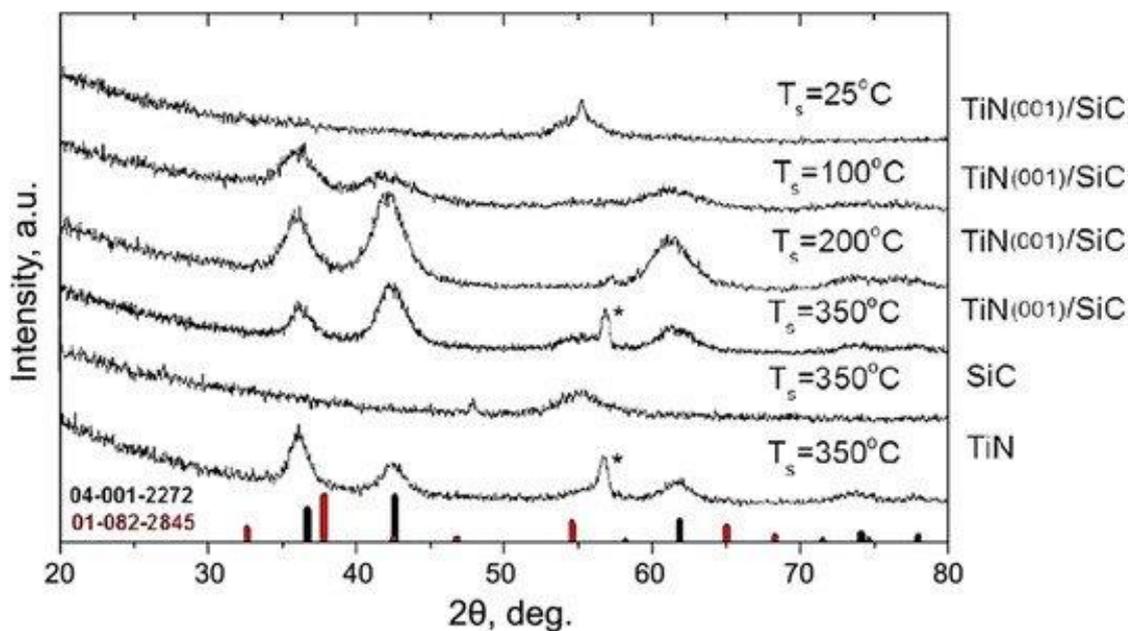


Рисунок 17 - Модели GIXRD для многослойных пленок TiN/SiC, нанесенных при различной температуре подложки и однослойных пленок

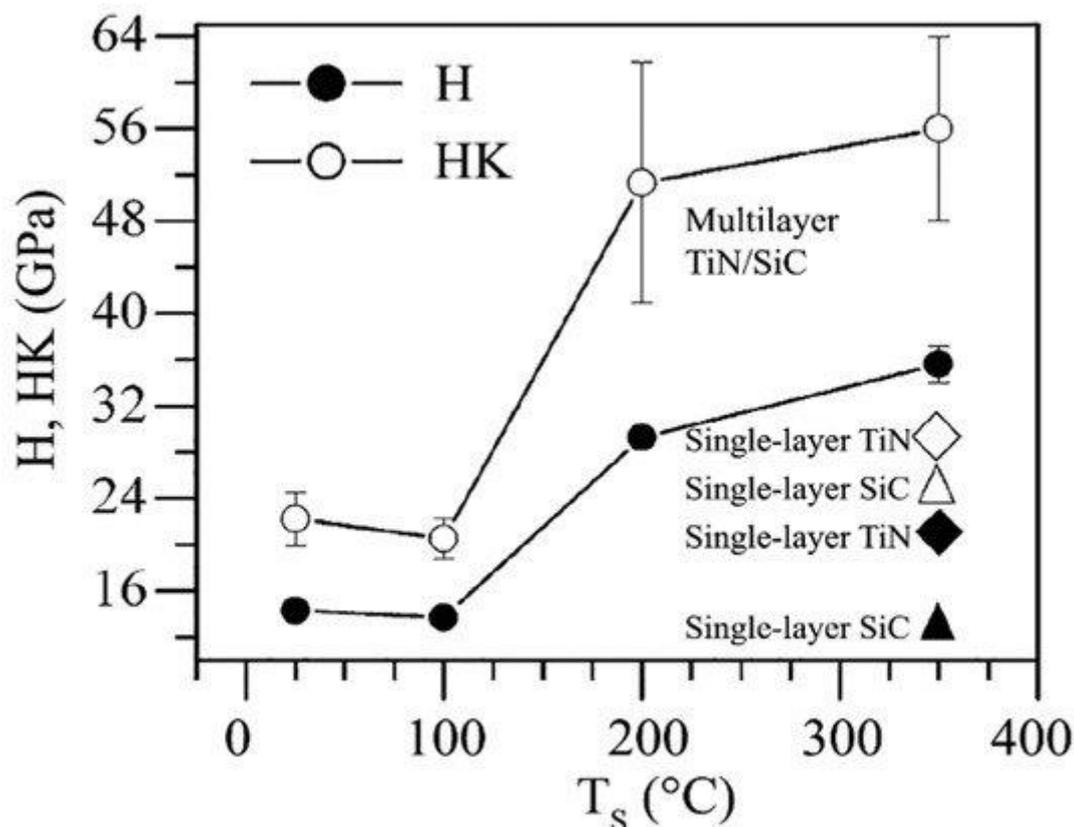


Рисунок 18 - Зависимость твердости по Кнупу (HK) и нанотвердости (H) многослойных пленок TiN/SiC и однослойных пленок TiN и SiC от температуры подложки.

Чтобы дополнить результаты исследований, авторы реализовали первые принципы молекулярно-динамического расчета гетероструктуры TiN(001)/SiC с использованием интегрированного в компьютерных кодах. Они исследовали структуру интерфейса TiN(001)/SiC. Были смоделированы четыре гетероструктуры. Первые две были гетероструктурой B1, уравновешенной при 300 К, а затем расслабленной, и B3, уравновешенной при 1200 К, медленно охлажденной до 300 К и расслабленной. Затем кристаллизованный SiC заменяли аморфным карбидом кремния (a-SiC) путем нагрева образца до 4500 К, его уравнивания, охлаждения до 300 К и последующей релаксации. Таким образом, еще две промежуточные фазы имели структуру TiN(001)/a-SiC: A0, уравновешенная при 300 К и расслабленная, и A1, уравновешенная при 1200 К, медленно охлажденная до 300 К и расслабленная. Эти гетероструктуры, полученные при различных

температурах, были исследованы для лучшего понимания способов повышения прочности пленок TiN/SiC. Следовательно, экспериментальные и теоретические данные коррелируют друг с другом. Повышенные температуры приводили к образованию 3C-SiC-подобных интерфейсов в пленке TiN/SiC, которые отвечали за упрочнение.

Все многослойные системы, рассмотренные в настоящем кратком обзоре, продемонстрировали высокие механические и трибологические свойства. Таким образом, эти твердые покрытия могут выдерживать экстремальные условия и являются перспективными кандидатами для широкого спектра применений в различных отраслях промышленности.

Следует отметить, что использование многослойной архитектуры позволяет проектировать покрытия с уникальными свойствами, которые не присущи однослойным покрытиям. Чередую слои нитридов с различными характеристиками, можно получить универсальный материал, который может иметь множество различных применений в машиностроении, производстве и многих других областях промышленности. Было описано несколько факторов, которые сильно влияют на их эксплуатационные характеристики. Настройка напряжения смещения подложки управляет скоростью осаждения растущего многослойного материала, что существенно влияет на микроструктуру. Крайне важно наносить покрытия с четко выраженной многослойной структурой с высокой плотностью, малым размером зерен и оптимальной толщиной бислоя порядка десятков нанометров. Он обеспечивает большой объем граничных интерфейсов и большое количество интерфейсов между слоями, что способствует ограничению подвижности дислокаций. Кроме того, нагрев подложки в процессе осаждения также может привести к увеличению твердости, когда аморфная фаза превращается в нанокристаллическую. Рассмотренные работы показали, что бинарные многослойные покрытия на основе нитридов переходных металлов могут обладать сверхтвердостью (твердость ≥ 40 ГПа), высокой пластичностью, коррозионной стойкостью и низким износом. Таким

образом, сочетание этих свойств позволяет им длительное время работать в экстремальных условиях работы, таких как окислительная среда, высокая температура и давление.

Многослойные покрытия могут быть дополнительно улучшены за счет интеграции новых нанокристаллических, нанокompозитных или аморфных материалов в качестве составных слоев. Другим способом повышения эксплуатационных характеристик многослойной архитектуры является использование нитридов, состоящих из более чем одного металла, например TiAlN/CrAlN, CrAlYN/CrN, TiHfN/CrN и так далее.

Стоит отметить, что в нашем кратком обзоре мы не уделили внимания проблеме количества составляющих элементов в составе отдельных слоев. Однако многослойные покрытия на основе бинарных нитридов тугоплавких или переходных металлов являются основой для будущих исследований более сложных структур на основе тройных или даже четвертичных нитридов. Таким образом, полное исследование более простых материалов позволяет прогнозировать особенности структуры, текстуры, физико-механических и трибологических свойств более сложных покрытий.

Выводы по главе 1

Проведя аналитические исследования по данным, представленным в первой главе, мы можем сделать следующие выводы:

1. Многослойные покрытия, демонстрируют высокие механические и трибологические свойства, и могут выдерживать экстремальные условия.
2. Чередую слои нитридов с различными характеристиками, можно получить универсальный материал, который может иметь множество различных применений в машиностроении, производстве и многих других областях промышленности.
3. Бинарные многослойные покрытия на основе нитридов переходных металлов могут обладать сверхтвёрдостью, высокой пластичностью, коррозионной стойкостью и низким износом.
4. Многослойные покрытия могут быть дополнительно улучшены за счет интеграции новых нанокристаллических, нанокомпозитных или аморфных материалов в качестве составных слоев.

Глава 2. Влияние многослойных покрытий на твердость и шероховатость поверхности.

2.1 Влияние многослойно-композиционных покрытий на твердость и шероховатость поверхности.

Недостатком покрытий является, как правило, их недостаточная адгезия по отношению к субстрату, в частности - твердому сплаву за счет существенного различия в основных механических свойствах (твердость, коэффициент температурного расширения, пластичность и т.д.), высокая склонность к трещинообразованию и хрупкому разрушению, химическое сродство с обрабатываемым материалом, проводящая к повышенному диффузионному изнашиванию покрытия.

Предлагаемый способ также не описывает характер нанослойной структуры покрытия, позволяющий сочетать высокую твердость и износостойкость с достаточной пластичностью и трещиностойкостью и обеспечивающий эффективное применение покрытия для условий прерывистого резания титановых сплавов.

Задача способа - создание многокомпонентного многослойно-композиционного покрытия наноразмерной структуры для повышения надежности и износостойкости режущего инструмента, работающего в условиях прерывистого резания при обработке титановых сплавов.

Технический результат заключается в расширении технологических возможностей многослойного покрытия на рабочих поверхностях металлорежущих инструментов за счет сочетания высокой твердости и износостойкости с достаточной пластичностью и трещиностойкостью, а также отсутствию химического сродства материала покрытия и обрабатываемого материала.

Данная задача решается, а заявленный технический результат достигается тем, что в многослойно-композиционном покрытии режущего

инструмента для обработки титановых сплавов в условиях прерывистого резания, содержащем последовательно нанесенные на рабочую поверхность инструмента адгезионный слой, переходный слой и износостойкий слой, состоящий из чередующихся слоев наноразмерной толщины тугоплавких соединений. Причем адгезионный слой содержит цирконий, переходный слой содержит тугоплавкие соединения циркония, а чередующиеся нанослои износостойкого слоя содержат тугоплавкие соединения циркония, легированные (с формированием твердого раствора замещения) металлами IV, и/или V, и/или VI групп периодической системы химических элементов. А также, дополнительно алюминием и кремнием. При этом, толщина адгезионного слоя составляет 20-40 нм, толщина переходного слоя - 0,4-0,6 мкм, а чередующиеся нанослои износостойкого слоя представляют собой повторяющуюся 100 и более раз последовательность из двух слоев, один из которых содержит 20-30 ат.% алюминия, а другой - 10-15 ат.% алюминия и с толщиной 6-25 нм.

Многослойно-композиционное покрытие для режущего инструмента для обработки титановых сплавов в условиях прерывистого резания содержит последовательно нанесенные на рабочую поверхность изделия (ИМ) адгезионный слой III, переходный слой II и износостойкий слой I с нанослойной структурой.

Диапазон толщин нанослоев износостойкого слоя 6-25 нм обусловлен следующими факторами:

- при уменьшении толщины нанослоев их границы перестают выполнять функции торможения развития трещин и барьерные функции по отношению к диффузионным потокам и окислению;
- при увеличении толщины нанослоев формируются повышенные внутренние напряжения в структуре покрытия, приводящие к расслоению (деламинации) по границам нанослоев.

Проведенные стойкостные испытания твердосплавных концевых фрез с покрытием $Zr-ZrN-(Zr,Cr,Al)N$, имеющим различную толщину нанослоев, проведенные при концевом фрезеровании титанового сплава ВТ20 ($t=1$ мм; $S=0,11$ мм/зуб; $V=62,8$ м/мин) показали, что:

1. При толщине нанослоев износостойкого слоя покрытия менее 6 нм и более 25 нм износ инструменте рассматриваемым покрытием по задней поверхности превышал значения допустимого износа по задней поверхности $[h_3]=0,32$ мм.

2. При толщине переходного слоя покрытия более 25 нм стойкость инструмента с рассматриваемым покрытием заметно снижается (за счет увеличения износа), приближаясь при толщине нанослоя в 105 нм к стойкости инструмента с монокристаллическим (без нанослоев) покрытием.

3. Толщина износостойкого слоя покрытия $Zr-ZrN-(Zr,Cr,Al)N$ с оптимальной толщиной нанослоев 6-25 нм влияет на период стойкости концевой фрезы следующим образом: при снижении толщины износостойкого слоя менее 2,5 мкм стойкость инструмента снижается; при повышении толщины износостойкого слоя покрытия более 4 мкм стойкость инструмента также снижается, исходя из чего оптимальной толщиной износостойкого слоя является 2,5-4 мкм, т.е. многократно повторяющаяся последовательность из двух нанослоев разного состава должна содержать не менее 100 слоев.

Нанослойная структура износостойкого слоя покрытия обеспечивает при указанном диапазоне толщин нанослоев формирование нанозерновой структуры, обеспечивающей сочетание высокой твердости и пластичности, границы нанослоев обеспечивают торможение развития трещин (за счет чередования более твердых и более пластичных нанослоев), границы нанослоев являются барьерами на пути диффузионных и окислительных процессов.

Вариант 1. Покрытие, $Zr-ZrN-(Zr,Cr,Al)N$, включающее адгезионный, переходный и износостойкий слой (состоящий из 125 нанослоев толщиной 20 нм каждый), было осаждено на твердосплавные сменные пластины для сборной концевой фрезы Coromill 360-0828.

Сравнение проводилось с однослойным покрытием $(Zr,Cr,Al)N$ аналогичной общей толщины (3,0 мкм).

Покрытие с нанослойным износостойким слоем показало также более высокую микротвердость (28,2 ГПа) по сравнению с однослойным покрытием (26,7 ГПа).

Вариант 2. Покрытие $Zr-ZrN-(Zr,Al,Si)N$, включающее адгезионный, переходный и износостойкий слой (состоящий из 150 нанослоев толщиной 20 нм каждый), было осаждено на цельную твердосплавную концевую фрезу (WC-TiC-Co) с целью повышения износостойкости.

Толщина адгезионного слоя составляла 20 нм, толщина переходного слоя составляла порядка 0,4 мкм, толщина износостойкого слоя составляла 3 мкм.

Сравнение проводилось с однослойным покрытием $(Zr,Al,Si)N$ аналогичной общей толщины (3,5 мкм).

Проведенные исследования показали существенно лучшую прочность адгезионных связей с субстратом у покрытия с переходными слоями (Lc_2 -более 40 ГПа) по сравнению с однослойным покрытием ($Lc_2=34$ ГПа). Покрытие с наноструктурированным износостойким слоем показало также более высокую микротвердость (31,2 ГПа) по сравнению с однослойным покрытием (30,1 ГПа). Указано среднее значение микротвердости при измерении по 5 точкам, с нагрузкой 10 г.

По результатам стойкостных испытаний монолитных твердосплавных фрез из сплава ВК6 с различными покрытиями ($t=1$ мм; $S=0,11$ мм/зуб; $V=62,8$ м/мин) при концевом фрезеровании титанового сплава ВТ6 было установлено, что период стойкости режущего инструмента с предлагаемым

покрытием была на 25-40% выше периода стойкости режущего инструмента с монослойным покрытием (Zr,Al,Si)N.

2.2 Влияние керамических покрытий на твердость и шероховатость поверхности.

Инструменты для обработки резанием должны отвечать высоким требованиям относительно стойкости и прочности к абразивному действию. На протяжении длительного времени в качестве износостойких защитных покрытий применяются покрытия на основе нитридов, карбидов и карбонитридов титана. В последние годы наметилась тенденция, при которой покрытия включают в себя алюминий с повышенной стойкостью к окислению.

Известны покрытия из TiAlN с кубической структурой NaCl и разные способы их получения. При этом наносятся однофазные покрытия из гранцентрированного кубического TiAlN (fcc-TiAlN) или смеси из fcc-TiAlN и гексагонального AlN с применением способов нанесения покрытия физическим осаждением из газовой фазы, плазменным химическим осаждением из газовой фазы и термическим химическим осаждением из газовой фазы (WO 03/085152 A2; K.Kawata, H.Sugimura, O.Takai, Thin Solid Films, 390 (2001), стр.64-69; DE 102005032860 B4).

В результате встраивания углерода и дополнительных металлов непрерывно совершенствуются такие покрытия, при этом применяются как способы нанесения покрытия физическим осаждением из газовой фазы, так и способы химического осаждения из газовой фазы.

Например, системы покрытия с применением слоев из чистого fcc-TiAlCN, описываются в CN 101319302 A. При этом описан метод нанесения линейно градуированного покрытия из TiAlCN физическим осаждением из газовой фазы, причем градиент C/N достигается целенаправленным дозированием N₂ и C₂H₂.

В заявке на патент WO 98/10120 A1 сообщается о заготовке с покрытием, нанесенным физическим осаждением из газовой фазы, содержащим по меньшей мере два последовательных слоя из TiN, TiCN, TiAlN и TiAlCN.

Заготовка со снижающим износ покрытием из комбинированных нитридов, карбонитридов и карбидов титана и алюминия описана в патенте US 2002/0136933 A1.

На основе JP 05337705 A патентуется режущее тело с покрытием из Ti, Al и N и/или C. Такое покрытие наносится способом плазменного химического осаждения из газовой фазы.

Также известны покрытия, выполненные из смеси fcc-TiAlN и h-AlN (DE 102007000512 B3), а также покрытия из смеси fcc-(Ti_yAl_xMe_{1-x-y})N с содержанием h-AlN, при этом Me включает в себя металлы: Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W или Si (US 2004/0115484 A1).

Известны также нанокompозитные покрытия из fcc-TiAlCN и аморфного углерода (US 2003/143402 A1; J. Shieh and M.N. Hon, Plasma-enhanced chemical-vapor deposition of titanium aluminium carbonitride/amorphous-carbon nanocomposite thin films, J. Vac. Sci. Technol., Jan/Feb. 2002, A20, (1), стр.87-92). Такие покрытия получают способом плазменного химического осаждения из газовой фазы. Наноразмерные зерна из TiAlCN заделываются в матрицу из аморфного углерода.

Также известно примешивание других металлов к покрытиям из fcc-TiAlN. В EP 1574594 A1, описаны покрытия из углеродсодержащего твердого материала, нанесенные физическим осаждением из газовой фазы, содержащие нанокристаллическую структуру следующего состава (Al_xMe_{1y}Me_{2z})CuE_{1v}E_{2w}, где Me₁ и Me₂ - металлы, $x > 0,4$, $x + y + z = 1$ и $y, z \geq 0$, а также $1 > u > 0$ и $u + v + w = 1$ и $v, w \geq 0$. При этом содержание углерода по границам зерен выше, чем в нанокристаллах.

В WO 2009/112117 A1 описано тело с покрытием из твердого материала, нанесенным химическим осаждением из газовой фазы и

состоящим из $(\text{Ti,Me})_{1-x}\text{Al}_x(\text{C}_y\text{N}_z)$, где $\text{Me}=\text{Zr}$ и/или Hf . Эти покрытия характеризуются высокой стойкостью к окислению и большой прочностью к абразивному воздействию.

В основу изобретения положена задача создания системы покрытия для тел из металла, твердого сплава, кермета или керамики, являющейся одно- или многослойной и содержащей по меньшей мере один композитный слой из твердого материала, в котором основными фазами являются кубический TiAlCN и гексагональный AlN и который характеризуется композитной структурой с гладкой однородной поверхностью, высокой стойкостью к окислению и большой твердостью. В эту задачу входит также создание недорогостоящего способа получения таких покрытий.

Тело с покрытием отличается тем, что покрытие представляет собой одно- или многослойную систему покрытия, содержащую по меньшей мере один композитный слой из твердого материала, содержащий в качестве основных фаз кубический TiAlCN и гексагональный AlN , причем кубический TiAlCN представляет собой микрокристаллический $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$, где $x>0,75$, $y=0-0,25$, $z=0,75-1$, при размере кристаллита $\geq 0,1$ мкм, при этом указанный композитный слой дополнительно содержит в области по границам зерен аморфный углерод с массовой долей от 0,01 до 20%.

Покрытие из TiAlCN характеризуется микрокристаллической композитной структурой, причем обе основных фазы $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ при $x>0,75$ и гексагональный AlN обеспечивают большую твердость и высокую стойкость к окислению, а аморфный углерод способствует снижению трения. Высокая твердость композитного слоя сохраняется во всем широком диапазоне состава, достигающего до 50 мас.% h-AlN.

По сравнению с этим нанокompозитные покрытия из TiAlCN согласно уровню техники обладают из-за более низкого содержания алюминия и встроенных в аморфный углерод кристаллов TiAlCN лишь ограниченной стойкостью к окислению. Матрица аморфного углерода сгорает уже при

400°C. Вследствие этого сцепление в нанокompозитном слое при высоких температурах уже не обеспечивается.

Напротив слой из TiAlCN обладает необыкновенно высокой стойкостью к окислению при температуре до 800°C. Высокое содержание алюминия в основных компонентах fcc-TiAlCN и гексагональном AlN, а также микрокристаллическая структура, очевидно служат основой для внесения определенного количества снижающего трение аморфного углерода без отрицательного воздействия на стойкость к окислению.

Нанесение покрытия может оптимально и предпочтительно производиться следующим образом. Целесообразно примешивать к газовой смеси для осаждения композитного слоя из высокопрочного материала H₂, и/или N₂, и/или благородный газ.

Пример 1

Сначала на твердосплавные неперетачиваемые пластины из WC/Co нанесли сцепляющий слой толщиной 1 мкм из TiN, затем слой согласно изобретению с помощью процесса химического осаждения из газовой фазы.

Процесс нанесения покрытия протекал в реакторе, с горячими стенками для химического осаждения из газовой фазы с внутренним диаметром 75 мм. При нанесении покрытия химическим осаждением из газовой фазы использовалась газовая смесь, в которой содержались: 51,8 об.% H₂, 1,3 об.% AlCl₃, 0,3 об.% TiCl₄, 25,9 об.% Ar и 4,9 об.% NH₃, 1,3 об.% C₂H₄, 14,5 об.% N₂. Температура осаждения покрытия составила 850°C, технологическое давление - 0,8 кПа. После нанесения покрытия в течение 30 мин образовался слой из TiAlCN толщиной 5 мкм.

В результате исследования дисперсионным рентгеновским спектральным анализом было выявлено содержание в покрытии: углерода 0,5 атомного %, алюминия 36,2 атомных %, титана 8,1 атомных %, хлора 0,3 атомного % и азота 54,9 атомных %.

Этот слой исследовали посредством рентгенографического тонкослойного анализа при касательном падении (см. рентгеновскую

дифрактограмму на рисунке 19). На дифрактограмме показана смесь фаз из fcc-TiAlCN и h-AlN. Анализ методом Ритвелда показал, что кристаллические компоненты покрытия содержат 3,5 мас.% h-AlN и 96,5 мас.% fcc-TiAlCN. Рентгенографические методы исследования не могли выявить аморфные компоненты покрытия.

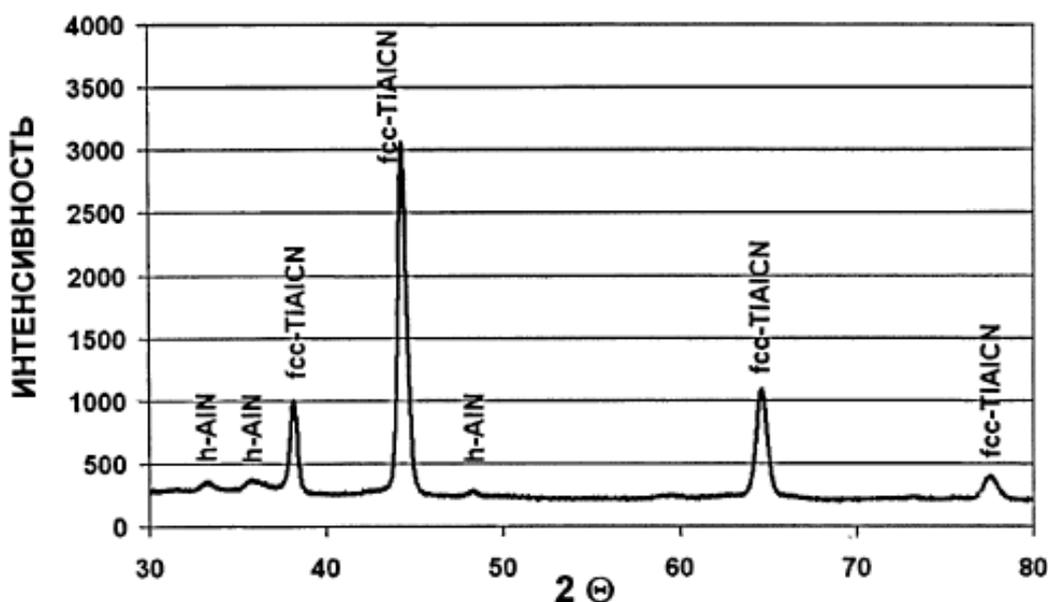


Рисунок 19 - Дифрактограмма смеси фаз из fcc-TiAlCN и h-AlN (пример 1)

Для подтверждения содержания аморфного углерода проводились исследования трансмиссионной электронной микроскопией и методом Рамана. Исследование трансмиссионной электронной микроскопией показало концентрацию углерода на участке по границам зерен. Спектр Рамана (см. рисунок 20) содержал две широких полосы, одну от 1200 до 1400 см^{-1} и вторую от 1500 до 1700 см^{-1} , которые соответствовали полосам D и G аморфного sp²-углерода.

Размер кристаллитов fcc-TiAlCN, выявленный трансмиссионной электронной микроскопией, составил 0,4 мкм.

Измерения микротвердости с помощью индентера Виккерса показали твердость в размере $31,5 \pm 0,6$ ГПа.

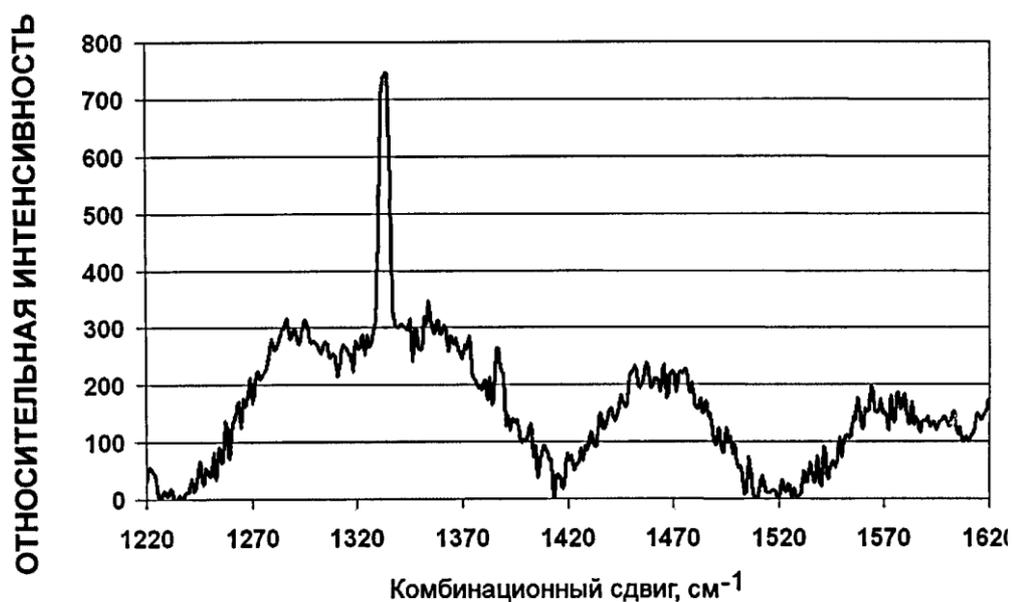


Рисунок 20 - Спектр Рамана

Покрытие из твердого материала характеризовалось композитной структурой с гладкой однородной поверхностью, высокой стойкостью к окислению и большой твердостью.

Пример 2

На керамические непористые пластины из Si_3N_4 нанесли сначала сцепляющий слой из TiN толщиной 1 мкм, затем покрытие согласно изобретению с помощью процесса химического осаждения из газовой фазы.

Процесс нанесения покрытия протекал в реакторе с горячими стенками, для химического осаждения из газовой фазы с внутренним диаметром 75 мм. При нанесении покрытия химическим осаждением из газовой фазы использовалась газовая смесь, содержащая: 51,7 об.% H_2 , 1,2 об.% AlCl_3 , 0,5 об.% TiCl_4 , 25,9 об.% Ar и 4,9 об.% NH_3 , 1,3 об.% C_2H_4 и 14,5 об.% N_2 . Температура осаждения составила 850°C , технологическое давление - 0,8 кПа. После нанесения покрытия в течение 25 мин. получили покрытие из TiAlCN толщиной 5 мкм.

В результате исследования дисперсионным рентгеновским спектральным анализом было выявлено содержание в покрытии: углерода 0,6

атомных %, алюминия 36,6 атомных %, титана 8,7 атомных %, хлора 0,3 атомных % и азота 53,8 атомных процента.

Это покрытие исследовали посредством рентгенографического тонкослойного анализа при касательном падении (см. рентгеновскую дифрактограмму на рисунок 21). На дифрактограмме показана смесь фаз, состоящая из fcc-TiAlCN и h-AlN. Анализ методом Ритвелда показал, что кристаллические компоненты покрытия содержали 29,0% по массе h-AlN и 71,0% по массе fcc-TiAlCN.

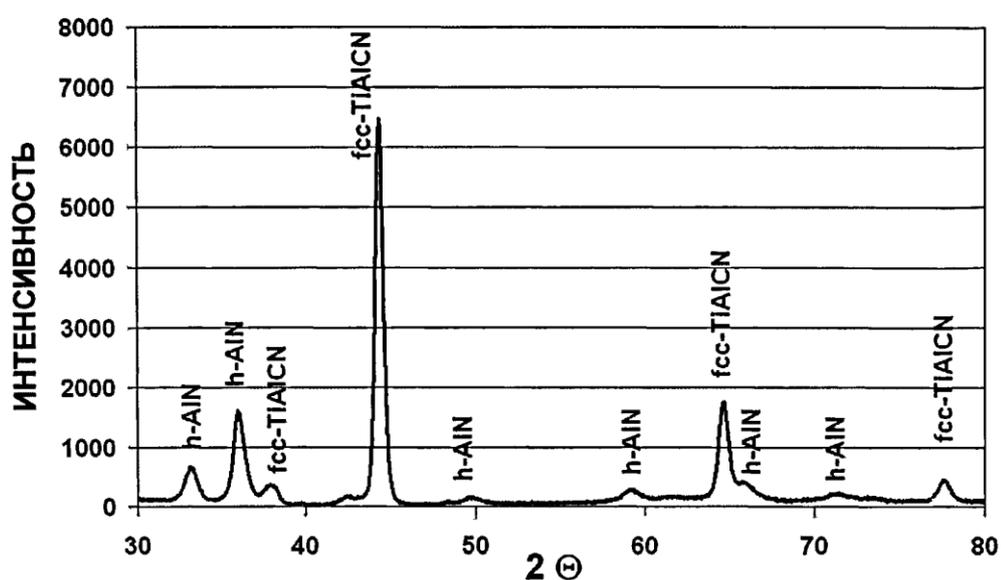


Рисунок 21 - Дифрактограмма смеси фаз из fcc-TiAlCN и h-AlN (пример 2)

Анализ методом Рамана показал идентичный спектр, что и на рисунке 20, с полосами D и G для аморфного sp²-углерода. Анализ структуры покрытия с помощью растрового электронного микроскопа обнаружил структуру с несколько меньшими зёрнами при размере кристаллитов fcc-TiAlCN 0,1 мкм. Измеренная индентером Виккерса твердость составила 30,3±0,5 ГПа. Покрытие из твердого материала характеризовалось очень мелкозернистой композитной структурой с гладкой однородной поверхностью, превосходной стойкостью к окислению и большой твердостью.

Выводы по главе 2

Проанализировав материал, который представлен в данной главе, мы можем сделать следующие выводы:

1. Проведенные исследования показали существенно лучшую прочность адгезионных связей с субстратом у покрытия с переходными слоями по сравнению с однослойным покрытием.
2. Покрытие с наноструктурированным износостойким слоем показало также более высокую микротвердость по сравнению с однослойным покрытием.
3. Среднее значение микротвердости при измерении по результатам стойкостных испытаний показало, что период стойкости режущего инструмента с наноструктурированным износостойким слоем была на 25-40% выше периода стойкости режущего инструмента с монослойным покрытием (Zr,Al,Si)N.
4. Нанокompозитные покрытия из TiAlCN обладают из-за более низкого содержания алюминия и встроенных в аморфный углерод кристаллов TiAlCN лишь ограниченной стойкостью к окислению.

Глава 3. Технологичные способы нанесения покрытий в высокой твердостью и низкой шероховатостью

3.1 Ионно-плазменное азотирования деталей из инструментальных сталей

Известен способ ионно-плазменного азотирования деталей из инструментальных сталей [В.Н. Климов, И.И. Богачев, И.Ю. Сапронов, С.В. Алешин, А.В. Климов С.Н. Туренко, Е.А. Зайцева]. Способ ионно-плазменного азотирования деталей из инструментальных сталей // Патент РФ №2599950], который проводят в вакуумной камере, где после нагрева заготовки до температуры не ниже 450°C осуществляют ионно-плазменное азотирование в плазме азота или смеси газов аргона и азота вакуумно-дугового разряда при подаче на заготовку напряжения смещения в диапазоне от -50 В до -900 В. Однако этот способ азотирования неприменим для оксидных соединений, которые обладают значительно меньшей удельной электропроводностью, чем металлы, и не могут использоваться как электроды для создания вакуумно-дугового разряда без их разрушения.

Еще одно техническое решение по азотированию оксидного соединения ZnO, представлено в [D. Wang, D. Zhao, F. Wang, B. Yao, D. Shen. Nitrogen doped ZnO obtained by nitrogen plasma treatment // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. No. 4. P. 846-850.]. Пластины монокристалла ZnO помещали в камеру плазменного очистителя с особо чистым азотом (5N), находящимся под давлением 5 Па. Плазменная обработка проводилась под напряжением 720 В, с током 25 мА и мощностью разряда 18 Вт, соответственно. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и по вольт-амперным характеристикам установили, что частичное азотирование ZnO имело место при воздействии азотной плазмы на образец в течение 20÷40 ч.

В основу изобретения положена задача значительного уменьшения (примерно на 3 порядка) времени азотирования ZnO и получения высоких эксплуатационных характеристик оксидных соединений.

Поставленная задача решается тем, что при плазменном азотировании в контролируемой среде оксидных соединений, находящихся в твердой фазе (пленки, покрытия, кристаллы), путем воздействия на них низкотемпературной азотной плазмой процесс азотирования происходит при атмосферном давлении, а плазма генерируется плазмотроном постоянного тока со среднемассовой температурой плазменного потока $7\div 10$ кК.

Из всех типов генераторов низкотемпературной плазмы (ГНП), наибольшую рабочую температуру могут обеспечить ГНП постоянного тока, являющийся одним из наиболее простых источников низкотемпературной плазмы ($T < 25000$ К). Для ВЧ и СВЧ плазмотронов для достижения приемлемого теплового КПД плазменного потока, достаточного для азотирования, необходимо затратить значительно больше электроэнергии, чем для плазмотрона постоянного тока. Кроме того, значительно усложняется и конструкция источников питания для данного типа плазмотронов.

Использование в азотной плазме атмосферного давления позволяет получить степень ионизации более 10^{-2} , что на несколько порядков больше чем, например, при тлеющем разряде ($10^{-6}\div 10^{-4}$), протекающего при низких давлениях, где концентрация атомарного и ионизированного атома азота очень мала (плазма в основном состоит из молекулярных ионов и молекулярных атомов в возбужденном состоянии). Известно, что степень термической ионизации является функцией температуры и давления, которую можно оценить по формуле Саха: степень ионизации прямо пропорциональна температуре в степени $5/2$ и обратно пропорциональна давлению.

Эффективность азотирования оксидных соединений зависит от бомбардировки поверхности атомарным и ионизированным атомом азотом.

В диапазоне температур 7÷10 кК при атмосферном давлении концентрация атомарного азота достигает максимума $\sim 10^{18}$ см⁻³, а концентрация однократно ионизованного атома азота составляет $\sim 10^{16}$ см⁻³. Известно, что максимальное значение концентрации однократных ионов атома азота $\sim 10^{17}$ см⁻³ достигается при 17 кК, при этом концентрация атомарного азота уменьшается на порядок. Однако такая высокая температура может привести к разрушению подложки. На рисунке 22 представлены электронно-микроскопические изображения и данные.

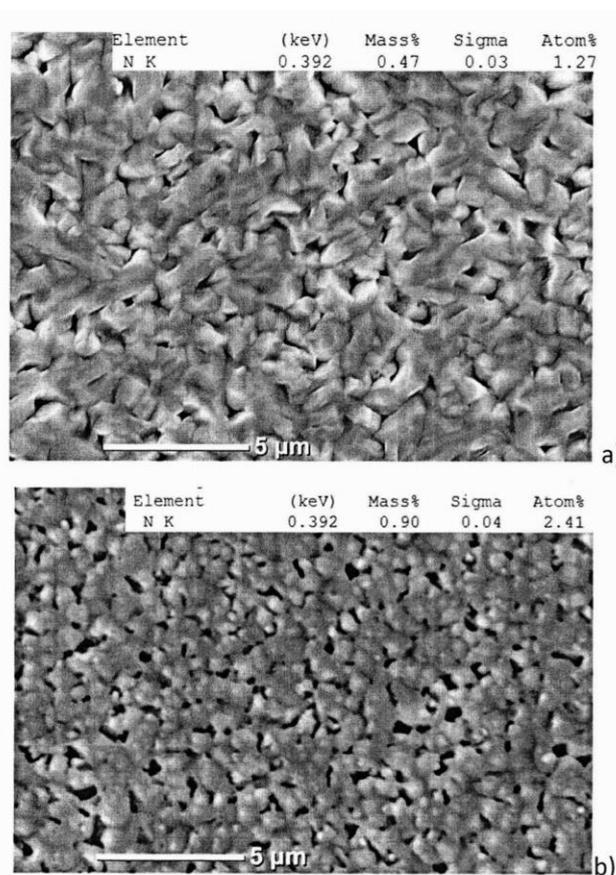


Рисунок 22 - Электронно-микроскопические изображения подложки

Сущность состоит в получении защиты металлической поверхности изделия посредством создания коррозионно-износостойкого покрытия, полученного дозвуковым плазменным напылением, нанесением специального лакокрасочного материала (ЛКМ) и формированием защитного

от агрессивной среды и механического воздействия наружного слоя методом сверхзвукового плазменного напыления.

Формирование адгезивного подслоя покрытия, толщиной 40-60 мкм, на металлической поверхности изделия дозвуковым газоплазменным потоком посредством многокомпонентной порошковой смеси (40% ПТ-НА-0.1, 30% Al, 30% Zn) обеспечивает возможность формирования слоя с заданной пористостью 12-14%, которая необходима для проникновения ЛКМ внутрь плазмонапыленного слоя и создания химической связи по Zn обоих слоев. Данная толщина напыленного слоя обеспечивает ему высокую адгезию (40-60 МПа) за счет образования упрочняющих фаз алюминидов никеля и цинка. Качественный и количественный состав смеси металлических порошков системы никель-алюминий-цинк, содержащей, масс (%): порошок никеля ПТ-НА-0.1, полученный распылением расплава - 40, порошок алюминия - 30, порошок цинка - 30, для плазменного напыления определен экспериментально и обеспечивает защиту от коррозии, высокий уровень прочности и адгезии к напыляемой поверхности.

Использование порошковой смеси в неоптимальных количествах компонентов приводит к снижению прочности сцепления подслоя с основой.

Используемая для формирования грунтовочного слоя цинкнаполненная композиция на эпоксидной, полиуретановой или этилсиликатной основе обладают хорошей кроющей способностью, устойчива к седиментации и надежно защищают от коррозии.

Получаемый слой толщиной 20-40 мкм обеспечивает надежную электрохимическую защиту металлической основы изделия и адгезивного подслоя.

Наружный слой, направленный на защиту антикоррозионного покрытия осуществляется нанесением покрытия с использованием самофлюсующего порошка ПР-Н70Х17С4Р4 методом сверхзвукового плазменного напыления. Самофлюсующийся порошок сплава на основе никеля ПР-Н70Х17С4Р4 (ТУ-14-1-3785-84) металлический порошок,

химический состав которого соответствует, мае. Ni основа; Cr 16-18; C 0,8-1,2; Si 3,8-4,5; В 3,1-4,0; Fe 5. Форма частиц сферическая или округлая, размер частиц 40-100 мкм, температура плавления 1050-1200°C, твердость 55-62 НРС обеспечивает дисперсность упрочняющих фаз, равномерность их распределения в слое. Толщина слоя 50-70 мкм обеспечивает надежное перекрытие грунтовочного слоя, предотвращает его вымывание, позволяет получать плотный износостойкий слой без расплавления используемого материала, обеспечивает защиту конструкций от воздействия агрессивной среды и внешних механических воздействий. Пример конкретного выполнения.

Проведено опробование полученных многокомпонентных комбинированных покрытий на деталях трубопроводов и дорожных ограждениях. При практическом нанесении покрытия соблюдается последовательность технологических операций: подготовка поверхности детали (обезжиривание, создание шероховатости), последовательное нанесение каждого слоя покрытия.

В качестве образцов для лабораторных испытаний использовали пластинки из стали марки 08пс (ГОСТ 16523) размером 75×150×1 мм, подготовленные методом струйно-абразивной очистки с предварительным обезжириванием растворителем по ГОСТ 8832.

Защитное покрытие формировалось на металлические пластины по схеме: нанесение адгезивного плазмонапыленного слоя (скорость плазменной струи в дозвуковом режиме 250-300 м/с, рабочий газ: 90% воздух и 10% пропан) на основе (40%) ПТ-НА-0.1, 30% Al, 30% Zn) порошка. Грунтовочный слой наносили методом пневматического распыления цинкнаполненной композиции на эпоксидной, полиуретановой или этилсиликатной основе. В качестве грунтовочного слоя использовались лакокрасочные материалы марки ЦИНЭП, ЦВЭС, Политон-УР.

Наружный слой, направленный на защиту антикоррозионного покрытия от механических повреждений осуществляется нанесением

покрытия на основе самофлюсующего порошка ПР-Н70Х17С4Р4 методом сверхзвукового плазменного напыления (скорость плазменной струи в сверхзвуковом режиме 1000-1200 м/с, рабочий газ: 90% воздух и 10% пропан).

Предлагаемый способ получения защитного покрытия, содержит слои:

1. Напыление в дозвуковом режиме покрытия (1 слой) из смеси порошка (40% ПТ-НА-0.1, 30% Al, 30% Zn), толщиной 40-60 мкм. К порошку сплава ПТ-НА-0.1 добавляют ультрадисперсные серийно выпускаемые порошки алюминия и цинка и смешивают в смесителе в течение 2 часов.

В состав напыляемой композиции входит:

- термореагирующий порошок марки ПТ-НА-0.1 (ТУ 14-1-3929-85, фракция 40-60 мкм);
- ультрадисперсный порошок Al, марки АСД-0 (ТУ 1791-99-019-98, фракция 10-20 мкм);
- ультрадисперсный порошок Zn, марка ПЦР-2 (ТУ 1721-7994922-2000, фракция 10-20 мкм).

Напыление покрытия проведено на установке плазменного напыления МАК-100 (разработка ИМЕТ УрО РАН), ток 150 А, напряжение 300 В, плазмообразующий газ - воздух+8% пропан, рабочее давление 2 атм (дозвуковой режим). Время процесса напыления 40-60 сек.

2. Нанесение ЛКМ (2 слой) на основе высоко дисперсного цинкового порошка и этилсиликатного, полиуретанового или этилсиликатного связующего толщиной 20-40 мкм. Время процесса нанесения 20-30 сек.

3. Напыление в сверхзвуковом режиме (МАК-100, рабочее давление 6 атм.) покрытия (3 слой) на основе металлического порошка ПР-Н70Х17С4Р4 (ТУ 14-13785-84), толщиной 50-70 мкм. Самофлюсующийся порошок имеет химический состав мас. %: Ni основа; Cr 16-18; С 0,8-1,2; Si 3,8-4,5; В 3,1-4,0;

Fe 5. Форма частиц сферическая или округлая, размер частиц 40-100 мкм.
Время процесса напыления 20-40 сек.

Исследованию подвергалось многослойное защитное покрытие, полученное следующим образом (таблица 2):

1. 1-й слой - подслой, нанесенный методом дозвукового плазменного напыления с использованием порошковой смеси.

Таблица 2 - Сравнение температур плавления переходных металлов и их нитридов.

№ образца	1-й слой	2-й слой	3-й слой	Толщина, мкм
1	40% ПТ-НА-0,1, 30% Al, 30% Zn	ЦИНЭП	ПР- H70X17C4P4	120-150
2	40% ПТ-НА-0,1, 30% Al, 30% Zn	ЦВЭС	ПР- H70X17C4P4	120-150
3	40% ПТ-НА-0,1, 30% Al, 30% Zn	Политон - УР	ПР- H70X17C4P4	120-150

2. 2-й слой - перед нанесением грунтовочного слоя образцы с плазменным покрытием нагревали до температуры 50-70°C, после чего наносили ЛКМ методом пневматического распыления в один слой с использованием 5% разбавителя СОЛЬВ-ЭП (ТУ 20.30.22-106-12288779-2018), марки 646, 647, 648. Сушка: 2 суток при температуре (15-25)°C и 1 сутки при температуре 60°C.

3. 3-й слой - покрытие, нанесенное методом сверхзвукового плазменного напыления самофлюсующегося порошка на основе никеля.

3.2 Холодный газодинамический метод (ХГМ) нанесения покрытий деталей

Преимущества ХГМ метода в сравнении с газотермическими методами (плазменным, электродуговым, газопламенным, детонационным):

- более высокая адгезия (появляются электронные связи между материалом подложки и наносимым материалом);

- отсутствие пористости (менее 3%), что позволяет делать покрытия максимально тонкими;
- высокая производительность (скорость линейного перемещения газодинамического ускорителя до 1 м/с, при толщине наносимого покрытия 100 мкм);
- возможность набора необходимых композиций (по своему составу практически без ограничений) материалов для нанесения;
- возможность нанесения на неподготовленную поверхность (происходит очистка от ржавчины, обезжиривание);
- простота реализации (в качестве газа-носителя используется сжатый воздух);
- отсутствие физико-химических превращений в процессе нанесения покрытий, как наносимого материала, так и материала подложки (температура потока гораздо ниже температуры плавления металлов).

Для реализации процесса формирования покрытия необходимо обеспечить расчетные скорость и температуру порошка. Требуемые температура и скорость частиц порошка обеспечиваются установкой ускорителя оптимальной длины. Однако ускоритель, входящий в состав соплового блока, является сложным элементом, требующим большого объема работ при изготовлении. Чтобы обеспечить требуемый нагрев частиц порошка, не связанный со временем нахождения частицы в потоке и, соответственно, не зависящий от длины ускорителя, необходим нагрев порошка до необходимой температуры перед его подачей в гетерогенный поток.

Обычно в схемах установок холодного газодинамического нанесения покрытий порошок подается в поток уже нагретого до заданных температур газа-носителя.

Известны патенты CN 200810158641 А от 02.11.2008, JP 2017074481 А от 04.04.2017, CN 201210043107 А от 24.02.2012, где газ и порошок

нагреваются отдельно различными способами (омический нагрев, нагрев сгорающим газом). В патенте RU 2201472 от 27.03.2003 порошок дополнительно нагревается в теплообменнике, отводящем тепло от сверхзвукового сопла. Этот способ не эффективен в виду конструктивной сложности его реализации, инерционности и возможности нагрева только до небольших конечных значений температур, т.к. количество тепловой энергии, получаемой в результате охлаждения соплового блока, сильно ограничено.

Наиболее близким аналогом к заявляемому изобретению является устройство, описанное в патенте US 2007137560 A1 от 21.06.2007. Согласно патенту, предварительный нагрева порошка осуществляется резистивным способом перед его вводом в поток газа для разгона. В устройстве осуществляется нагрев порошка, перемещающегося по трубке, выполненной в виде спирали минимально с 5-ю витками. Это приводит к потере энергии как на перемещение самого порошка по трубке, так и на нагрев большой части всей конструкции.

Кроме того, в описанных выше способах для нагрева порошка по всему объему требуется определенное время, что приводит к предварительному окислению частиц порошка и инерционности самого процесса нагрева.

В предлагаемом устройстве предварительный нагрев порошка, состоящего из токопроводящих металлических частиц, которые наносят на поверхность подложки методом ХГМ, осуществляется индукционным методом.

Техническим результатом заявляемого изобретения является возможность точной регулировки температуры подаваемого порошка и, исходя из технических возможностей индукционного нагрева, высокий КПД используемой для нагрева частиц порошка энергии. При этом уменьшается время влияния кислорода воздуха на нагретый порошок, т.к. после подогрева порошок поступает в гетерогенный поток перед соплом, которое входит в состав соплового блока, только для разгона до нужной скорости. Это

обеспечивает лучшее сохранение свойств материала порошка и, как следствие, улучшает свойства покрытия. Наряду с этим повышается коэффициент использования порошка, т.к. все частички порошка вне зависимости от различной массы нагреваются до расчетной температуры.

Заявленный технический результат достигается тем, в известной установке для холодного газодинамического нанесения покрытий, содержащей источник газа-носителя, нагреватель для нагрева части газа-носителя, расположенный перед камерой смешения с сопловым блоком, систему управления, регулирующую массовый расход другой части газа-носителя и нагреватель наносимого порошка, согласно заявляемому изобретению, установка дополнительно содержит, по меньшей мере один дозатор порошка, при этом упомянутый нагреватель наносимого порошка представляет собой индукционный нагреватель, установленный в магистраль, связывающую по меньшей мере один дозатор порошка и камеру смешения с сопловым блоком, причем упомянутая система управления выполнена с возможностью подачи другой части газа-носителя, через по меньшей мере один дозатор для подачи порошка в индукционный нагреватель, а затем в камеру смешения с сопловым блоком для формирования гетерогенного потока для нанесения покрытия.

На рисунке 23 изображена блок-схема установки для холодного газодинамического метода нанесения покрытий. На блок-схеме используются следующие обозначения: 1 - индукционный нагреватель, 2 - камера смешения с сопловым блоком, 3 – система управления параметрами и массовым расходом газа-носителя, 4 - нагреватель газа-носителя, 5 - гетерогенный сверхзвуковой поток, 6 - формируемое покрытие, 7 – баллон сжатого газа, 8- подложка, 9 - дозаторы.

В магистраль между дозатором (дозаторами) (9) и камерой смешения с сопловым блоком (2) установлен индукционный нагреватель порошка (1). Газ-носитель из баллона сжатого воздуха (7) через нагреватель (4) подается в камеру смешения с сопловым блоком (2), где разгоняется до необходимых

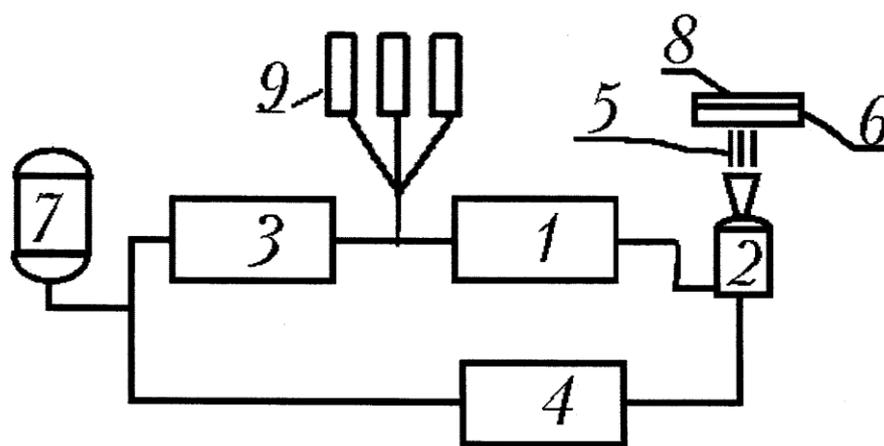


Рисунок 23 - Блок-схема установки для холодного газодинамического метода нанесения покрытий

скоростей. Другая часть газа-носителя, регулируемая системой управления (3), через дозаторы подает порошок в индукционный нагреватель (1), где осуществляется его нагрев до необходимых температур перед подачей в камеру смешения (2) с сопловым блоком, из которого выходит гетерогенный поток (5), формирующий покрытие (6) на подложке (8).

В магистрали на участке, связывающем дозатор (9) и сопловой блок (2), установлен индукционный нагреватель (1), который осуществляет нагрев порошка, непосредственно подающегося в поток (5). В этом случае обеспечивается экономичный нагрев и точная регулировка температуры подаваемого порошка исходя из возможностей индукционного нагрева, уменьшается время влияния кислорода воздуха на нагретый порошок, что обеспечивает лучшее сохранение свойств материала порошка и, как следствие, улучшение свойств покрытия. Кроме того, индукционный нагрев считается прямонаправленным. Тепловая энергия возникает непосредственно в самом изделии и может проникать внутрь на заданную глубину. Метод экономичен в отношении потребления электроэнергии. Для работы индуктора достаточно немного электричества, а тепловая энергия вырабатывается уже благодаря взаимодействию электроэнергии с индуктором и образованию мощного электромагнитного поля. КПД

современных приборов - более 90%. Учитывая малые размеры частиц используемых порошков (5-100) мкм и эффект скин-слоя при использовании данного вида нагрева, можно предположить, что выделение тепловой энергии в частицах будет близко к 100%.

Установка ХГН, использующая предварительный нагрев порошка индукционным методом, отличается экономичностью потребления электроэнергии, высоким коэффициентом использования порошка и улучшенным качеством наносимого покрытия.

В сравнении с другими типами нагрева индукционный не загрязняет окружающую среду. В случае с газовыми горелками и при дуговом нагреве загрязнение присутствует, индукционный метод это исключает за счет «чистого» электромагнитного излучения.

К плюсам данного метода нагрева порошка можно отнести простую настройку оборудования на нужный режим и легкость его регулировки.

Кроме этого, происходит повышение технологичности и экономичности метода холодного газодинамического нанесения покрытий.

3.3 Устройство для нанесения металлополимерного покрытия

Из уровня техники известно устройство (RU 2645562, МПК В05D 1/08, опубликовано 21.02.2018). Известное устройство для пламенного напыления термопластических полимерных порошков содержит пистолет-распылитель, созданный для выполнения распыления термопластических полимерных порошков и с возможностью подачи в него горючего газа для образования пламени, подлежащего направлению на изделие, на которое необходимо нанести покрытие, для нагрева поверхности указанного изделия до соответствующей рабочей температуры. При использовании известного устройства возможно нанесение только непосредственно термопластических полимерных порошков определенного химического и фракционного состава.

Из уровня техники известно устройство электродугового нанесения покрытий (US 2006/0105191 A1, МПК В22F 3/26, опубликовано 18.05.2006). В известном устройстве для нанесения покрытия применяют насадку. Причем устройство выполнено таким образом, что металлическая часть распыляемого материала вводится перед распылительной насадкой, а полимерный распыляемый материал в виде порошка или проволоки вводится в распылительный поток после распылительной насадки.

Недостатком известного способа является то, возможность нанесения только антифрикционных покрытий.

Предлагается устройство, описанное в журнале "Journal of Thermal Spray Technology", Volume 23(1-2), January 2014, p. 40-50, "Metal Matrix Composites Deposition in Twin Wire Arc Spraying Utilizing an External Powder Injection Composition" W. Tillmann, M. Abdulgader, L. Hagen, and J. Nellesen, (Submitted May 15, 2013; in revised form November 5, 2013). Описано устройство электродугового нанесения покрытий, выполненное с возможностью подачи проволочных материалов, при соприкосновении которых возбуждается электрическая дуга и содержащее пистолет с насадкой и закрепленными в ней форсунками, через которые подается легирующий материал.

Данное устройство создано таким образом, что позволяет подавать в металлизационную струю только тугоплавкие материалы (оксиды, карбиды).

Задачей, на решение которой направлено устройство, является сочетание процесса электродуговой металлизации с процессом нанесения термопластических полимерных порошковых материалов для получения металлополимерных покрытий.

Желаемым техническим результатом является:

- сокращение количества технологического оборудования (объединение двух видов технологического оборудования в один);

- уменьшение времени нанесения металлополимерного покрытия (за счет исключения времени на переналадку оборудования под другой процесс нанесения покрытий);

- формирование металлополимерного покрытия в рамках одного процесса без переналадки оборудования;

- получение функционального металлополимерного покрытия с требуемыми свойствами, за счет возможности использования в качестве легирующих материалов различных термопластичных полимерных порошковых материалов, эргономика (за счет исключения отдельного оборудования под каждый вид процесса).

Данный результат достигается тем, что устройство снабжено кольцевым контуром для подачи пропана или пропан-бутана или пропано-воздушной смеси. Держатели с форсунками для инжектирования легирующего материала выполнены поворотными, с углом поворота, позволяющим инжектировать легирующий материал в различные зоны металлизационной струи.

Контур для подачи пропана или пропан-бутана, позволяет активировать металлизационную струю, а также выполнять предварительный, сопутствующий или последующий нагрев поверхности детали или покрытия.

Поворотные держатели позволяют менять направление инжектирования легирующего материала, что в свою очередь позволяет применять как тугоплавкие материалы в качестве легирующих, так и легкоплавкие, например, термопластичные полимерные порошковые материалы (как стандартные, так и высокотемпературные) и наносить металлополимерное покрытие.

Пистолет металлизатора с насадкой представляет собой устройство, используемое для нанесения металлополимерных покрытий в составе оборудования для процесса электродуговой металлизации. Насадка на сопло

пистолета металлатора предназначена для модификации металлизационной струи и придания покрытию дополнительных функциональных свойств.

Особенность конструкции данного пистолета заключается в наличии узла (в виде насадки), закрепленного на сопле пистолета металлатора. Данный узел обеспечивает инжектирование в металлизационную струю легирующих материалов (например, термопластичного полимерного порошкового материала, мелкофракционного абразивного материала). Также для активации и дополнительного подогрева металлизационной струи используется пропановое или пропан-бутановое, или пропан-воздушное пламя, подаваемое из кольцевого контура, смонтированного на корпусе пистолета.

На рисунке 24 изображено устройство для нанесения металлополимерного покрытия (вид сбоку). На рисунке 25 изображено устройство для нанесения металлополимерного покрытия (вид спереди). На рисунке 26 изображено устройство для нанесения металлополимерного покрытия (вид сверху). Где 1 - держатель, 2 - кольцевой контур для подачи пропана или пропан-бутана, 3 - форсунка для инжектирования легирующего материала, 4 - сопло пистолета металлатора.

В рабочий орган - пистолет металлатора для нанесения покрытий через специальные направляющие непрерывно осуществляется подача двух проволочных материалов (электродов), при соприкосновении которых возбуждается электрическая дуга, за счет чего происходит их расплавление и последующее распыление расплавленного металла струей транспортирующего газа.

Конструкция насадки монтируется на стандартном сопле пистолета металлатора. Через данную насадку осуществляется инжектирование в металлизационную струю легирующих материалов, предназначенных для модификации металлизационного покрытия и придания дополнительных функциональных (например, антикоррозионных) свойств.

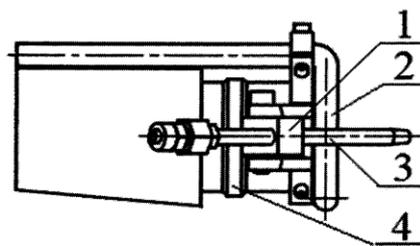


Рисунок 24 - Устройство для нанесения металлополимерного покрытия
(вид сбоку)

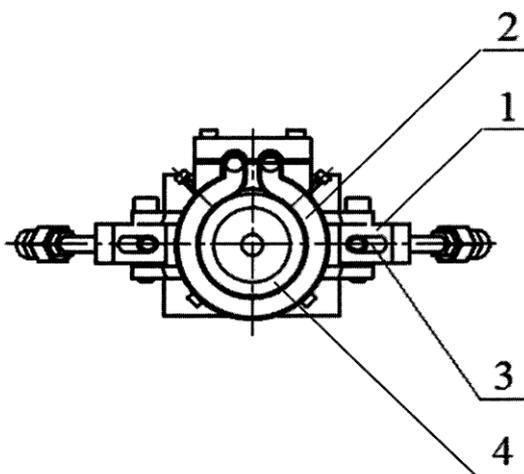


Рисунок 25 - Устройство для нанесения металлополимерного покрытия
(вид спереди)

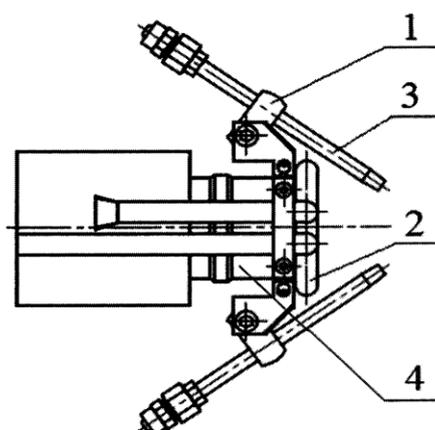


Рисунок 26 - Устройство для нанесения металлополимерного покрытия
(вид сверху)

Легирующий материал подается по шлангам из отдельно установленного порошкового питателя. В качестве транспортирующего газа используется инертный или горючий газ, включая воздух, кислород, водород, аргон, гелий и т.п. Параметры подачи легирующего материала, такие как давление и расход транспортирующего газа, расход легирующего материала устанавливаются и настраиваются на панели управления питателя.

Конструкция насадки имеет особенности:

1. Насадка для подачи легирующего материала

Корпус насадки выполнен в виде втулки, которая монтируется на сопло (4) пистолета металлизатора. На втулке, длиной 15 мм и внутренним диаметром 50 мм, на цилиндрической поверхности расположены четыре отверстия с резьбой М4 для винтов, фиксирующих насадку на сопле пистолета металлизатора. На насадке по бокам (справа и слева) относительно оси струи расположены два поворотных (на 180°) держателя с отверстиями, предназначенными для установки и закрепления форсунок. Ось каждой форсунки (3), расположенной в держателе, располагается на расстоянии 40-50 мм от оси втулки. Держатель (1) позволяет регулировать угол, а также «вылет» форсунки (3) относительно места крепления в диапазоне 5-100 мм. Форсунки (3) в крепежном элементе фиксируются с помощью зажима, позволяющего быстро и легко изменять положение («вылет») форсунок (3) в держателе.

Форсунки (3) представляют собой металлические трубки длиной 100-150 мм и внутренним диаметром 3-5 мм (для беспрепятственного прохода легирующего материала). Форсунки (3), установленные в держатели, имеют возможность поворота на 180° относительно оси втулки, форсунки (3) в крепежных элементах расположены на равном расстоянии - 40 мм от оси втулки.

Соединение форсунок (3) и шлангов с транспортирующим газом выполняется с помощью быстросъемных соединений для легкого монтирования насадки на сопле пистолета металлизатора.

2. Кольцевой контур (2) для подачи пропана или пропан-бутана, или пропан-воздушной смеси

Кольцевой контур (2) для подачи пропана или пропан-бутана, или пропан-воздушной смеси представляет собой полую трубку внутренним диаметром 5 мм в виде кольца с наличием восьми отверстий диаметром 0,8-1,0 мм, равномерно расположенными по внутреннему диаметру трубки. Отверстия выполнены под определенным углом так, чтобы точка схождения потоков горючего газа из отверстий находилась на оси металлизационной струи, на расстоянии 50-100 мм от среза сопла пистолета металлизатора. Кольцевой контур (2) расположен перпендикулярно оси струи, а также соосно оси сопла пистолета металлизатора на расстоянии 10-50 мм от среза сопла пистолета металлизатора. Кольцевой контур (2) фиксируется к корпусу пистолета металлизатора. В системе подачи пропана или пропан-бутана, или пропан-воздушной смеси используется блок газоподготовки, включающий ротаметр, обратный клапан, игольчатый кран.

Конструкция насадки позволяет выполнять:

- изменение угла наклона форсунок на 180° при инжектировании в металлизационную струю легирующего материала относительно ее оси для установки и регулирования угла схождения при инжектировании легирующего материала;

- продольное перемещение форсунок (3) относительно оси металлизационной струи и, соответственно, регулирование дистанции инжектирования легирующего материала в металлизационную струю от среза сопла пистолета металлизатора до периферийной области, тем самым регулируя глубину подачи легирующего материала в металлизационную струю (для подбора оптимального режима инжектирования);

- поперечное перемещение форсунок (3) относительно оси металлизационной струи и, соответственно, регулирование расстояния инжектирования легирующего материала в струю (для подбора оптимального режима инжектирования);

- инжестирование легирующих материалов (например, полимерного порошка, мелкофракционного абразивного материала) через форсунки (3) с двух сторон (справа и слева) относительно оси струи под требуемым углом в металлизационную струю при процессе электродуговой металлизации (ЭДМ).

- активацию и дополнительный подогрев металлизационной струи пропановым или пропан-бутановым, или пропан-воздушным пламенем, подаваемым из кольцевого контура, смонтированного на корпусе пистолета. Данная опция необходима при использовании в качестве легирующих элементов полимерных порошковых материалов для предварительного, сопутствующего и последующего подогрева напыляемой поверхности и повышения температуры факела при инжестировании полимерного материала.

Можно сделать следующие выводы:

1 Технологические параметры инжестирования необходимо адаптировать для каждого легирующего материала индивидуально.

2. Дополнительная насадка также позволяет использовать легирующий материал в виде мелкофракционного абразивного материала для получения дополнительных функциональных (например, антискользящих) свойств.

3.4 Повышение адгезионной прочности покрытия предварительной струйно-абразивной обработкой

Для повышения адгезионной прочности покрытия в предлагается производить предварительную струйно-абразивную обработку с целью получения шероховатой поверхности (Rz 20), что повышает себестоимость нанесения покрытия.

В качестве источники энергии используют непрерывное лазерное излучение мощностью 2 кВт. Непрерывное лазерное излучение сложно

поддается регулированию при дозированной передаче тепла, что приводит к отсутствию контроля за процессами структурообразования в покрытии.

Толщина покрытий составляет от 500 до 2000 мкм, что негативно влияет на стойкость покрытия при эксплуатации в условиях высоких динамических и циркуляционных нагрузках.

Задачи, решаемые настоящим способом:

- обеспечение контроля структурообразования покрытия;
- получение градиентных покрытий за одну обработку;
- упрощение технологического процесса нанесения покрытия;
- получение сверхтвердой структуры покрытия.

Эти задачи решаются методом нанесения порошковой суспензии на поверхность стальной подложки методами пневмораспыления, окунанием в суспензию, или нанесением кистью, валиком с последующим короткоимпульсным лазерным оплавлением в защитной камере в защитной среде, например, аргона. Предварительно поверхность подложки подвергается механической очистке или предварительной лазерной маркировке с целью удаления окисных пленок и нежелательных примесей.

Порошковую композицию подготавливают в виде суспензии, которую наносят на обрабатываемую часть изделия тонким слоем, затем с помощью лазерного короткоимпульсного излучения оплавливают, при этом используют порошковую смесь следующего состава (по массе):

- a) Карбид бора B_4C - основа %;
- b) Нитрид бора BN - 0-60%;
- c) Графит ГИИ-А - 0-20%.

При предполагаемом содержании в порошковой суспензии компонентов достигаются требуемые характеристики покрытия, благодаря тому, что компоненты карбида и нитрида бора обеспечивают высокую

механическую прочность, а наличие графитовых включений повышает антифрикционные свойства.

Отличием от известного способа [30] получения сверхтвердых покрытий является метод короткоимпульсной лазерной обработки с длительностью импульса от 20-200 нс. В результате действия коротких импульсов происходит сверхбыстрый лазерный нагрев локального участка порошкового слоя до температур свыше 3500°C и последующем скоростном отводе тепла вглубь металлической подложки, при этом время одного цикла «нагрев-охлаждение» может составлять величину 10⁻⁷ с. В результате развития высоких температур на поверхности металлической подложки инициируются химические реакции взаимодействия компонентов порошковой композиции с материалом подложки, что обеспечивает высокую адгезионную прочность покрытия. Малая длительность лазерного воздействия на обрабатываемую поверхность приводит к получению однородного покрытия с низкой шероховатостью. После травления поперечного шлифа покрытия на подложке из никелевого сплава хорошо видно, что формируется равномерное по толщине покрытие (40 мкм), при этом на границе с подложкой формируется переходной слой, обеспечивающий атомное взаимодействие и высокую адгезионную прочность. Кроме этого особенности короткоимпульсной лазерной обработки создают возможность образования градиентного по химическому и фазовому составу покрытия. Таким образом, использование ВЛС приводит к существенному улучшению условий соединения покрытия с металлической подложкой.

Нижеследующий пример иллюстрирует способ по изобретению, но не ограничивает его.

Пример 1. В качестве изделия выбрали штамп для обработки нержавеющей листовой стали размерами рабочей поверхности 40×5 мм, выполненного из штамповой стали X12. Сверхтвердое функциональное покрытие наносили следующим образом: рабочую поверхность штампа

обработали пескоструйной обработкой с использованием белого электрокорунда 25А дисперсностью 10-40 мкм. Обработку производили в специальной камере при давлении сжатого воздуха 0,3-0,4 МПа. На обработанную поверхность наносили слой порошковой композиции методом пневмораспыления в закрытой камере, до достижения толщины порошкового слоя 40-50 мкм. Порошковую композицию готовили следующего состава (по массе):

- а) Карбид бора B_4C - 50%;
- б) Нитрид бора BN 40%;
- в) Графит ГИИ-А - 10%.

Для формирования суспензии предварительно перемешанную порошковую композицию смешали с 2% раствором канифоли в этиловом спирте.

Нанесенный порошковый слой на поверхности штампа подвергли выдержке в камере для пневмораспыления, с целью полного испарения спирта из порошкового слоя в течение 1 минуты. Штамп с нанесенным порошковым слоем установили в защитную камеру, расположенной на рабочем столе лазерной установки. В качестве лазерной установки использовали генератор, вырабатывающий импульсное излучение с частотой импульса от 10-200 кГц, длительностью импульса 100 нс. Защитную камеру продували аргоном в течение 20 сек, для удаления воздуха при расходе газа аргона 5-10 л/ч. В дальнейшем порошковый слой обрабатывался со следующими режимами: скорость сканирования 50 мм/с, шаг сканирования 0,8 мм, частота импульса 80 кГц. Сканирование поверхности производили перпендикулярно длине рабочей поверхности штампа. Обработку производили один раз достиганием толщины покрытия 15-25 мкм. Шероховатость поверхности нанесенного функционального сверхтвердого покрытия без дополнительной механической обработки составила Ra 3.2, при твердости поверхностного слоя 16 ГПа.

Испытания штампов с нанесенными покрытиями показали, что срок службы штампа увеличилась на 45%. При этом качество среза листового металла по параметру шероховатости и сминания улучшилось на 20%. Микроскопические исследования показали, что в области режущих кромок не наблюдались деформации поверхности, формирование микротрещин, а также отслоения от поверхности штампа.

Пример 2. Обработка, описанная в примере 1, проведена дважды, то есть нанесено двухслойное покрытие. Твердость поверхностного слоя составила 43 ГПа.

Таким образом, заявленный способ позволяет получить сверхтвердые функциональные покрытия с повышенной стойкостью к абразивному и тепловому изнашиванию, высокой ударной прочностью и может быть использовано для повышения стойкости металлорежущих инструментов, для увеличения термостойкости лопаток турбин, улучшению трибологических свойств узлов трения, эксплуатирующийся в условиях отсутствия смазки.

Выводы по главе 3

Проведя аналитические исследования по возможности использования перспективных технологических процессов нанесения покрытий, представленных, в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Технологические параметры инжектирования необходимо адаптировать для каждого легирующего материала индивидуально. А дополнительная насадка также позволяет использовать легирующий материал в виде мелкофракционного абразивного материала для получения дополнительных функциональных (например, антискользящих) свойств.
2. Повышение адгезионной прочности покрытия предварительной струйно-абразивной обработкой позволяет получить сверхтвердые функциональные покрытия с повышенной стойкостью к абразивному и тепловому изнашиванию, высокой ударной прочностью и может быть использовано для повышения стойкости металлорежущих инструментов, для увеличения термостойкости, улучшению трибологических свойств узлов трения, эксплуатирующийся в условиях отсутствия смазки.
3. Холодный газодинамический метод нанесения покрытий деталей использующий предварительный нагрев порошка индукционным методом, отличается экономичностью потребления электроэнергии, высоким коэффициентом использования порошка и улучшенным качеством наносимого покрытия. Кроме этого индукционный нагрев не загрязняет окружающую среду.

Заключение

Проблема повышения стойкости режущего инструмента является важнейшей задачей современного машиностроительного производства. Во многом решение данной проблемы лежит в плоскости исследования химического состава и внутренней структуры материала покрытий. Оптимального подбора данных параметров, в зависимости от обрабатываемого материала и режимов резания. Кроме этого, данная проблема решается применением перспективных методов нанесения покрытий и соблюдением определенных технологических параметров, при реализации данных технологий.

В ходе выполнения данной работы удалось решить следующие задачи:

- проведен анализ комбинаций характеристик износостойкости покрытий, используемых, на операциях с высокой нагрузкой;
- проведен анализ покрытий, нанесенных способом химического осаждения из паровой фазы;
- исследовано влияние многослойно-композиционных покрытий на твердость и шероховатость;
- исследовано влияние керамических покрытий на твердость и шероховатость;
- исследовано влияние метода нанесения многослойно-композиционных и керамических покрытий на твердость и шероховатость;
- - исследовано влияние технологических параметров перспективных методов нанесения многослойно-композиционных и керамических покрытий на твердость и шероховатость.

Тогда, можно сказать, что, цель магистерской диссертации, сформулированная во введении к данной работе, следующим образом: исследование влияния покрытий на твердость и шероховатость поверхности достигнута.

Список используемых источников

- 1 Koch C.C. Bulk Behavior of Nanostructured Materials. //North Carolina State University Annals. 2002. Chapter 6. P.184-232.
- 2 Либовиц Г. Разрушение металлов. Том 6. - М.: Metallurgiya, 1976. С.12-87.
- 3 Финкель В.М. Физические основы торможения разрушения. М.: Metallurgiya, 1977. 348 с.
- 4 Panckow, A.N. Application of novel vacuum-arc ion-plating technologies for the design of advanced wear resistant coatings. /A.N. Panckow, J. Steffenhagen, D. Wegener, L. Dubner, F. Lierath. //Surface and Coating Technologies 138 (2001). - P. 71-76.
- 5 Okumiya, M. Mechanical properties and tribological behavior of TiN-CrAlN and CrN-CrAlN multilayer coatings. /M. Okumiya, M. Gripenrog.// Surface and Coat-ing Technologies 112 (1999). - P.123-128.
- 6 Byrne, G. Advancing Cutting Technology. / G.Byrne, D.Dornfeld, B. Denke-na. // CIRP Annals. Vol 52/2/2003.
- 7 Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Ac-ta mater.2000. V.48. P.1-29.
- 8 Simultaneously Increasing the Ductility and Strength of Nanostructured Al-loys //Yong-Hao Zhao, Xiao-Zhou Liao, Sheng Cheng, En Ma, and Yuntian T. Zhu. 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.P. 123-132.
- 9 Верещака А.С., Верещака А.А. Повышение эффективности инстру-мента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий.- М.: Упрочняющая технология и покрытия. № 9, 2005. С.9-18.
- 10 Scherbarth S. Moderne Schneidstoffe und Werkzeuge-Wege zur gesteiger-ten Produktivitat // Sandvik Coromant GmbH. 7. Schmalkalder Werkzeugtagung. 2005).

11 Верещака А.А. и др. Патент РФ № 2198243. Многослойно-композиционное износостойкое покрытие. 10.02. 2003 с приоритетом от 05.08.1998.

12 Holleck H. 1990. «Basic principles of specific application of ceramic materials as protective layers». Surface and coatings Technology, 43/44 245 – 258.

13 Верещака А.С., Верещака А.А. Тенденции совершенствования и методология создания функциональных покрытий для режущего инструмента. Современные технологии в машиностроении: Сб. науч. статей /Под редакцией А.И.Грабченко. – Харьков: НТУ «ХПИ»,2007. С. 192-235.

14 Lierat F, Vereschaka A.S. et al. DE Patent N 19733517A1. 04.02.1999

15 Верещака, А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.

16 Тушинский, Л. И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. □ Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – 400с.

17 Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

18 Палатник, Л. С. Механизмы образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

19 Ширманов, Н. А. Повышение работоспособности режущего инструмента путем изменения состава покрытия на основе карбонитрида титана: дис...канд. тех. наук: 05.03.01 / Ширманов Николай Анатольевич. – Ульяновск, 1994. – 253 с.

20 Зорев Н.Н. Обработка стали твердосплавным инструментом в условиях прерывистого резания с большими сечениями среза // Вестник машиностроения. - 1963. - № 2.-с.62-67.

21 Андреев Г.С. Работоспособность режущего инструмента при прерывистом резании. //Вестник машиностроения. – 1973, - №5, с. 72-75.

22 Кабалдин Ю.Г. Структура, прочность и износостойкость композиционных инструментальных материалов. - Владивосток: Дальнаука, 1996. - 183 с.

23 Паладин Н.М. Создание композиционных инструментальных материалов на основе исследования микромеханизмов разрушения твердых сплавов с покрытиями. Автореферат дисс..... канд. техн. наук. Москва, 1990.

24 Смирнов М.Ю. Повышение работоспособности торцовых фрез путём совершенствования конструкции износостойких покрытий: Дисс. кон. тех. наук, Ульяновск, УлГТУ 2000, 232 с.

25 Табаков В.П., Смирнов М.Ю. Принцип формирования покрытий многослойного типа для прерывистого резания. // Сб. материалов МНТК —Фундаментальные и прикладные вопросы технологии машиностроения – Технология – 2001», Орел: ОГУ, 2001, с. 221 – 223.

26 Финкель В.М. Физические основы торможения разрушения. М.: Металлургия, 1977. 360с.

27 Табаков В.П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана. Ульяновск: УлГТУ, 1998. – 123 с.

28 Патент №2399430. Установка для детонационного напыления покрытий.

29 Патент №2176925. Способ получения огнетушащей смеси и устройство для его осуществления.

30 RU(11) 2503740(13) C2 C23C 4/12 (2006.01) B23K 26/34 Заявлено: 18.10.2011. Опубликовано: 10.01.2014 Описание изобретения к патенту РФ. Способ получения композиционных покрытий методом коаксиальной лазерной оплавки;

31. Koltunowicz, T.N.; Zhukowski, P.; Fedotov, A.K.; Larkin, A.V.; Patryn, A.; Andryevskyy, B.; Saad, A.; Fedotova, J.A.; Fedotova, V.V. Influence of Matrix Type on Negative Capacitance Effect in Nanogranular Composite Films

FeCoZr-Insulator. *Elektron. IR Elektrotechnika* 2013, 19, 37–40. [Google Scholar] [CrossRef]

32. Barshilia, H.C.; Jain, A.; Rajam, K.S. Structure, Hardness and Thermal Stability of Nanolayered TiN/CrN Multilayer Coatings. *Vacuum* 2003, 72, 241–248. [Google Scholar] [CrossRef]

33. Holmberg, K.; Matthews, A.; Ronkainen, H. Coatings Tribology—Contact Mechanisms and Surface Design. *Tribol. Int.* 1998, 31, 107–120. [Google Scholar] [CrossRef]

34. Vereschaka, A.; Tabakov, V.; Grigoriev, S.; Sitnikov, N.; Oganyan, G.; Andreev, N.; Milovich, F. Investigation of Wear Dynamics for Cutting Tools with Multilayer Composite Nanostructured Coatings in Turning Constructional Steel. *Wear* 2019, 420–421, 17–37. [Google Scholar] [CrossRef]

35. Kindlund, H.; Sangiovanni, D.G.; Martínez-de-Olcoz, L.; Lu, J.; Jensen, J.; Birch, J.; Petrov, I.; Greene, J.E.; Chirita, V.; Hultman, L. Toughness Enhancement in Hard Ceramic Thin Films by Alloy Design. *APL Mater.* 2013, 1, 042104. [Google Scholar] [CrossRef]

36. Boing, D.; de Oliveira, A.J.; Schroeter, R.B. Limiting Conditions for Application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al₂O₃/TiN) Coated Cemented Carbide Grades in the Turning of Hardened Steels. *Wear* 2018, 416–417, 54–61. [Google Scholar] [CrossRef]

37. Ahmad, Z. Chapter 1—Introduction to Corrosion. In *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*; Ahmad, Z., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2006; pp. 1–8. [Google Scholar] [CrossRef]

38. Gaffney, J.S.; Marley, N.A. Chapter 3—Chemical Bonding—The Formation of Materials. In *General Chemistry for Engineers*; Gaffney, J.S., Marley, N.A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 75–116. [Google Scholar] [CrossRef]

39. Needham, P. The Source of Chemical Bonding. *Stud. Hist. Philos. Sci. Part A* 2014, 45, 1–13. [Google Scholar] [CrossRef]

40. Nilsson, A.; Pettersson, L.G.M. Chapter 2—Adsorbate Electronic Structure and Bonding on Metal Surfaces. In *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*; Nilsson, A., Pettersson, L.G.M., Nørskov, J.K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008; pp. 57–142. [Google Scholar] [CrossRef]
41. Stephanos, J.J.; Addison, A.W. Chapter 3—Chemical Bonding. In *Electrons, Atoms and Molecules in Inorganic Chemistry*; Stephanos, J.J., Addison, A.W., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2017; pp. 147–226. [Google Scholar] [CrossRef]
42. Rasaki, S.A.; Zhang, B.; Anbalgam, K.; Thomas, T.; Yang, M. Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Nitrides and Carbides: A Review. *Prog. Solid State Chem.* 2018, 50, 1–15. [Google Scholar] [CrossRef]
43. Othmer, K. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, USA, 2006. [Google Scholar]
44. Dong, S.; Chen, X.; Zhang, X.; Cui, G. Nanostructured Transition Metal Nitrides for Energy Storage and Fuel Cells. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 1946–1956. [Google Scholar] [CrossRef]
45. Salamat, A.; Hector, A.L.; Kroll, P.; McMillan, P.F. Nitrogen-Rich Transition Metal Nitrides. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 2063–2072. [Google Scholar] [CrossRef]
46. Samsonoff, G.V.; Pryadko, I.F.; Pryadko, L.F. *A Configurational Model of Matter*, 1st ed.; Tybulewicz, A., Translator; Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1973. [Google Scholar]
47. Dong, H. Tribological Properties of Titanium-Based Alloys. In *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, MA, USA, 2010; pp. 58–82. [Google Scholar]
48. Voznyi, A.; Kosyak, V.; Opanasyuk, A.; Tirkusova, N.; Grase, L.; Medvids, A.; Mezinskis, G. Structural and Electrical Properties of SnS₂ Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* 2016, 173, 52–61. [Google Scholar] [CrossRef]

49. Pogrebnjak, A.D.; Bagdasaryan, A.A.; Pshyk, A.; Dyadyura, K. Adaptive Multicomponent Nanocomposite Coatings in Surface Engineering. *Phys.-Uspekhi* 2017, 60, 586. [Google Scholar] [CrossRef]
50. Kurbatov, D.; Opanasyuk, A.; Khlyap, H. Substrate-Temperature Effect on the Microstructural and Optical Properties of ZnS Thin Films Obtained by Close-Spaced Vacuum Sublimation. *Phys. Status Solidi A* 2009, 206, 1549–1557. [Google Scholar] [CrossRef]
51. Żukowski, P.; Koltunowicz, T.N.; Bondariev, V.; Fedotov, A.K.; Fedotova, J.A. Determining the Percolation Threshold for $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ Nanocomposites Produced by Pure Argon Ion-Beam Sputtering. *J. Alloy. Compd.* 2016, 683, 62–66. [Google Scholar] [CrossRef]
52. Hashmi, S. *Comprehensive Materials Processing*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014. [Google Scholar]
53. Semenov, A. Hot-Electrons in Superconducting Nanostructures for Detection of Terahertz Radiation. *Cryogenics* 2009, 49, 656–659. [Google Scholar] [CrossRef]
54. Gol'tsman, G.N.; Gershenzon, E.M. Phonon-Cooled Hot-Electron Bolometric Mixer: Overview of Recent Results. *Appl. Supercond.* 1999, 6, 649–655. [Google Scholar] [CrossRef]
55. Żukowski, P.; Kołtunowicz, T.; Partyka, J.; Fedotova, Y.A.; Larkin, A.V. Electrical Properties of Nanostructures $(\text{CoFeZr})_x+(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ with Use of Alternating Current. *Vacuum* 2009, 83, S275–S279. [Google Scholar] [CrossRef]
56. Bull, S.J.; Jones, A.M. Multilayer Coatings for Improved Performance. *Surf. Coat. Technol.* 1996, 78, 173–184. [Google Scholar] [CrossRef]
57. Sakakima, H.; Osano, K.; Ihara, K.; Satomi, M. Multilayered Films of Nitride Alloys as Magnetic Head Materials. *J. Magn. Mater.* 1991, 93, 349–355. [Google Scholar] [CrossRef]
58. Celis, J.-P.; Prakash, B. Surface Modification of Materials by Plasma Immersion Ion Implantation. In *Materials Surface Processing by Directed Energy*

Techniques; Pauleau, Y., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006. [Google Scholar]

59. Vieira, T.; Castanho, J.; Louro, C. Hard Coatings Based on Metal Nitrides, Metal Carbides and Nanocomposite Materials: PVD Process and Properties. In *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*; Pauleau, Y., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006. [Google Scholar]

60. Falco, C.M.; Slaughter, J.M. Characterization of Metallic Multilayers for X-Ray Optics. *J. Magn. Mater.* 1993, 126, 3–7. [Google Scholar] [CrossRef]

61. Molina-Aldareguia, J.M.; Lloyd, S.J. Chapter 3—Multilayered Materials: A Palette for the Materials Artist. In *Advances in Nanoengineering: Electronics, Materials and Assembly*; Davies, A.G., Thompson, G.M.T., Eds.; World Scientific Publishing Co.: Singapore, 2007; Chapter 3. [Google Scholar]

62. Smallman, R.E.; Ngan, A.H.W. Chapter 10—Surfaces, Grain Boundaries and Interfaces. In *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*; Smallman, R.E., Ngan, A.H.W., Eds.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2014; pp. 415–442. [Google Scholar] [CrossRef]

63. Tjong, S.C.; Chen, H. Nanocrystalline Materials and Coatings. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2004, 45, 1–88. [Google Scholar] [CrossRef]

64. Singh, J.; Wolfe, D.E. Nanostructured Component Fabrication by Electron Beam-Physical Vapor Deposition. *J. Mater. Eng. Perform.* 2005, 14, 448–459. [Google Scholar] [CrossRef]

65. Yang, S.; Li, X.; Cooke, K.E.; Teer, D.G. A Study of TiMoN Nano-Multilayer Coatings Deposited by CFUBMSIP Using DC and HIPIMS Power. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 2062–2067. [Google Scholar] [CrossRef]

66. Vereschaka, A.A.; Grigoriev, S.N. Study of Cracking Mechanisms in Multi-Layered Composite Nano-Structured Coatings. *Wear* 2017, 378–379, 43–57. [Google Scholar] [CrossRef]

67. Vereschaka, A.A.; Grigoriev, S.N.; Sitnikov, N.N.; Batako, A.D. Delamination and Longitudinal Cracking in Multi-Layered Composite Nano-

Structured Coatings and Their Influence on Cutting Tool Life. *Wear* 2017, 390–391, 209–219. [Google Scholar] [CrossRef]

68. Zhou, Z.; Calvert, C.C.; Rainforth, W.M.; Luo, Q.; Chen, L.; Hovsepian, P.E. Investigating Worn Surfaces of Nanoscale TiAlN/VN Multilayer Coating Using FIB and TEM. *J. Phys. Conf. Ser.* 2006, 26, 95. [Google Scholar] [CrossRef]

69. Hovsepian, P.E.; Luo, Q.; Robinson, G.; Pittman, M.; Howarth, M.; Doerwald, D.; Tietema, R.; Sim, W.M.; Deeming, A.; Zeus, T. TiAlN/VN Superlattice Structured PVD Coatings: A New Alternative in Machining of Aluminium Alloys for Aerospace and Automotive Components. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, 265–272. [Google Scholar] [CrossRef]

70. Tytko, D.; Choi, P.-P.; Raabe, D. Oxidation Behavior of AlN/CrN Multilayered Hard Coatings. *Nano Converg.* 2017, 4, 15. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]

71. Liu, Y.; Bufford, D.; Wang, H.; Sun, C.; Zhang, X. Mechanical Properties of Highly Textured Cu/Ni Multilayers. *Acta Mater.* 2011, 59, 1924–1933. [Google Scholar] [CrossRef]

72. Khomenko, A.V.; Prodanov, N.V. Molecular Dynamics of Cleavage and Flake Formation during the Interaction of a Graphite Surface with a Rigid Nanoasperity. *Carbon* 2010, 48, 1234–1243. [Google Scholar] [CrossRef]

73. Rogström, L.; Johnson, L.J.S.; Johansson, M.P.; Ahlgren, M.; Hultman, L.; Odén, M. Thermal Stability and Mechanical Properties of Arc Evaporated ZrN/ZrAlN Multilayers. *Thin Solid Films* 2010, 519, 694–699. [Google Scholar] [CrossRef]

74. Pogrebnjak, A.D.; Beresnev, V.M. *Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies*, 1st ed.; Bentham Science: Emirate of Sharjah, UAE, 2012. [Google Scholar]

75. Guo, J.; Wang, H.; Meng, F.; Liu, X.; Huang, F. Tuning the H/E* Ratio and E* of AlN Coatings by Copper Addition. *Surf. Coat. Technol.* 2013, 228, 68–75. [Google Scholar] [CrossRef]

76. Khomenko, A.V.; Yushchenko, O.V. Solid-Liquid Transition of Ultrathin Lubricant Film. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 2003, 68, 036110. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
77. Ahmad, Z. Chapter 7—Coatings. In *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*; Ahmad, Z., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2006; pp. 382–437. [Google Scholar] [CrossRef]
78. De Sánchez, N.A.; Suárez, H.E.J.; Vivas, Z. Fracture Resistant and Wear Corrosion Performance of CrN/ZrN Bilayers Deposited onto AISI 420 Stainless Steel. *Adv. Mater. Res.* 2008, 38, 63–75. [Google Scholar] [CrossRef]
79. Khaled, K.F.; Al-Mhyawi, S.R. Electrochemical and Density Function Theory Investigations of L- Arginine as Corrosion Inhibitor for Steel in 3.5% NaCl. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014, 8, 4055–4072. [Google Scholar]
80. Li, Y.; Liang, W.; Shi, Y.; Zhou, W. LPCVD-Based SiO₂/SiC Multi-Layers Coating on Graphite for Improved Anti-Oxidation at Wide-Ranged Temperatures. *Compos. Part B Eng.* 2018, 146, 155–164. [Google Scholar] [CrossRef]
81. Daviau, K.; Lee, K.K.M. Zinc-Blende to Rocksalt Transition in SiC in a Laser-Heated Diamond-Anvil Cell. *Phys. Rev. B* 2017, 95, 134108. [Google Scholar] [CrossRef]