

УДК 621.793.184

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti–Al–N С АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2021 г. А. А. Маслов^а, *, Р. Ш. Нагимов^а, А. Ю. Назаров^а, Э. Л. Варданян^а

^аУфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, 450022 Россия

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Проведен анализ методов формирования аморфных и кристалло-аморфных материалов и покрытий. Изучены факторы, влияющие на формирование аморфной структуры в материалах. На образцы из быстрорежущей стали нанесены покрытия из плазмы вакуумно-дугового разряда с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия. С помощью рентгеноструктурного анализа определено влияние расположения образца в камере относительно центра на степень кристалличности структуры покрытия. Проведены исследования влияния скорости вращения рабочего стола вокруг оси на процентное содержание аморфной фазы в интерметаллидных покрытиях. Установлено, что наибольшее содержание аморфной составляющей наблюдается у образцов, наиболее удаленных от оси стола. Это связано с тем, что образцы находились в условиях относительно быстрого охлаждения. По результатам исследований разработана технология нанесения покрытий на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N с аморфно-кристаллической структурой из плазмы вакуумного дугового разряда с двух однокомпонентных катодов.

Ключевые слова: аморфная структура, аморфно-кристаллическая структура, интерметаллиды, защитные покрытия, режущий инструмент, дуговой разряд, плазма.

DOI: 10.31857/S1028096020110114

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие промышленности влечет за собой рост требований к процессу обработки материалов, в особенности к режущему инструменту. Распространение труднообрабатываемых жаропрочных материалов диктует необходимость применения износостойкого и высокопроизводительного режущего инструмента [1, 2]. Одним из методов повышения долговечности инструментов является нанесение защитных покрытий при помощи ионно-плазменного осаждения. Особый интерес представляют собой покрытия с аморфной структурой, поскольку отсутствие в ней дефектов, что предполагает более высокие прочностные характеристики [3] аморфных покрытий и их химическую стойкость [4].

Аморфное состояние металлов в сплавах является метастабильным состоянием [4], поэтому существуют термодинамические стимулы перехода его в кристаллическое состояние. Процесс перехода аморфной фазы в кристаллическую связан с преодолением энергетического барьера, поэтому энергия активации этого процесса зависит от

природы кристаллизующей фазы. На сегодняшний день существует большое количество технологий получения аморфно-кристаллической структуры: различные виды закалки из расплава [6], тепловое или деформационное воздействие [7], импульсная фотонная и лазерная обработка [8], ионная имплантация и ряд других. Однако данные способы получения аморфно-кристаллической структуры малоприменимы к нанесению защитных покрытий на режущий инструмент.

Нанесение износостойких покрытий на рабочую поверхность инструмента является наиболее эффективным способом обеспечения оптимального сочетания “твердость–пластичность” [9, 10]. Наиболее распространенным на сегодняшний день является покрытие на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N. Нанесение такого покрытия позволяет повысить износостойкость и работоспособность режущего и долбежного инструмента при сохранении его точности [11, 12].

Целью данной работы является исследование влияния режимов осаждения на содержание аморфной составляющей в покрытиях на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N, полученных из плазмы вакуумно-дугового разряда.

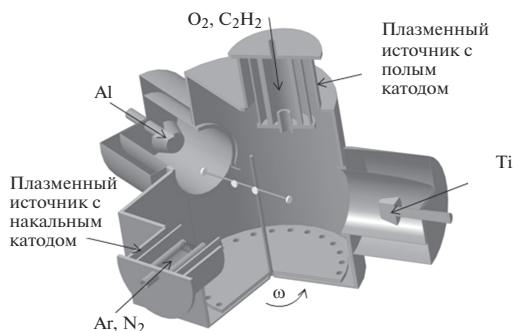


Рис. 1. Модернизированная установка ННВ-6.6 И1.

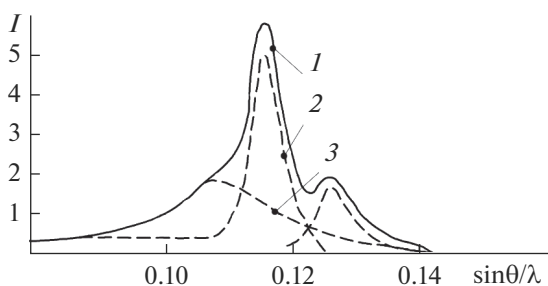


Рис. 2. Кривая распределения интенсивности рентгеновских лучей при дифракции с поверхности исследуемых образцов: 1 – результирующая кривая, 2 – рассеяние на кристаллитах, 3 – рассеяние на аморфных областях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования аморфно-кристаллической структуры покрытий использовались образцы из быстрорежущей стали P12Φ2K8M3-МП, на поверхность которых было нанесено покрытие (Ti, Al)N при помощи модернизированной установки ННВ-6.6 И1. Нанесение покрытий проводилось в среде азота.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси при различных скоростях ($\omega = 1-14$ об./мин) и с ассистированием процесса плазменным источником с накаливаемым катодом представлена на рис. 1. Один образец был закреплен в центре рабочего стола (R_1), еще три образца крепились на различных радиусах от его оси – 8 (R_2), 15 (R_3), 22 см (R_4).

Для выявления аморфной структуры проводился рентгеноструктурный анализ на установке Rigaku IV: использовалось CuK_{α} -излучение при напряжении 30 кВ и токе 20 мА. Угловой интервал съемки $2\theta = 10^{\circ}-100^{\circ}$.

После осаждения покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катод-

дами были произведены рентгеноструктурный анализ, а также расчеты степени кристалличности для всех образцов. Наиболее надежно определяется степень кристалличности рентгеновским методом.

Ионно-плазменные покрытия после напыления имеют быстрозакаленную структуру и содержат значительный объем аморфной фазы, о чем свидетельствует наличие аморфного гало помимо четких рефлексов на дифрактограммах образцов с покрытиями.

Для того, чтобы оценить, какую долю объема покрытия занимают кристаллические области, используют оценку степени кристалличности. Рассмотрим образец с покрытием, имеющего массу m . Пусть масса всех кристаллических областей в этом образце равна m_k , а масса всех аморфных – m_a .

Тогда

$$m = m_k + m_a.$$

Отсюда следует, что

$$\rho V = \rho_k V_k + \rho_a V_a, \quad \rho = \rho_k V_k / V + \rho_a V_a / V.$$

Очевидно, что выражение $V_k / V = x$ представляет собой объемную долю кристаллических областей в полимере. Величина x , называемая степенью кристалличности, может принимать значения, заключенные между 1 (полностью кристаллическим материалом) и 0 (полностью аморфный материал). Величина $V_a / V = 1 - x$ показывает относительную величину объема, занятого аморфными областями [13].

Так как на рентгенограмме образцов с интерметаллидным покрытием кроме рефлексов имеется аморфное гало, то обычно полагают, что интегральная интенсивность аморфного гало пропорциональна массовой доле аморфных областей.

Поэтому кривую интенсивности рассеянных покрытием рентгеновских лучей разделяют на несколько кривых, характеризующих рассеяние от кристаллических и аморфных областей. Площадь под этими кривыми пропорциональна интегральной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Измерив эти площади, можно по отношению интегральных интенсивностей определить степень кристалличности. При помощи полученных графиков можно определить площадь аморфной и кристаллической фазы (рис. 2) [14, 15].

Степень кристалличности определяется по формуле:

$$x = 100\% \times \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_a},$$

где $S_{кр}$ – площадь кристаллической структуры, S_a – площадь аморфной структуры.

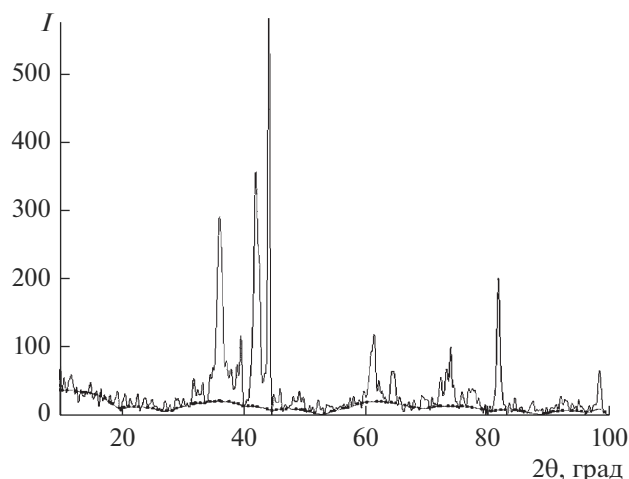


Рис. 3. Дифрактограмма образца с наименьшим содержанием аморфной фазы.

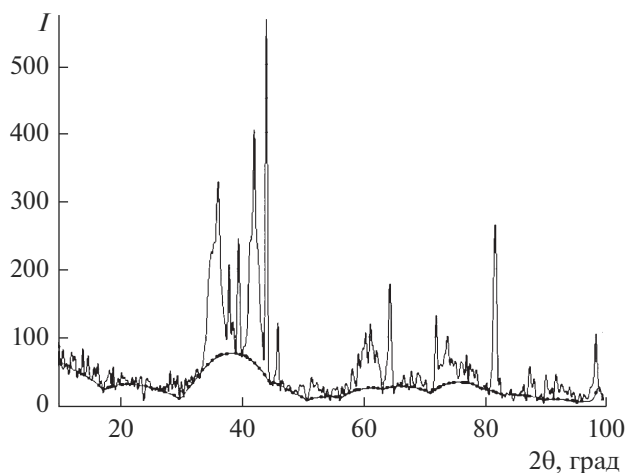


Рис. 4. Дифрактограмма образца с наибольшим содержанием аморфной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов с интерметаллидными покрытиями, полученными осаждением с двух однокомпонентных катодов из плазмы дугового разряда, представлены на рис. 3, 4.

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что при увеличении расстояния от оси стола степень кристалличности нанесенного материала падает, кроме того, согласно данным рентгеноструктурного анализа, высокое содержание аморфной структуры наблюдается в диапазоне оборотов $\omega = 3-7$ об./мин.

Результаты расчетов степени кристалличности покрытий, осажденных в среде N_2 , от угловой скорости стола и расстояния от его центра приведены в табл. 1.

Зависимости степени кристалличности от угловой скорости и расстояния от центра стола представлены на рис. 5.

В результате вычислений установлено, что наибольшей степенью кристалличности обладает покрытие на образце, полученном при следующих условиях: скорость вращения стола: $\omega = 14$ об./мин, радиус закрепления образца $R = 8$ см.

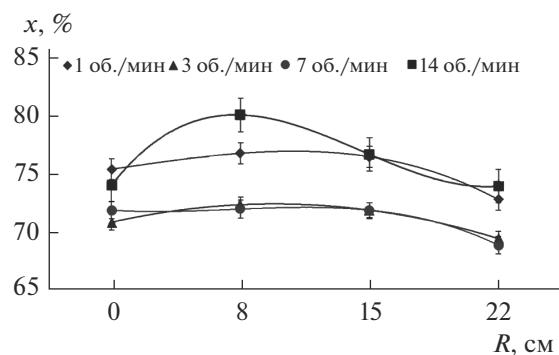


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности структуры x покрытий от угловой скорости и расстояния от центра рабочего стола R .

Наибольшее содержание аморфной составляющей выявлено у образцов со следующими параметрами нанесения покрытия:

1. Скорость вращения стола составляет $\omega = 3$ об./мин, радиус закрепления образца – $R = 22$ см;

2. Скорость вращения стола – $\omega = 7$ об./мин, радиус закрепления образца – $R = 22$ см.

Таблица 1. Степень кристалличности покрытий, осажденных из плазмы вакуумно-дугового разряда

Скорость вращения стола ω , об./мин	Расстояние от центра стола R , см			
	0	8	15	22
1	76.94	78.39	78.08	74.16
3	72.09	73.7	73.2	70.6
7	73.2	73.3	73.2	70
14	75.5	81.9	78.3	75.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ методов формирования аморфных и кристалло-аморфных материалов и покрытий. Изучены факторы, влияющие на формирование аморфной структуры в материалах. Напыление покрытий проводилось из плазмы вакуумно-дугового разряда с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия. Проведены расчеты степени кристалличности образцов с покрытиями. С помощью рентгеноструктурного анализа определено влияние расположения образца в камере относительно центра на степень кристалличности структуры покрытия. Проведены исследования влияния скорости вращения рабочего стола вокруг оси на процентное содержание аморфной фазы в интерметаллидных покрытиях. Установлено, что наибольшее содержание аморфной составляющей наблюдается у образцов, наиболее удаленных от оси стола. Это связано с тем, что образцы находились в условиях относительно быстрого охлаждения. По результатам проведенных исследований разработан способ получения аморфно-кристаллических покрытий (Ti, Al)N из плазмы вакуумно-дугового разряда. Разработанная технология может быть применена для повышения эксплуатационных свойств металлорежущих инструментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Локтев Д., Ямашкин Е.* // Наноиндустрия. 2007. № 4. С. 18.
2. *Григорьев С.Н.* Методы повышения стойкости режущего инструмента: учебник для студентов вузов. М.: Машиностроение, 2009. 368 с.
3. *Kou H., Lu J., Li Y.* // Advanced Materials. 2014. V. 26. № 31. С. 5518. <https://doi.org/10.1002/adma.201401595>
4. *Ножеников М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 100.
5. *Asami K. et al.* // Corrosion Science. 1976. V. 16. № 12. С. 909. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(76\)80010-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(76)80010-8)
6. *Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Толочко О.В.* // Физика твердого тела. Т. 43. № 10. С. 1815.
7. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П., Гундырев В.М., Пацелов А.М.* // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 4. С. 90.
8. *Balla V.K., Bandyopadhyay A.* // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. № 7. С. 2661. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.029>
9. *Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А.* // Старый Оскол: ТНТ. 2011. Т. 379.
10. *Гуревич Я.Л.* Режимы резания труднообрабатываемых материалов: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 240 с.
11. *Варданыан Э.Л.* Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti–Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06. М.: Рос. гос. технол. ун-т им. КЭ Циолковского (МАТИ), 2015. 133 с.
12. *Шехтман С.Р.* Разработка новых материалов для защитных ионно-плазменных покрытий с СМК структурой и технологий их нанесения на лопатки ГТД: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06. М.: Рос. гос. технол. ун-т им. К.Э. Циолковского (МАТИ), 2015. 294 с.
13. *Аверко-Антонович Ю.И., Бикмуллин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. КГТУ. Казань, 2002. 604 с.
14. *Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатьева Л.Н., Антипов Е.М.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651.
15. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 3. С. 417.

Ti–Al–N Amorphous-Crystalline Coatings Deposition Technology

A. A. Maslov^{1,*}, R. Sh. Nagimov¹, A. U. Nazarov¹, E. L. Vardanyan¹

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450022 Russia

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

In the paper analysis of methods for the formation of amorphous and crystal-amorphous materials and coatings is presented. The factors that influence on the formation of an amorphous structure in materials are studied. Coatings made by cathodic-arc deposition with two one-component titanium and aluminum cathodes were deposited onto high-speed steel samples. Using X-ray diffraction analysis, the influence of the location of the sample in the vacuum chamber relative to the center on the crystallinity of the coating structure was determined. Investigations of the influence of the speed of rotation of the working table around the axis on the percentage of the amorphous phase in intermetallic coatings are performed. It was discovered that the highest content of the amorphous component is observed in samples farthest from the axis of the table. This is due to the fact that the samples were under conditions of relatively rapid cooling. Based on the research results, a coating technology based on intermetallic compounds of the system (Ti, Al) N with an amorphous-crystalline structure made by cathodic-arc deposition with two one-component cathodes was developed.

Keywords: amorphous structure, X-ray, amorphous-crystalline structure, intermetallic, wear-resistant coatings, cutting tool, arc discharge, plasma.