

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ
ИНСТИТУТ**

Р. Х. САЙДАХМЕДОВ

**ИОННО–ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ И
КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ
СТЕХИОМЕТРИЕЙ**

ТАШКЕНТ

Издательство «ФАН» Академии наук

Республики Узбекистан

2005

УДК 621.793.7:669.28

Сайдахмедов Р.Х. Ионно–плазменные покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов с регулируемой стехиометрией. Ташкент: Фан, 2005. 226 с., с ил.

Рассмотрены результаты исследований нестехиометрических соединений типа фаз внедрения, сформированные ионно–плазменным методом. На основе теории и эксперимента разработаны «р–Т» диаграммы, позволяющие прогнозировать фазовый и химический состав покрытий с заданными свойствами.

Для научных и инженерно–технических работников, занимающихся исследованиями в области разработки и технологий формирования покрытий, студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ответственный редактор:

Кандидат технических наук, доцент

К.К. Кадырбекова

Рецензенты:

академик АН РУз

Р.Г. Махкамов

доктор физико–математических наук,
профессор

Т.С. Камиллов

ISBN 5–648–03235–8

© Издательство «Фан»
АН РУз, 2005 г.

ВВЕДЕНИЕ

Один из самых эффективных способов повышения надёжности работы деталей, конструкций летательных аппаратов и инструмента – формирование защитных покрытий на их поверхности. При разработке покрытий необходимо учитывать, что они должны обладать заданным набором свойств (оптимальное сочетание физико–химических характеристик), удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к режущим инструментам и деталям машин.

В настоящее время основную информацию о новых составах ионно–плазменных покрытий получают на основе экспериментальных данных, методом научного подбора. С этой точки зрения разработка основ направленного синтеза (формирования) ионно–плазменных покрытий с заданными свойствами является важной актуальной научной и прикладной проблемой.

На режущих инструментах в качестве покрытий широко используются карбиды и нитриды переходных металлов. Эти соединения характеризуются высокими значениями температур плавления, теплоты испарения, модулей упругости, твердости и др., которые значительно превосходят величины аналогичных характеристик для чистых переходных металлов. Указанные свойства имеют особое значение при использовании этих соединений в качестве износостойких защитных покрытий на инструментальных сталях. Так, весьма важным является сочетание оптимальных значений ряда свойств: твердости, коэффициента термического расширения, модуля упругости, теплопроводности и др.

При разработке ионно–плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов переходных металлов основное внимание уделялось легированию фаз внедрения металлами. В то же время не изучена роль нестехиометрии (по неметаллической составляющей) в формировании комплекса эксплуатационных свойств указанных покрытий. Нестехиометрия – это отклонение количе-

ственных соотношений между компонентами химических соединений от соотношений, определяемых правилами стехиометрии [232]. Нестехиометрия наиболее характерна для кристаллических соединений – карбидов, нитридов, оксидов, и других фаз внедрения. В обычных условиях эти соединения, как правило, нестехиометричны, стехиометрия для них представляет собой лишь предельный, частный случай. Устойчивость кристаллических нестехиометрических соединений обусловлена их способностью сохранять свойственную им кристаллическую структуру в некотором концентрационном интервале избытка или недостатка одного из компонентов. В двойных соединениях отклонение от стехиометрии возникает между катионной и анионной составляющими в тройных, кроме того, оно может возникнуть между двумя катионами, если каждый из них образует в кристалле свою собственную подрешетку. Обычно нестехиометрические соединения рассматривают как твердые растворы избыточных атомов компонентов в основном веществе. В таком случае нестехиометрию можно представить как способность кристаллического соединения растворять в себе некоторое количество собственных компонентов. Величины их предельной (равновесной) растворимости ограничивает область стабильного существования нестехиометрической фазы – область гомогенности. Растворимость избыточных компонентов у различных соединений может изменяться от тысячных долей до нескольких процентов.

В границах области гомогенности равновесный состав вещества является функцией температуры и давления компонентов в сосуществующей фазе. Для соединений связь между составом и указанными параметрами можно представить в виде p – T – X – диаграмм (давление – температура – состав), из которых определяют условия синтеза кристаллов с желаемой величиной отклонения от стехиометрии. Величина области гомогенности и ее положение на диаграмме состояния зависят от температуры, теплоты образования вещества – растворителя и величины изменения энергии Гиббса растворяющегося компонента при переходе его из самостоятельной фазы в раствор.

Явления нестехиометрии всегда сопровождаются нарушением периодичности кристаллической решетки и возникновением дефектов, с которыми связаны важнейшие свойства нестехиометрических кристаллов – электрофизические, оптические, магнитные, прочностные и др.

С учетом изложенного, в разработке новых покрытий на основе фаз внедрения с улучшенными эксплуатационными свойствами, наряду с дальнейшим применением известного механизма легирования элементами (по металлической составляющей) весьма важно использовать большие возможности регулирования свойств за счет нестехиометрии. В данном случае возможности регулирования спектром свойств разрабатываемых покрытий значительно расширяются благодаря большим областям гомогенности (по неметаллической составляющей) карбидов и нитридов на основе переходных металлов в сочетании со структурными дефектами в углеродной и азотной подрешетках. Так, например, карбиды и нитриды титана и циркония нестехиометрического состава ($\text{TiC}_{0,60}$, $\text{TiN}_{0,98}$, $\text{ZrC}_{0,78}$ и $\text{ZrN}_{0,77}$) характеризуются большим коэффициентом термического расширения, а карбиды и нитриды тех же металлов состава ($\text{TiC}_{1,0}$, $\text{TiN}_{0,68}$, $\text{ZrC}_{1,0}$ и $\text{ZrN}_{0,9}$) имеют высокие значения модуля упругости [198, 206, 224]. Поэтому весьма важным является разработка технологии формирования карбидных и нитридных ионно–плазменных покрытий с заданным фазовым и химическим составом, обеспечивающим необходимый комплекс эксплуатационных свойств, а также создание на режущем инструменте многокомпонентных покрытий, изучение влияния легирования на их эксплуатационные свойства. Решение этих вопросов целесообразно осуществлять как экспериментальным, так и расчетным путем.

В книге рассмотрены влияния нестехиометрии и легирования нитридов и карбидов переходных металлов на их физико–химические и эксплуатационные свойства; принципы выбора оптимальных составов и технологических процессов формирования ионно–плазменных покрытий с заданными эксплу-

атационными свойствами; расчетно–экспериментальное исследование влияния технологических параметров процесса формирования ионно–плазменных нитридных и карбидных покрытий на их химический и фазовый состав. Разработка p – T – диаграмм (давление – температура), устанавливающих взаимосвязь состава и режима формирования покрытия; влияние фазового и химического состава (в том числе, нестехиометрии – по неметаллической составляющей и легирования – по металлической) ионно–плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов переходных металлов на их эксплуатационные свойства.

Глава 1. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИОННО–ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ

1.1. Основные принципы разработки ионно–плазменных покрытий с заданными свойствами для режущего инструмента

Разрабатываемый материал покрытий должен обладать заданным набором свойств, удовлетворяющим основным требованиям, сформулированным в результате анализа условий эксплуатации инструмента.

Покрытия на режущем инструменте должны иметь следующие свойства:

1. Высокую адгезию с инструментальным материалом (подложкой).
2. Высокую твердость, превышающую твердость материала инструмента, сохраняющуюся при повышенных температурах.
3. Низкую адгезию с обрабатываемым материалом во всём диапазоне рабочих температур.
4. Стабильность механических свойств при температурах не ниже температур теплостойкости инструментального материала.
5. Сопротивляемость термической усталости, т.е. разрушению при значительных колебаниях температур и напряжений.
6. Незначительное химическое взаимодействие с воздухом и другими газами, образующимися при испарении смазочно–охлаждающих жидкостей (СОЖ), при повышенных температурах.
7. Оптимальное соотношение основных физико – механических и теплофизических характеристик (модуль упругости, коэффициенты Пуассона, термического расширения, тепло– и температуропроводности).

В качестве защитного покрытия наибольшее распространение получили карбиды, нитриды и карбонитриды тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов. К IV – относятся титан, цирконий и гафний; к V – ванадий, ниобий и тантал; к VI группе – хром, молибден, вольфрам.

Некоторые карбиды и нитриды указанных элементов уже нашли широкое применение, в частности, нитриды титана применяются как износостойкое покрытие для режущего инструмента. Предполагается, что, обладая такими уникальными свойствами, как высокая твёрдость, сохраняющаяся при повышенных температурах, химическая инертность к конструкционным сталям, коррозионная стойкость и т.д. часть из них найдёт широкое применение в качестве покрытий.

Большинство переходных металлов имеют достаточно большие радиусы атомов и могут подчиняться правилу Хэгга [53], согласно которому отношение радиуса атома неметалла к радиусу атома металла R_x/R_m должно быть меньше критического значения – 0.59. В данном случае фазы внедрения характеризуются большой областью гомогенности и, как следствие, нестехиометрией. Последние факторы имеют большое значение, поскольку свойства фаз внедрения существенно зависят от соотношения атомов металла и неметалла. Если отношение $R_x/R_m > 0.59$, то образуются соединения с более сложной структурой, не имеющие, как правило, областей гомогенности. В табл. 1.1 приведены значения R_x/R_m для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV–VI групп.

Только хром имеет $R_c/R_m = 0.609$, т.е. больше чем 0.59 и поэтому его карбиды ($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2) имеют сложные структуры и не обладают областями гомогенности [53].

Зная иерархию требований к свойствам материала покрытий, необходимо выбрать базовый химический элемент или сплав элементов, максимально удовлетворяющих основным требованиям, т.е. необходимо выбрать основу материала покрытия. Задача синтеза материалов для защитных покрытий

сводится к выбору легирующих элементов (металл и неметалл) и состава покрытий (фазовый и химический). При синтезе покрытий важной является корреляция структуры и состава материала с его свойствами, т.е. разработка количественных закономерностей зависимости свойств покрытий от их химического состава и структуры.

Таблица 1.1

Атомные радиусы переходных металлов IV–VI групп, углерода, азота и кислорода (R) и отношения радиусов неметалла и металла R_N/R_M

Элемент	Å	R_C/R_M	R_N/R_M	R_O/R_M
Ti	1.467	0.526	0.504	0.450
Zr	1.597	0.483	0.463	0.414
Hf	1.585	0.486	0.467	0.417
V	1.338	0.576	0.553	0.493
Nb	1.456	0.530	0.508	0.453
Ta	1.457	0.529	0.508	0.453
Cr	1.267	0.609	0.584	0.521
Mo	1.386	0.556	0.534	0.476
W	1.394	0.553	0.531	0.473
C	0.772	–	–	–
N	0.740	–	–	–
O	0.660	–	–	–

При выборе покрытий используют некоторые характеристики металлов IV – VI групп Периодической системы элементов [115] и их фаз внедрения (табл. 1.1, 1.2 и 1.3).

Из сказанного следует, что при разработке ионно–плазменных покрытий новых составов для режущих инструментов необходимо учитывать влияние легирования (по металлической составляющей) и нестехиометрии (по неметаллической составляющей) на эксплуатационные свойства материала покрытия.

Таблица 1.2

Свойства элементов IV–VI А групп Периодической системы элементов [115]

Свойство	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Кристаллическое строение									
Тип решетки	ГПУ/ ОЦК	ОЦК	ОЦК	ГПУ/ ОЦК	ОЦК	ОЦК	ГПУ/ ОЦК	ОЦК	ОЦК
Параметр решетки, нм: <i>a</i> <i>c</i>	0.2951 0.4679/ <i>a</i> =0.3306	0.30301 –	0.2884 –	0.3223 0.5147/ <i>a</i> =0.3610	0.33021 –	0.314737 –	0.3197 0.5057/ <i>a</i> =0.3615	0.33074 –	0.31652 –
Атомные и ядерные свойства									
Порядковый номер, <i>z</i>	22	23	24	40	41	42	72	73	74
Атомный радиус, <i>r_a</i> , нм	0.145	0.134	0.128	0.160	0.147	0.139	0.159	0.146	0.140
Атомный объем, Ω , $10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$	10.8	8.35	7.23	13.97	10.83	9.42	13.42	10.9	9.54
Атомная масса <i>A</i> , а.е.м.	47.9	50.942	51.996	91.220	92.906	95.941	178.49	180.903	183.852
Потенциал ионизации <i>U</i> , эВ	6.83	6.74	6.746	6.84	6.88	7.29	7.5	7.70	7.98
Теплофизические свойства при 20° С									
Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	4.5	6.11	7.194	6.51	8.57	10.2	13.09	16.6	19.25
Температура плавления, <i>T_{пл}</i> , °С	1664±4	1897 (1700)	1877±15	1855±5	2477 (2415)	2587 (2625)	2230±15	2997 (2850)	3379±2
Температура кипения, <i>T_к</i> , °С	3169	2897	2200	4327	4727	5227	5225	5292	5372
Удельная теплота плавления <i>L_м</i> , $10^{-3} \text{ Дж}/\text{кг}$	402	345.41	265.65	265.65	296.59	382	122	170.6	184
Удельная теплота испарения при <i>T_к</i> , <i>L</i> , $10^{-3} \text{ Дж}/\text{кг}$	8820	8974.9	1798	1798	7359.1	6191	–	4314	4810
Теплопроводность λ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	20.0– 21.9	33.2	88.6	21.4	53	162	23	45.2– 63.0	130– 134
Теплоемкость <i>c_p</i> , $10^{-3} \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	0.52	0.50	0.474	0.27– 0.51	0.27	0.24– 0.25	0.143	0.14	0.13
Термическое расширение α , 10^{-6} К^{-1}	13 ($\alpha =$ =8.4)	7.8–8.7	4.4	24.0 (5.0–I) (7.4–II)	7.1	5.1–5.2	6.59	6.6–7.5	4.6–5.5
Давление пара при <i>T_{пл}</i> , Па	$5.2 \cdot 10^{-3}$ ($4.9 \cdot 10^{-1}$) 1)	$2.21 \cdot 10^{-2}$ (3.06)	$9.9 \cdot 10^{-2}$	$5.33 \cdot 10^{-4}$ ($1.68 \cdot 10^{-3}$) 3)	$11.2 \cdot 10^{-2}$ ($7.55 \cdot 10^{-2}$) 3)	$2.94 \cdot 10^{-2}$ (3.47)	$9.23 \cdot 10^{-2}$	$3.77 \cdot 10^{-1}$ ($7.76 \cdot 10^{-1}$) 1)	$4.67 \cdot 10^{-2}$ (4.27)
Электрические и магнитные свойства при 20° С									
Удельное электросопротивление ρ , $10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	39–45	18.5– 19.9	14.1	38.9–50	13.3– 16.0	5.0–5.7	30	13.0– 14.7	5.0–5.4
Магнитная восприимчивость $\chi_{\text{уд}}$, $10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$	3.19– 3.36	5.3–5.0	3.5	1.34	2.20	0.82– 0.93	0.42	0.85	0.29– 0.32
Работа выхода электронов <i>W</i> , эВ	4.12	4.28	4.58	3.84	3.99	4.33	3.9	4.12	4.50
Механические свойства (в отожженном состоянии) при 20° С									
Предел прочности при растяжении σ_b , МПа	300– 700	380– 520	410	220– 575	300– 600	490– 980	420	210– 470	600– 1480
Предел текучести при растяжении $\sigma_{0.2}$, МПа	180– 330	290– 450	360	80–130	250– 420	430– 650	228	185– 400	530– 800

					(491)				(1460)
--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--------

Продолжение таблицы 1.2

Свойство	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Относительное удлинение δ , %	20–50	25–30 (14)	44	15–40	10–50	5–45	33	5–45	0–20
Модуль нормальной упругости E , ГПа	96–104	147	288.1	68–102	100	329	140	177	407
Модуль сдвига G , ГПа	38	54	110	36	59	20	31.0	69	149
Коэффициент Пуассона, ν	0.36	0.35	0.31	0.32– 0.35	0.39	0.31	0.33– 0.37	0.35	0.30
Твердость по Бринеллю HB , МПа	1810	630	1000	640– 685	735	1370– 1815	1600	440– 1230	2570

Примечание. Разброс значений по данным разных источников.

Таблица 1.3

Кристаллическая структура и свойства нитридов металлов IV–VI групп Периодической системы элементов [206, 233]

Ме- талл	Нитрид	Кристаллическая структура		Область гомогенности	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	H_{μ} , ГПа	
		Тип структуры	Параметры решетки					
			a					c
Ti	TiN	NaCl(куб.)	0.4210– 0.4244	–	TiN _{0,38} – TiN _{1,00}	5.43	2950	12– 19
	Ti ₂ N	Тетрагональная	0.494	–	–	4.91	–	–
Zr	ZrN	NaCl(куб.)	0.4565– 0.4566	–	ZrN _{0,55} – ZrN _{1,00}	7.3	2980	19.83
Hf	HfN	NaCl(куб.)	0.4518– 0.4524	–	HfN _{0,74} – HfN _{1,00}	14.0	3310	14.8– 18.0
V	VN	NaCl(куб.)	0.4060– 0.4134	–	VN _{0,72} –VN _{1,00}	6.1	2050	15.2
	V ₂ N	ГПУ	0.2839	0.4560	VN _{0,48} –VN _{0,50}	–	–	19.0
Nb	NbN	NaCl(куб.)	0.4383– 0.4391	–	NbN _{0,88} – NbN _{0,98}	–	2050– 2300	14.0
	Nb ₂ N	W ₂ C(ГПУ)	0.3056	0.4957	NbN _{0,40} – NbN _{0,50}	8.31	2400	17.2
Ta	TaN	CoSn(гекс.)	0.5191	0.2910	TaN _{0,98} – TaN _{1,00}	14.34	3090	10.6
	Ta ₂ N	W ₂ C(ГПУ)	0.3048	0.4915	TaN _{0,30} – TaN _{0,50}	15.86	–	12.2
Cr	CrN	NaCl(куб.)	0.4149	–	–	6.1	1500	10.83
	Cr ₂ N	ГПУ	0.4759	0.4438	CrN _{0,42} – CrN _{0,50}	6.5	–	15.71
Mo	MoN	Гекс.	0.5725	0.5608	–	–	–	–
	Mo ₂ N	NaCl(куб.)	0.4165	–	MoN _{0,42} – MoN _{0,50}	9.44	895	6.3
W	WN	WC(гекс.)	0.2893	0.2826	–	–	–	–
	W ₂ N	NaCl(куб.)	0.4126	–	–	17.89	–	–

Примечание. ρ – плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; H_{μ} – микротвердость.

1.2. Влияние физико–химических свойств карбидов и нитридов переходных металлов на работоспособность режущего инструмента с ионно–плазменными покрытиями на их основе.

Роль нестехиометрии в формировании свойств покрытий

Карбиды и нитриды переходных металлов имеют широкую область гомогенности, позволяющей в зависимости от содержания азота и углерода достаточно сильно изменять их физико–химические свойства. Это очень важно с точки зрения возможности варьирования свойствами покрытий в зависимости от условий их применения. В табл. 1.3 приведены данные о структуре нитридов IV–VIA групп Периодической системы элементов. Все элементы в основном образуют с азотом два нитрида: мононитрид (типа TiN, ZrN, HfN и др.) и динитрид (типа Ti₂N, V₂N, Nb₂N и др.). Мононитриды в основном имеют кубическую кристаллическую решетку, кроме TaN, MoN и WN. Параметры кристаллической решетки мононитридов увеличиваются по группам с увеличением атомных номеров элементов (TiN→ZrN; VN→NbN; CrN→MoN). Плотность и температура плавления нитридов повышаются (по группам) с увеличением атомных номеров элементов, а микротвердость уменьшается с возрастанием атомных номеров элементов (табл.1.3).

Металлы IV–VI А групп Периодической системы элементов и их нитриды имеют очень высокую температуру плавления (см. табл.1.2 и 1.3); исключением является нитрид молибдена Mo₂N, его температура плавления равна 895°C.

Нитриды элементов IV–VI А групп чаще имеют простую кубическую структуру типа NaCl. У молибдена и вольфрама кубическую структуру имеют их динитриды Mo₂N и W₂N (табл.1.3).

Жаростойкость, т.е. устойчивость к высокотемпературному окислению нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала представлены

в табл. 1.4 [46].

Таблица 1.4

Жаростойкость нитридов IV–VIA групп Периодической системы

τ, мин	Δm, мг/см ² , при 600° С					
	TiN _{0.95}	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
60	2.720	–	–	1.4	0.882	–
120	4.080	2.60	–	1.6	2.268	–
Δm, мг/см ² , при 700° С						
60	0.340	4.16	–	18.4	1.134	11.10
120	0.340	4.55	0.294	–	2.520	14.80

Примечание. Δm – средняя величина привеса.

Более жаростойким из рассмотренных соединений является NbN (при выдержке 60 мин при температуре 600° С). С увеличением времени выдержки до 120 мин более жаростойким оказался нитрид ванадия VN. С повышением температуры окисление нитрида ванадия растет, а нитрида ниобия изменяется незначительно. Из рассмотренных соединений более жаростойкими является нитрид гафния HfN. По коррозионной стойкости рассмотренные нитриды являются весьма устойчивыми соединениями.

Одним из требований, предъявляемых к режущему инструменту, – прочность сцепления покрытия с подложкой. Адгезия ионно–плазменных покрытий с основой во многом определяется остаточными напряжениями в системе «покрытие – подложка». Напряженное состояние в поверхностном слое зависит от таких физических параметров, как коэффициент термического расширения α_T , модуль упругости E и коэффициента Пуассона μ . Концентрация неметалла (углерод, азот) в ионно–плазменных покрытиях на основе карбидов и нитридов оказывает существенное влияние на величины α_T и E.

Поэтому весьма важным является изучение влияния нестехиометрии на α_T и E. Относительно влияния нестехиометрии на величину α_T в литературе приводятся противоречивые данные [31, 164, 199]. По данным авторов Г.В. Самсонова и др. [199] следует, что при отклонении от стехиометрии значение α_T карбидов увеличивается, однако в работе [31] отмечена обратная зависи-

мость, причем обнаружено не монотонное изменение – после минимума для состава $MC_{0,82}$ следует рост α_T (рис. 1.1).

Для ионно–плазменных покрытий упругие характеристики – модуль нормальной упругости E и коэффициент Пуассона μ играют особую роль. С одной стороны, они связаны с энергией кристаллической решетки и являются мерой прочности межатомных связей [164], с другой, – они входят в аппарат механики твердого тела и учитываются при определении остаточных напряжений в покрытии.

По абсолютной величине значения модулей нормальной упругости карбидов и нитридов переходных металлов существенно выше, чем у металлов [224]. Наиболее высокий модуль нормальной упругости у карбида вольфрама ($\sim 737 \pm 15$ МПа) высокими значениями E также обладают NbC, TaC, TiC, HfC. Коэффициенты Пуассона карбидов и нитридов переходных металлов составляют 0.2 – 0.3 [164, 206, 224].

Как и для многих других физико–механических характеристик, на модуле нормальной упругости сказывается отклонение от стехиометрии (рис. 1.3). Изменение модуля нормальной упругости в области гомогенности карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп существенно неодинаково [1, 212, 216, 240]. Например, если для TiN_x , VN_x , HfN_x модуль нормальной упругости снижается с повышением концентрации азота в нестехиометрических нитридах, то для ZrN_x и NbN_x приближение к стехиометрическому составу ($MN_{1,0}$) приводит к увеличению E . Отмечено более заметное изменение E для карбидов ванадия и ниобия, а также для нитридов титана и циркония по сравнению с карбидами титана и циркония – для последних влияние структурных вакансий оказывается менее ощутимым [164, 206, 224]. Модуль нормальной упругости для нитрида титана в зависимости от отклонения стехиометрии меняется в ~ 1.5 раза, причем максимальная величина E (550 ГПа) соответствует нестехиометрическому составу $TiN_{0.68}$.

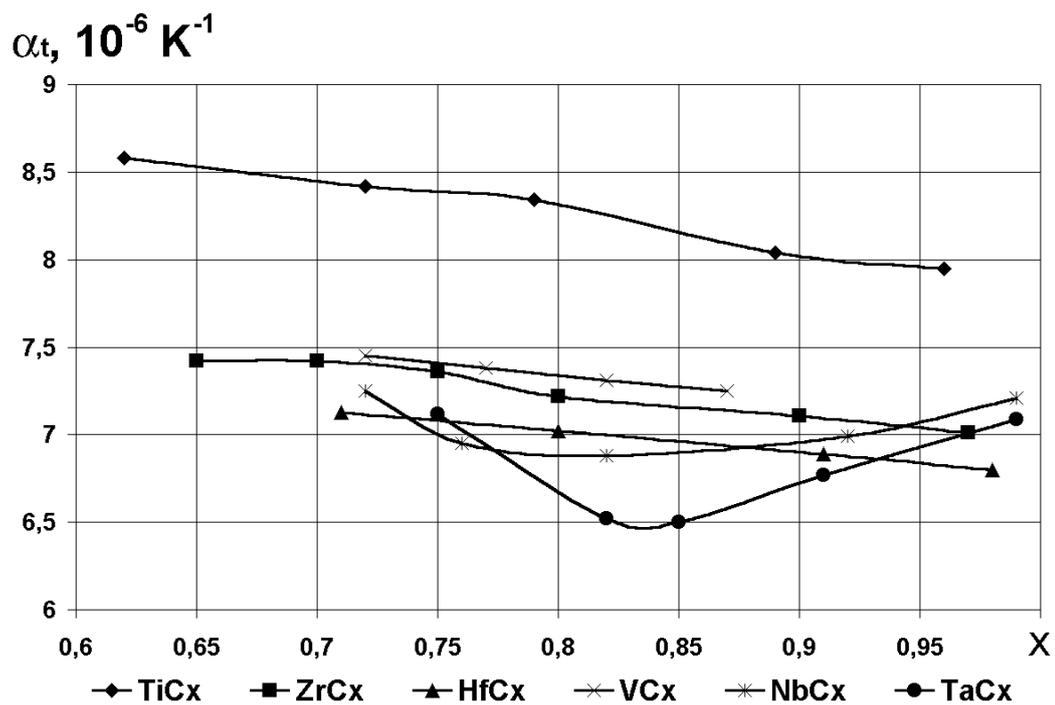


Рис.1.1. Влияние нестехиометрии карбидов переходных металлов на их коэффициент термического расширения.

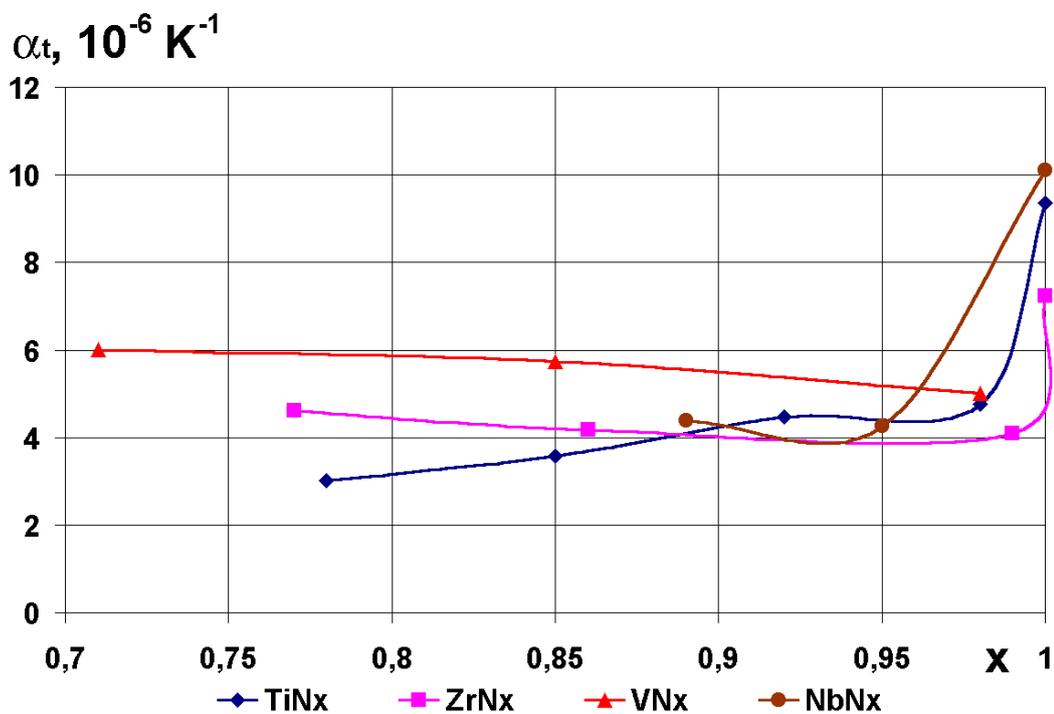


Рис.1.2. Влияние нестехиометрии нитридов переходных металлов на их коэффициент термического расширения.

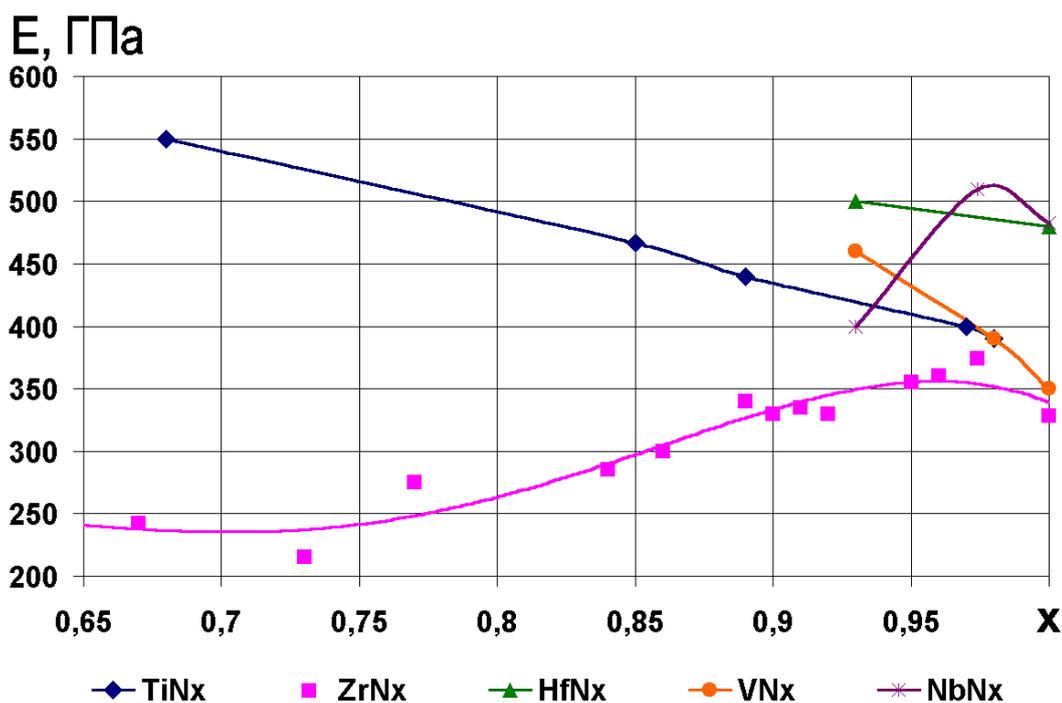


Рис.1.3. Влияние нестехиометрии нитридов переходных металлов на их модуль нормальной упругости.

Такое же изменение наблюдается у NbC_x и VC_x [206]. Необходимо отметить, что изменение E в области гомогенности ZrN_x гораздо ближе по характеру к NbC_x , чем ZrC_x . Такая схожесть свойств карбидов переходных металлов V группы к нитридам металлов IV группы отмечается и для других свойств, в частности для концентрационного изменения микротвердости, что связывается с изоэлектронным характером указанных фаз [164].

Одним из первых требований, предъявляемых к режущему инструменту, –это высокая твердость режущей части, превышающей твердость обрабатываемого материала в несколько раз. Нитриды и карбиды переходных металлов имеют достаточно высокую твердость, колеблющуюся от 10 до 32 ГПа (рис. 1.4, 1.5). Исключением является динитрид молибдена Mo_2N , у которого твердость приравнивается к твердости быстрорежущей стали и составляет 6 ГПа [198], т.е. по критерию твердости Mo_2N неприемлем как покрытие для режущего инструмента.

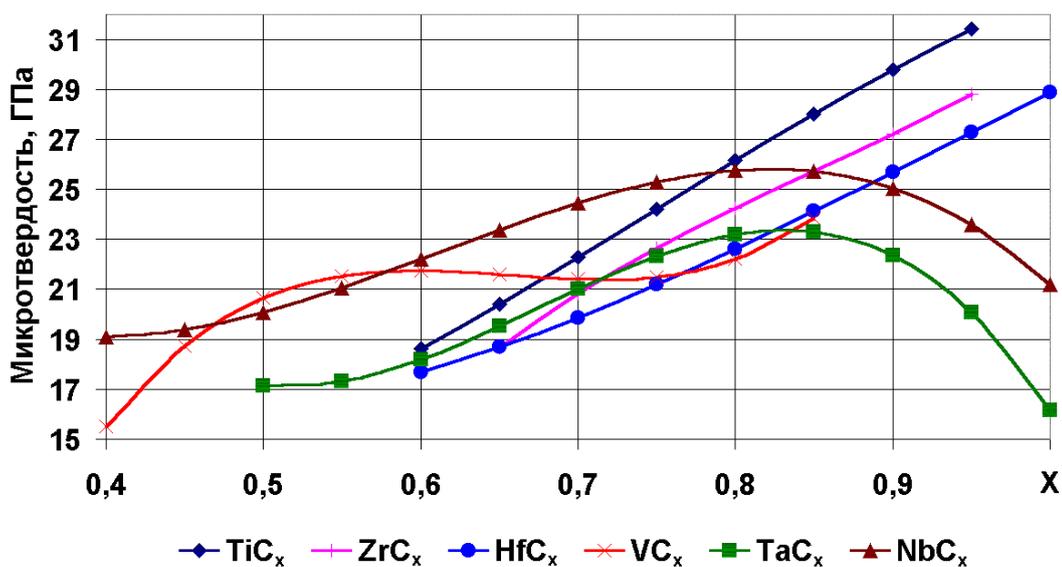


Рис.1.4. Влияние нестехиометрии карбидов переходных металлов на их микротвердость.

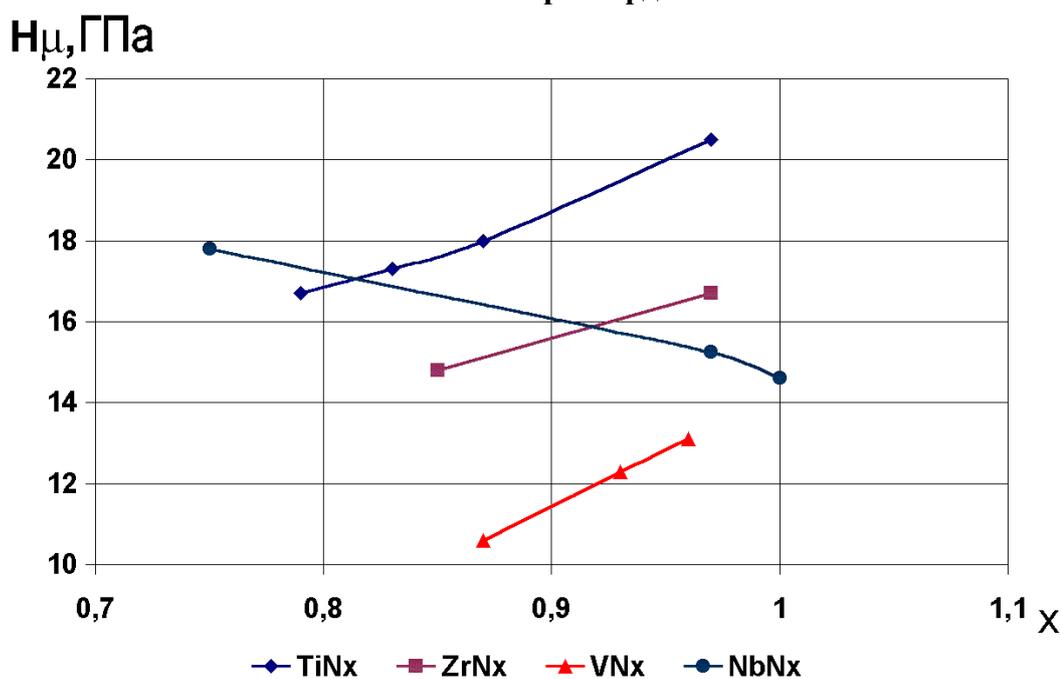


Рис.1.5. Влияние нестехиометрии нитридов переходных металлов на их микротвердость.

Твердость характеризует сопротивление упругой и пластической деформации при вдавливании в условиях неравномерного сжатия. Эта величина отражает энергию связи и особенности симметрии структуры. Максимальная твердость карбидов и нитридов переходных металлов достигается при кон-

центрации валентных электронов (по числу электронов в незаполненных оболочках) – КВЭ около 8.4 [164, 233]. Существенное изменение твердости в области гомогенности карбидов и нитридов переходных металлов IV–V групп наблюдается при отклонении от стехиометрии [6, 198, 206].

Характер концентрационных зависимостей твердости в области гомогенности карбидов переходных металлов IV и V групп существенно неодинаков [198, 164, 206]. У карбидов ниобия и тантала [152] отклонение от стехиометрии вызывает увеличение твердости, и максимальная твердость соответствует $\text{NbC}_{0.82}$ и $\text{TaC}_{0.85}$ (рис. 1.4), а карбиды титана, циркония, гафния и ванадия обнаруживают обратное изменение. Им характерна максимальная твердость стехиометрического состава. Так, максимальную твердость имеют $\text{TiC}_{0.96}$, $\text{ZrC}_{0.97}$, $\text{HfC}_{0.98}$ и $\text{VC}_{0.87}$. Различия в изменении твердости (в области гомогенности) карбидов переходных металлов IV и V групп связывают с особенностями электронного строения этих соединений и с концентрационным изменением плотности состояний на уровне Ферми. Максимальная твердость соответствует КВЭ – 8.4, при этом $N(E_F)$ – плотность состояний на поверхности Ферми минимальна [164].

Важная характеристика ионно–плазменных покрытий, определяющая работоспособность режущих инструментов при температурных колебаниях, – теплопроводность – λ .

Покрытие на режущем инструменте может играть роль теплоизоляционного слоя (с низкой теплопроводностью) или может благоприятствовать отводу тепла из режущего клина в корпус инструмента, что позволяет уменьшить температуру на режущем клине и, как следствие, повысить износостойкость инструмента. С этой точки зрения выбор и разработка ионно–плазменных покрытий с учетом теплопроводности представляет особый интерес.

Спектр значений теплопроводности карбидов и нитридов переходных металлов изменяется в широких интервалах в зависимости от стехиометрии.

В области низких температур появление структурных вакансий сопровождается ростом λ для карбида титана [7, 217]. В области средних и высоких температур фиксировалось уменьшение λ с отклонением от стехиометрии за счет рассеяния носителей на структурных дефектах, однако обнаруживается и противоположное изменение λ – рост с отклонением от стехиометрии для карбидов титана и циркония [7, 42, 199].

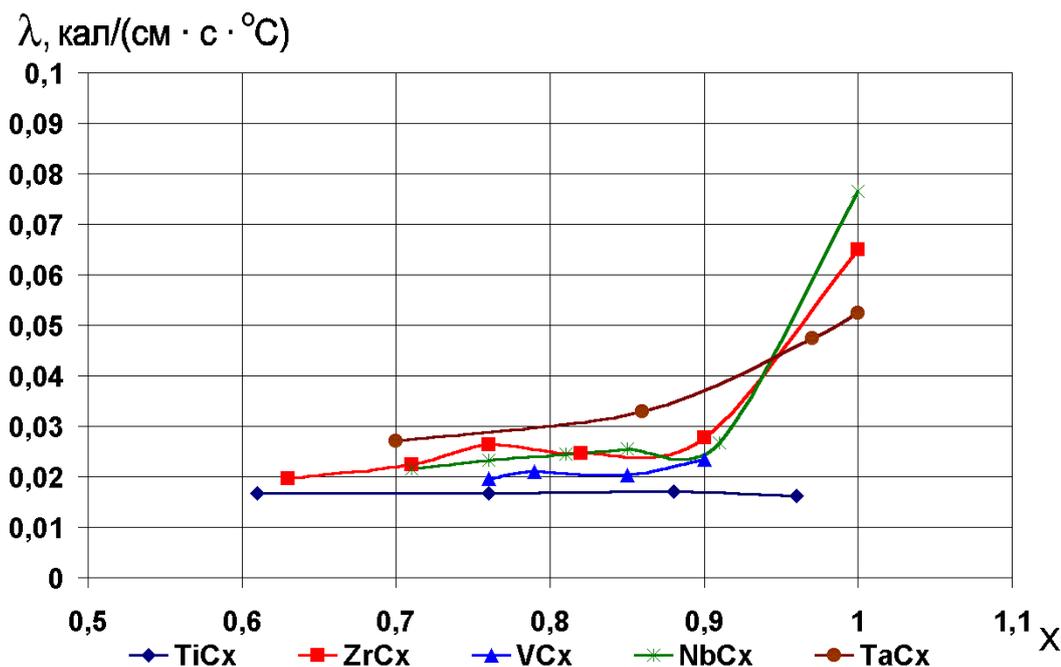


Рис.1.6. Влияние нестехиометрии карбидов переходных металлов на их микротвердость.

Низкая адгезия (схватывание) ионно–плазменных покрытий с обрабатываемым материалом во всем диапазоне выбранных температур является важным требованием, предъявляемым к покрытиям, формируемым на режущем инструменте. Инструмент в процессе резания металлов испытывает большие силовые и температурные нагрузки. При этом температура в зоне контакта «инструмент – обрабатываемый материал» может достигать несколько сотен градусов, а на отдельных локальных участках – до 1000°С и выше. При таких температурах происходит адгезионное взаимодействие (сцепление) обраба-

тываемого материала с материалом инструмента. Прочность адгезии характеризуется работой адгезии W_a [227]:

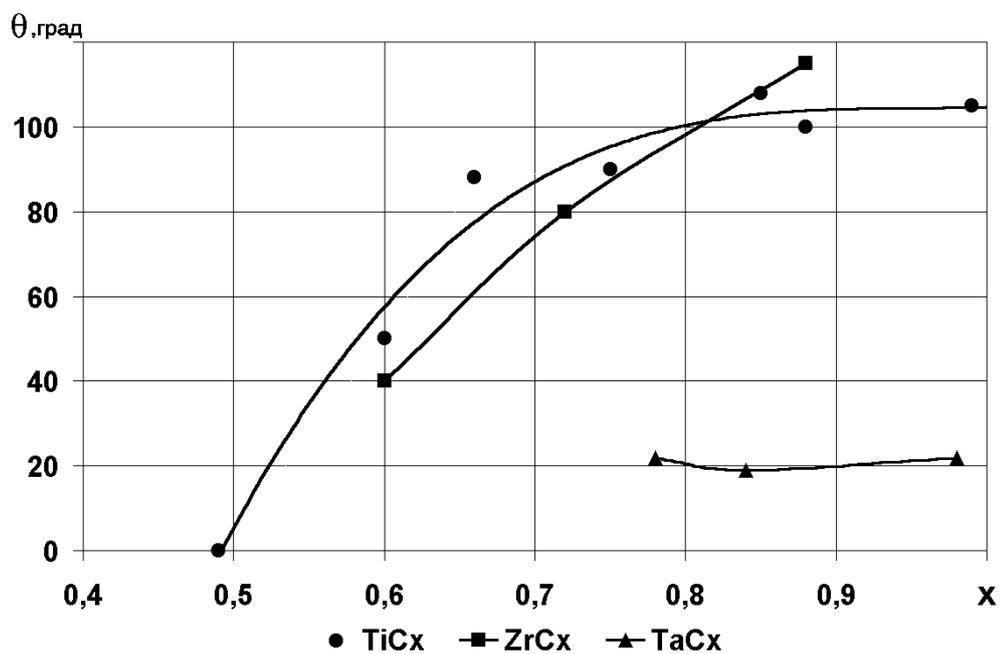
$$W_a/\sigma_{2.1} = 1 + \cos\theta,$$

где $\sigma_{2.1}$ – поверхностное натяжение расплава; θ – угол смачивания «расплав–инструмент».

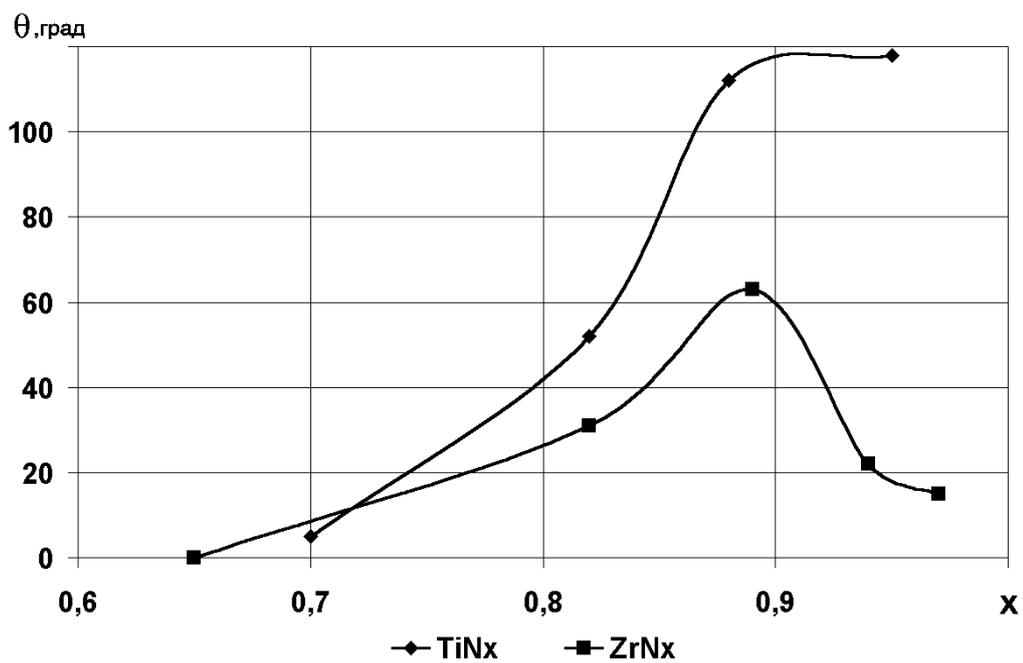
Известно [158], что на угол смачивания расплавом (обрабатываемым материалом) твердого тела (инструмента с покрытием на основе карбидов и нитридов переходных металлов IV–V групп) и работу адгезии существенное влияние оказывает нестехиометрия материала покрытий. На рис. 1.7 и 1.8 приведены значения работы адгезии и углов смачивания карбидов на основе титана, циркония, тантала медью, а также нитридов титана и циркония – никелем [158]. При этом для карбидов TiC_x , ZrC_x , и TaC_x отклонение от стехиометрии сопровождается уменьшением угла смачивания и повышением величины работы адгезии (рис. 1.8а). Такая же закономерность наблюдается и для нитрида титана (рис. 1.7б и 1.8б). В отличие от нитрида титана зависимость величины угла смачивания и работы адгезии от содержания азота у нитрида циркония имеет экстремальный характер (рис.1.7б). При этом сингулярная точка соответствует $ZrN_{0.89}$. С приближением к стехиометрическому составу ($ZrN_{\sim 1.0}$) угол смачивания уменьшается, а работа адгезии увеличивается.

Если условно принять границей между смачиваемостью и несмачиваемостью угол $\theta = 90^\circ$ [227] ($\theta < 90^\circ$ – хорошая смачиваемость поверхности, а при $\theta > 90^\circ$ – плохая), то низкой адгезией с обрабатываемым материалом обладают карбиды титана нестехиометрического состава $TiC_{0.75}$, $TiC_{0.85}$, $TiC_{0.88}$ и $TiC_{0.99}$, карбиды циркония $ZrC_{0.88}$, а также нитриды $TiN_{0.88}$ и $TiN_{0.95}$.

Из рассмотренных соединений самым большим углом смачивания никелем (низкая адгезия) обладает $TiN_{0.95}$ [158]. Поэтому при резании сплавов на основе никеля лучше использовать покрытие $TiN_{0.95}$, а для сплавов на основе меди – $TiC_{0.85}$, $ZrC_{0.88}$. Использование покрытий на основе $ZrN_{\sim 1.0}$ для обработки сплавов на основе никеля неприемлемо, так как нитрид циркония сте-



a



б

Рис.1.7. Угол смачивания нестехиометрических карбидов (а) и нитридов (б) переходных металлов.

хиометрического состава хорошо смачивается никелем и имеет высокую работу адгезии $3350 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [158].

Отклонение от стехиометрии карбидов и нитридов переходных металлов IV–V групп оказывает существенное влияние на их коррозионную стойкость в кислотах и солях [206].

В работе [122] было изучено влияние нестехиометрии карбида титана ($\text{TiC}_{0.60}$ – $\text{TiC}_{0.96}$) на его коррозионную стойкость в растворе HCl при температуре 85°C . Данные оценивались по содержанию перешедшего в раствор соединения (в течение 3 ч) и составу продуктов взаимодействия [206]. Установлено, что количество перешедшего в раствор карбида растет от 0.01% (по массе) для $\text{TiC}_{0.96}$ до 2.9% – для $\text{TiC}_{0.60}$.

Исследование взаимодействия нитридов титана нестехиометрического состава ($\text{TiN}_{0.79}$, $\text{TiN}_{0.90}$) с раствором ($\text{HCl} + 30\% \text{H}_2\text{O}_2$) при температуре 100°C и времени выдержки один час показало, что с уменьшением концентрации азота нитрид титана становится более устойчивым: $\text{TiN}_{0.73}$ разлагается в указанных выше условиях до 50% (по массе), $\text{TiN}_{0.90}$ – до 55% и $\text{TiN}_{\sim 1.0}$ – около 60% [200].

В заключение можно отметить, что на физико–химические свойства карбидов и нитридов переходных металлов существенное влияние оказывает отклонение их химического состава от стехиометрического. Учет нестехиометрии при разработке ионно–плазменных покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов позволяет выбрать оптимальные составы покрытий, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к режущему инструменту.

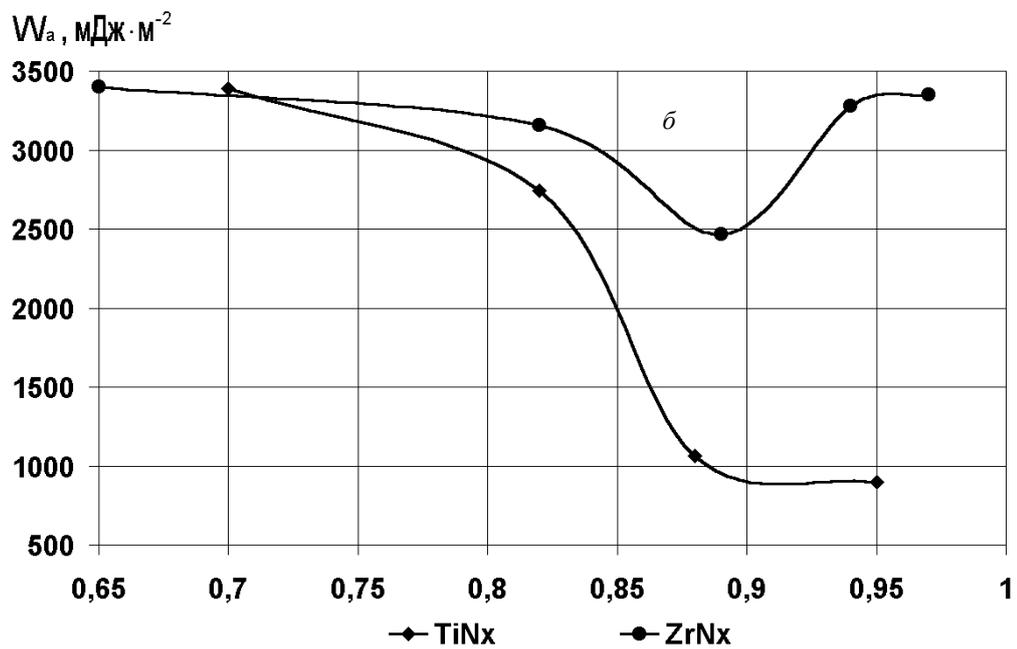
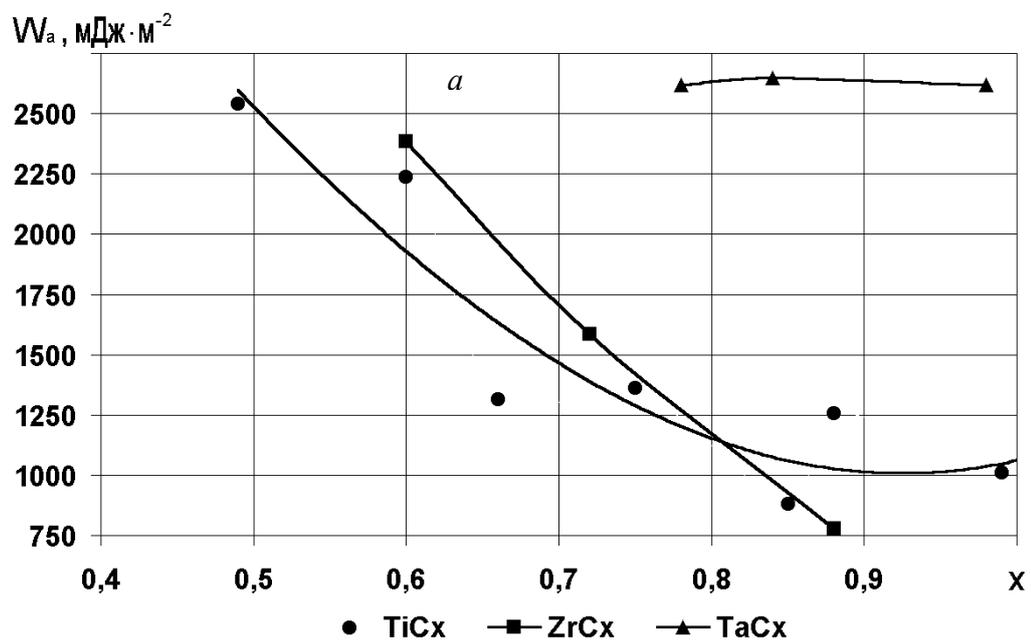


Рис.1.8. Работа адгезии нестехиометрических карбидов с расплавом меди (а) и нитридов с расплавом никеля (б).

Выводы по главе 1

1. В результате анализа условий эксплуатации инструмента сформулирован комплекс свойств, которым должен обладать материал защитного покрытия на нем: высокой адгезией с инструментальным материалом и низкой – с обрабатываемым материалом во всём диапазоне рабочих температур; высокой твердостью и стабильностью механических свойств при повышенных и циклически изменяющихся температурах; коррозионной стойкостью и, в частности, – жаростойкостью при взаимодействии с воздухом и другими газами, образующимися в процессе испарения смазочно–охлаждающих жидкостей (СОЖ) при повышенных температурах; оптимальным соотношением основных физико–механических и теплофизических характеристик (модуля упругости, коэффициентов Пуассона, термического расширения, тепло – и температуропроводности).

2. Установлено, что в качестве защитного покрытия на инструменте наибольшее распространение получили нитриды, карбиды и карбонитриды тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов и, прежде всего, титана и циркония. При этом задача синтеза материалов для защитных покрытий сводится к выбору легирующих элементов (металл, неметалл), а также фазового и химического состава покрытий.

3. Показано, что при синтезе покрытий важной является корреляция структуры и состава материала с его свойствами, т.е. разработка количественных закономерностей зависимости свойств покрытий от их фазового и химического состава.

4. Сделан вывод о том, что при разработке ионно–плазменных покрытий новых составов для режущих инструментов наряду с легированием (по металлической составляющей) необходимо учитывать влияние нестехиометрии (по неметаллической составляющей) на эксплуатационные свойства материала покрытия. В частности, показано, что концентрация неметалла (углерода,

азота) в ионно–плазменных покрытиях на основе карбидов и нитридов оказывает существенное влияние на величины коэффициента термического расширения α_t , модуля упругости E , коэффициента Пуассона μ и, следовательно, на напряженное состояние в поверхностном слое инструмента.

Выявлено, что низкой адгезией с обрабатываемым материалом обладают карбиды титана нестехиометрического состава $TiC_{0.75}$, $TiC_{0.85}$, $TiC_{0.88}$ и $TiC_{0.99}$, карбиды циркония $ZrC_{0.88}$, а также нитриды титана $TiN_{0.88}$ и $TiN_{0.95}$. Из рассмотренных соединений самой низкой адгезией с никелем (большим углом смачивания) обладает $TiN_{0.95}$. Поэтому при резании сплавов на основе никеля лучше использовать покрытие $TiN_{0.95}$, а для сплавов на основе меди – $TiC_{0.85}$, $ZrC_{0.88}$. Использовать покрытие на основе $ZrN_{\sim 1.0}$ для обработки сплавов на основе никеля неприемлемо, так как нитрид циркония стехиометрического состава хорошо смачивается никелем и имеет высокую работу адгезии.

Коррозионная стойкость нитрида титана в растворе соляной кислоты при $100^\circ C$ повышается с уменьшением концентрации азота в нитриде. Так, $TiN_{\sim 1.0}$ разлагается в указанных условиях до 60% (по массе), $TiN_{0.90}$ – до 55% и $TiN_{0.73}$ – до 50% .

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ИОННО–ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ВАНАДИЯ И ХРОМА

2.1. Анализ взаимодействия титана и циркония с азотом.

Состав, структура и свойства фаз

Азот с β – и α – титаном образуют сплавы типа твердых растворов внедрения. По отношению к титану азот является α –стабилизатором, повышающим температуру полиморфного превращения ($\beta \rightarrow \alpha$) титана. Азот с титаном образуют перитектические системы простейшего типа. Азот повышает температуру плавления титана. Азот с титаном образуют верхние перитектику и имеют $\omega > 1$ (ω – критерий распределения легирующего элемента в твердом сплаве).

На рис. 2.1 показана диаграмма состояния системы Ti–N. Как показывает диаграмма (см. рис. 2.1) температура плавления нитрида титана TiN равно 2950°C . Перитектическая реакция $\alpha + \text{жидк.} \rightarrow \beta$ происходит при 2020°C с образованием β –фазы, содержащей 1.9 % N [47, 116].

Присадка азота стабилизирует α –Ti, а твердый раствор α с содержанием 7.1% N образуется в результате перитектической реакции (перитектическим называется такое превращение, при котором жидкая фаза взаимодействует при постоянной температуре с ранее выпавшими кристаллами твердой фазы и при этом образуется новый вид кристаллов [211]) между жидкостью содержащей 5.1% N, и δ –фазой (твердый раствор на основе TiN) при 2350°C . Промежуточная ε –фаза образуется в результате перитектоидной реакции между α – и δ –твердыми растворами между 1000 и 1100°C . По стехиометрическому составу ε –фазе могут соответствовать соединения Ti_4N (6.8%N) и Ti_3N (8.9%N) [47]. За двухфазной областью $\alpha + \delta$ (твердый раствор на основе

TiN) по мере роста концентрации азота в δ -фазе температура начала плавления сплавов повышается и достигает максимального значения 2950°C на стехиометрическом составе моонитрида титана. В работе [116] сказано, что нитрид титана образует твердый раствор с избытком азота, что подтверждается уменьшением параметра решетки TiN. Граница твердого раствора азота в TiN соответствует 15–20% избыточного азота, при этой концентрации параметр решетки TiN снижается с 4.235 до 4.213 Å.

Азот, как отмечено выше повышает температуру $\beta \rightarrow \alpha$ – превращения титана и снижает область β -раствора. При температуре перитектики его растворимость в β -Ti составляет около 5 ат. %. При температуре второй перитектики 2350°C растворимость азота в α -Ti составляет ~22 ат.%. Начиная с температуры реакции образования Ti_3N , равной 1050°C , растворимость азота в α -Ti резко снижается. При температурах 600°C и ниже, она составляет менее 10 ат.%. Ограниченная растворимость азота в α -и β -титане, по мнению И.И. Корнилова, обусловлена значительным различием атомных радиусов этих элементов, составляющим 51.5% (атомные радиусы титана и азота равны 1.467 и 0.740 Å соответственно). Имеются данные, что субнитрид титана Ti_3N является самостоятельной фазой (ϵ), он образуется по перитектоидной реакции, и имеет тетрагональную решетку с параметрами, $a=4.92 \text{ \AA}$, $c=5.16 \text{ \AA}$, $c/a=1.05$ [116]. За двухфазными областями $\alpha+\beta$ и $\epsilon+\delta$ имеется широкая область твердых растворов титана в TiN, обозначенная областью δ -фазы. Эта область простирается от ~30 до 50 ат.%, т.е. до состава моонитрида титана TiN. Область твердых растворов титана в TiN и область твердых растворов азота в TiN автор [116]

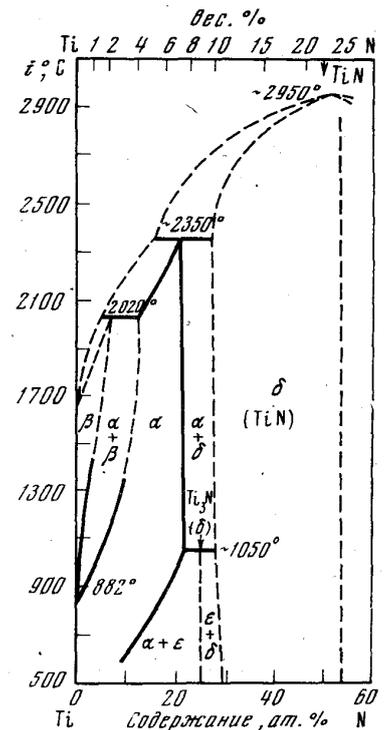


Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы Ti-N

рассматривает как растворы внедрения с избытком атомов титана в решетке TiN и растворы внедрения с избытком атомов азота в решетке TiN.

Интересно, что уменьшение или увеличение содержания атомов азота в TiN вызывает изменение параметра решетки TiN в одном направлении, в обоих случаях параметр решетки уменьшается. Нитрид титана TiN – типичный пример образования фаз внедрения, где атомы азота расположены в октаэдрических пустотах; число их в пустотах этого типа равно числу атомов металла. Следовательно, нитрид титана стехиометрического состава имеет предельный стехиометрический состав TiN. Этому соединению, как и карбиду титана, присущи металлические свойства. У него достаточно высокая электропроводность, теплопроводность, сверхпроводимость и высокая прочность. Вместе с тем в нитриде титана по мере уменьшения содержания в нем азота, а также по мере увеличения избыточного содержания азота возрастает ионная доля связи. Она обусловлена перераспределением внешних электронов в атомах титана и азота. Твердый раствор азота в TiN – предельного насыщения, составом $TiN_{1,16}$, близок к составу соединения Ti_3N_4 , который характеризуется наличием химической связи между Ti^{4+} и N^{3-} . Проявление ионного типа связи этого состава соединения может быть объяснено и тем, что атомы азота в отличие от титана имеют высокий потенциал ионизации.

В работе [47, 63] отмечено, что известно несколько фаз взаимодействия титана с азотом: TiN, Ti_2N , Ti_3N_2 и Ti_4N_3 (табл. 2.1). Однофазная область с фазой TiN образуется при содержании азота (30 ± 1) ат.% N и выше температуры $800^\circ C$. Область гомогенности нитрида TiN лежит в пределах содержания азота, отвечающих по составу от $TiN_{0,42}$ до $TiN_{1,16}$, т.е. от 29.6 до 53.7 ат.% азота.

Как уже сказано, что азот и титан в соответствии с правилами Хэгга образуют растворы внедрения, в которых азот оказывает значительно более сильное влияние на свойства титана, чем примеси замещения. Азот упрочня-

ет титан в области малых концентраций (до 0.2%) каждая сотая доля процента (по массе) азота повышает временное сопротивление разрыва и предел текучести титана примерно 20 МПа. Пластические свойства титана при введении азота уменьшаются, а при содержании его более 0.2 % наступает хрупкое разрушение. Повышение прочностных характеристик титана при легировании азотом объясняют сильным упругим и химическим взаимодействием растворенных атомов азота с дислокациями. Азот оказывает более сильное упрочняющее действие по сравнению с кислородом, потому что энергия взаимодействия атомов азота с дислокациями в титане больше, чем для кислорода в титане [113]. Азот влияет на параметры c и a гексагональной плотноупакованной решетки α – титана. При растворении азота в титане параметр c возрастает довольно сильно, а параметр a мало, отношение осей c/a увеличивается и приближается к теоретическому значению 1.633, при котором титан теряет свое преимущество по пластичности.

Изменение твердости, предела прочности и пластичности сплавов системы Ti – N изучено при содержании от 0 до 0.8 ат.% N. Результаты исследования показывают значительное возрастание твердости: при добавке до 1 ат.% N твердость повышается с 125 до 260 кгс/мм². Как видно из рис. 2.2 предел прочности также повышается и при 0.2 – 0.3% N составляет 60—75 кгс/мм².

Можно считать, что в этих пределах каждая 0.1 % N вызывает упрочнение титана более чем на 20 кгс/мм². Это выше, чем упрочнение от добавки 0.1 ат.% O. Что касается пластичности, то как видно из рис. 2.2, относительное удлинение и поперечное сужение резко снижаются, и при 0.45– 0.48% N сплавы становятся хрупкими. При содержании ~ 0.2% N величина δ находится в пределах 10—15%, $\psi = 40 - 45\%$.

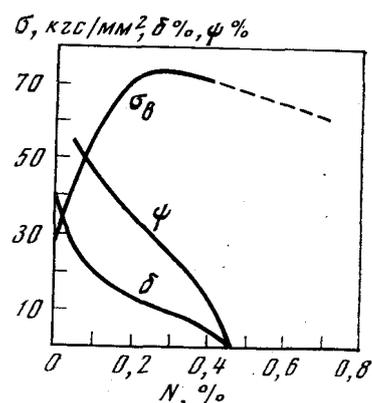


Рис. 2.2. Зависимость механических свойств сплавов системы Ti-N от содержания азота.

Упрочненное состояние сплавов с содержанием до 1.6 ат.% N сохраняется (так же, как при добавке углерода) до 300 – 400° С, и пластические свойства при этом значительно возрастают. В интервале температур 500 – 600° С предел прочности сплавов с содержанием 0.2; 0.9 и 1.6 ат.% N становится почти одинаковым, а пластичность от минимального значения при 500° С резко возрастает при температурах 550° С и выше. Установлено, что азот активно взаимодействует с титаном при температурах выше 500° С.

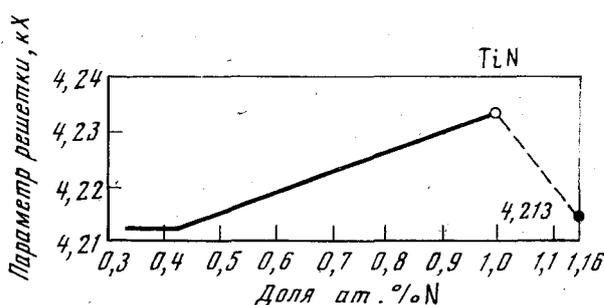


Рис. 2.3. Зависимость параметра решетки TiN от соотношения атомов N/Ti в пределах от 0.32 до 1.16

В литературе можно встретить больше сведений по изменению свойств TiN в зависимости от содержания в нем титана, чем по влиянию азота на титан при малых концентрациях азота.

Имеются достаточно полные данные о влиянии титана и азота на изменение параметра решетки нитрида TiN. Эти данные относятся к уменьшенному содержанию азота в пределах гомогенной области δ -фазы, а также к избыточному азоту. На основе этих литературных сведений на рис. 2.3 представлена диаграмма состав – параметр решетки TiN в зависимости от содержания азота при изменении доли атомов азота в нитриде TiN. Как видно из рисунка, стехиометрическому составу TiN соответствует максимальное значение параметра решетки. Это своего рода точка максимума параметра свидетельствует об индивидуальности химического соединения – моонитрида титана.

При уменьшении и при избытке азота по сравнению с составом TiN параметр решетки линейно снижается. В двухфазной области $\alpha + \delta$ параметр решетки TiN остается постоянным.

На рис. 2.4 в обобщенном виде представлена серия кривых, показывающая зависимость от концентрации азота в TiN(1) и ZrN(2) микротвердости,

электросопротивления и эффекта Холла. Изменения этих свойств изучены в пределах гомогенной области δ -растворов на основе TiN при изменении содержания от 50 до 35–40 ат.% N. Как видно на кривых, последовательно снижается микротвердость, но возрастает удельное электросопротивление и коэффициент Холла в зависимости от уменьшения концентрации азота в TiN и ZrN. Изменения микротвердости и физических свойств нитрида титана в зависимости от содержания азота свидетельствует о существенных изменениях природы химической связи TiN и сплавов на его основе. Если исходить из преимущественного металлического типа связи моонитрида титана стехиометрического состава, то плавное возрастание физических свойств (кроме микротвердости) свидетельствует о возрастании известной доли ионной связи, увеличивающейся по мере снижения содержания азота в TiN.

Однако изменения физических свойств изучены только в пределах гомогенной области твердого раствора титана на основе TiN. Ввиду того, что у твердых растворов азота в титане и у нитрида титана тип связи металлический, необычным является возрастание доля ионной связи при уменьшении содержания азота в TiN. Очевидно, на диаграммах состав–свойство следует представить какую-то предельную область концентрации азота, где должен проходить переход из одной области фаз в другую с разными типами химической связи. Произойдет ли этот переход вблизи двухфазной области $\alpha + \delta$ или в области образования субнитридов перечисленных выше составов (Ti₄N, Ti₃N, Ti₂N), до сих пор неясно.

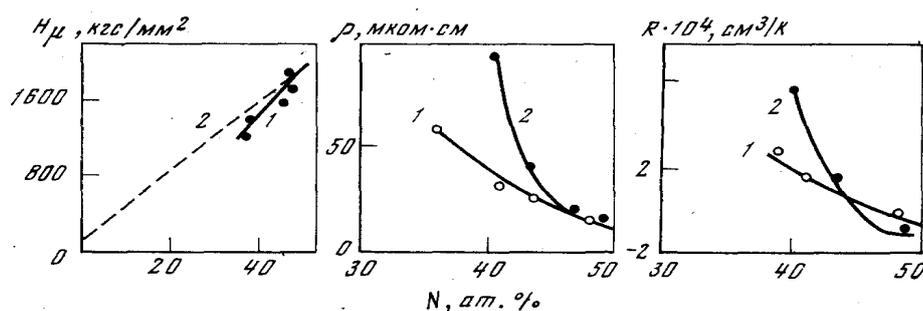


Рис. 2.4. Диаграммы состав – микротвердость, электросопротивление, коэффициент Холла сплавов в части системы TiN – Ti (1) и ZrN – Zr (2).

Микротвердость нитрида титана по данным [47] равна 2160 кгс/мм². Нитрид TiN является менее хрупким, чем нитрид ZrN, карбиды TiC, WC и ZrC, а также бориды TiB₂ и ZrB₂. Модуль нормальной упругости TiN определен равным 8750 кгс/мм².

Нитрид титана является соединением, устойчивым при высоких температурах. Скорость испарения нитрида титана при нагревании в вакууме в четыре раза меньше скорости испарения титана в тех же условиях. Нитрид титана испаряется в вакууме выше 1000°С, разлагаясь предварительно на титан и азот.

Нитрид титана TiN в химическом отношении является весьма стойким соединением. Он нерастворим в соляной, азотной и серной (в том числе концентрированной) кислотах даже при кипячении.

При нагревании до 1200°С в атмосфере кислорода, закиси азота и углекислого газа TiN быстро окисляется, а при нагревании в атмосфере азота, водорода и окиси углерода он остается без изменения. В отношении стойкости против окисления на воздухе при высокой температуре TiN превосходит ZrN[96].

В работах [32, 33, 144, 172, 228] исследованы влияния давления азота в вакуумной камере на фазовый состав покрытий на основе нитридов титана. Определялось содержание азота при каждом изменении давления азота. Такие параметры как: ток разряда, потенциал смещения поддерживались постоянными, т. е. с изменением давления азота эти параметры не изменяли.

Установлено, что при содержании азота от 32 ат. % до 42 ат. % покрытие состоит из трех фаз: $\alpha\text{-Ti} + \delta\text{-TiN} + \epsilon\text{Ti}_2\text{N}$. Полученные данные близки по фазовому составу к тем, которые получены в [63]. Отличие в том, что на диаграмме состояния, представленной в [63], начиная с 32 ат.% азота $\alpha\text{-Ti}$ не присутствует.

Покрытие с содержанием азота 38 ат.% состоит из единственной фазы $\delta\text{-TiN}$. Это также подтверждает литературные данные [54, 172]. Анализируя

можно заметить, что δ -TiN образуется при отношениях азота к титану N/Ti равной ~ 0.60 , что соответствует давлению азота 0.2–0.3 Па в вакуумной камере.

Из анализа следует, что гомогенная область соответствует содержанию азота 31 ат. % и выше, в этой области образуется δ -TiN_{1-x}. Когда содержание азота в титане меньше 31 ат. % образуется несколько фаз, таких как ϵ – Ti₂N, η – Ti₃N_{2-x} и др., поэтому, выбирая фазовый состав защитных покрытий необходимо выбрать соотношение азота к титану (N/Ti), равное ~ 0.45 и выше. Так как образование нитрида титана происходит в вакуумной ионно-плазменной установке, реагирующие компоненты в основном находятся в ионизированном состоянии. Ионизация исходных компонентов обеспечивает высокую эффективность химических реакций при достаточно низкой температуре поверхности конденсации.

Когда происходят плазмохимические реакции, на подложке конденсируются нитриды, оксиды и карбиды. Поэтому выбор состава в основном (по имеющимся литературным данным) связан с количеством азота и титана.

Таблица 2.1

Характеристика нитридов титана [47, 63, 112]

Фаза	Область гомогенности	Кристаллическая структура			Тип кристаллической решетки	$\alpha, ^\circ$	Интервал существования, $^\circ\text{C}$
		Содержание азота, ат%.	Периоды решётки, нм				
			а	с			
δ -TiN _x	TiN _{0,4} -TiN _{1,16}	29.6–53.7	0.4220–0.4240	–	Г Ц К	–	600– 2950
ϵ -Ti ₂ N		–	0.49452	0.30432	Тетрагональная	–	–
η -Ti ₃ N _{2-x}		29 ± 1	0.29809(4) 0.74236(26)	2.16642(85) –	Гексагональная Ромбическая	23.16(1)	1067–1117
ξ -Ti ₄ N _{3-x}		31.5 ± 1	0.29795(1) 0.98072(15)	2.89655(47) –	Гексагональная Ромбическая	17.47(1)	1067–1227

Цирконий считается тугоплавким металлом, его температура плавления – 1855° С. Цирконий – полиморфный металл. Его низкотемпературная модифи-

кация (α) существующая при температуре до 862°C , имеет ГПУ кристаллическую решетку при комнатной температуре с параметрами: $a=0.323118$ нм, $c=0.514634$ нм и $c/a=1.59271$. Высокотемпературная модификация (β) имеет ОЦК кристаллическую решетку с параметрами: $a=0.359$ нм. Также установлено, что существует и третья метастабильная ω -фаза с ГПУ кристаллической решеткой: $a=0.5036$, $c=0.3109$ нм.

На рис.2.5 представлена диаграмма состояния системы цирконий– азот [47, 64, 112]. Как следует из диаграммы состояния, температура полиморфного превращения циркония $\alpha \rightarrow \beta$ с увеличением содержания в нем азота повышается до $\sim 1880^\circ\text{C}$ – температуры перитектической реакции(жид.+ α -твердый раствор $\rightarrow \beta$ - твердый раствор) при содержании 0.8%N. При 1985°C

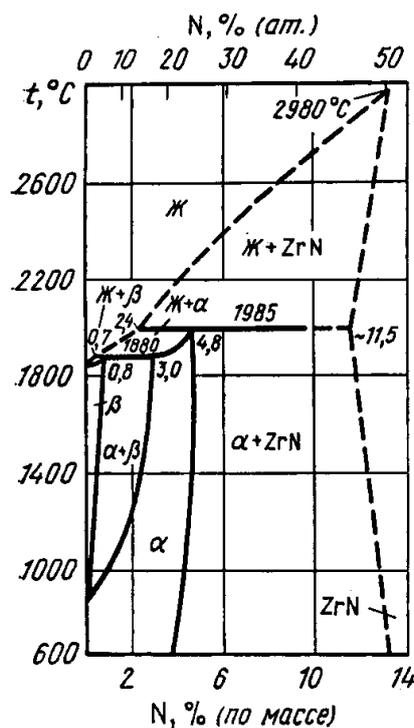


Рис. 2.5. Диаграммы состояния системы Zr-N.

имеет место вторая перитектическая реакция: жидкость (2.4%N)+твердый раствор Zr в ZrN $\rightarrow \alpha$ -твердый раствор, содержащий 4.8%N(25 ат.%). Максимальная растворимость азота в α -Zr равна 20 ат.% [47]. Максимальная растворимость азота в β -цирконии при 1985°C равно 4.8% (по массе) [112].

Установлено существование одного стабильного нитрида ZrN (13.31%N), область гомогенности которого лежит в пределах $ZrN_{0.56} - ZrN_{1.0}$ [47, 112]. Этот нитрид имеет кубическую структуру типа NaCl с параметрами решетки 0.461–0.463 нм (4.61–4.63Å). Растворимость азота в β -Zr линейно возрастает с повышением температуры и при температуре 1600°С достигает 0.6%.

Цирконий легко поглощает азот, особенно при высоких температурах (1000–1600°С). Реакция взаимодействия циркония с азотом медленно идет уже при 400°С, и скорость ее резко возрастает при повышении температуре до 800°С.

Азот, растворенный в α -Zr, увеличивает постоянные гексагональной решетки этой модификации циркония, которые при содержания 10 ат.% азота равны: $a=3.25 \text{ \AA}$ и $c=5.21 \text{ \AA}$ [47].

Азот значительно повышает твёрдость и предел прочности циркония понижает его пластичность. Присутствие азота повышает также температуру рекристаллизации и хрупкость циркония.

Нитрид циркония ZrN плавится без разложения при 2980°С. Микротвёрдость ZrN равна 1983 кгс/мм². Он хорошо проводит электрический ток и обладает более низким удельным электросопротивлением, чем чистый цирконий.

Присутствие примеси азота в цирконии заметно ухудшает коррозионную стойкость последнего. Так, присутствие в иодидном цирконии всего 0.005%N, что значительно снижает его коррозионную стойкость в воде с температурой 316°С по сравнению со стойкостью циркония той же чистоты, но содержащего от 0.001 до 0.002%N [47].

Нитрид циркония нерастворим в азотной кислоте и трудом растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах. В концентрированной серной кислоте ZrN растворяется легко.

В отношении окисления нитрид циркония наиболее стойкий. Он окисляется на воздухе, начиная примерно от 1095 до 1370 °С [153].

2.2. Принципы моделирования процесса ионно–плазменного напыления покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов

Задача моделирования процесса вакуумного ионно–плазменного напыления заключается в определении фазового и химического составов покрытий, а также в установлении взаимосвязи между технологическими параметрами процесса КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой) и фазовым составом покрытий.

Для расчета фазового состава покрытий, формируемых ионно–плазменным методом применен термодинамический метод прогнозирования, базирующийся на программном комплексе АСТРА. В основу алгоритма расчета положен универсальный термодинамический метод (метод Гиббса) определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем [208]. Исходными данными при моделировании процесса ионно–плазменного напыления являются: давление азота в камере (Па), скорость осаждения (роста) покрытия (мкм/мин), температура подложки (°С). В процессе расчета фазового состава покрытия принимается условие, что образование нитридов при рассматриваемых давлениях происходит непосредственно на подложке [15].

Рассматриваемые системы, предусматривающие взаимодействие азота и металла в вакууме с образованием газовых и конденсированных фаз в процессе ионно–плазменного напыления покрытий не являются изолированными, поэтому при моделировании условий формирования покрытий принимаются следующие допущения:

а) рассматривается не процесс установления равновесия в системе (ибо тогда характеристики системы являются функциями пространства и време-

ни), а некоторое окончательное состояние равновесия системы с соответствующим ему фазовым составом. В данном случае используется гипотеза локального термодинамического равновесия, которая предполагает наличие как внешнего энергетического и теплового равновесия, так и внутреннего фазового и химического равновесия (т.е. фазовые и химические реакции протекают с бесконечно большой скоростью). В данном случае результаты термодинамического расчета аналогичны получаемым при рассмотрении фазовой диаграммы;

б) температура газа в камере принимается постоянной и равной 25°C ;

в) предполагается, что температура подложки не влияет на температуру газа;

г) не учитываются десорбция и адсорбция молекул газа поверхностью твердого тела.

Модель процесса формирования покрытия базируется на расчете массовых потоков азота (q_N) и металла (q_{Me}), участвующих в образовании нитридного покрытия. Пользуясь молекулярно–кинетической теорией газов, определим массовые потоки азота при ионно–плазменном напылении: число молекул, ударяющихся о единицу поверхности в единицу времени (рис.2.6) [34, 166].

$$Nq = \int_V \frac{dN}{\Delta A \Delta t} = \frac{n}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{R=V \cdot \Delta t} \frac{dr}{\Delta t} = \frac{n \cdot v}{4}, \quad (2.1)$$

где $dN = n \frac{d\omega}{4\pi} dv$ – число молекул в элементарном объеме dV , движущихся в направлении ΔA ;

$d\omega = \cos\theta \Delta A / r^2$ – телесный угол;

ΔA – площадь поверхности;

Δt – время взаимодействия молекулы с поверхностью;

r – расстояние между поверхностью и выделенным объемом (рис.2.6);

θ – угол между нормалью к поверхности и вектором скорости.

$$dV = r \sin \theta d\varphi d\theta dr$$

С учетом функции распределения молекул по скоростям имеем

$$N_q = nV_{ap}/4, \quad (2.2)$$

где V_{ap} – среднеарифметическая скорость молекул газа.

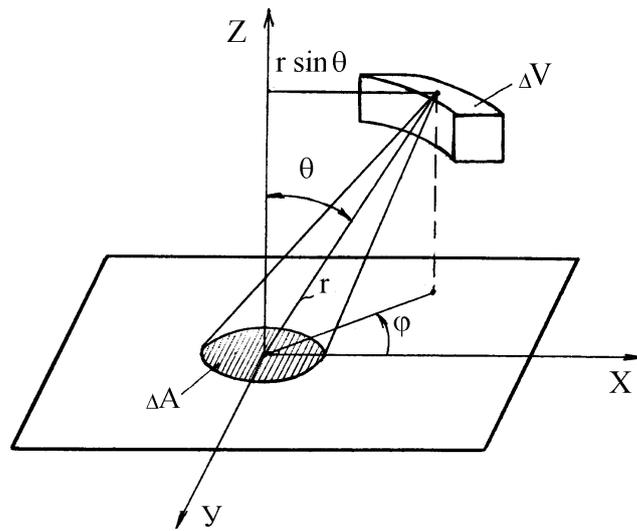


Рис.2.6. Расчетная схема для определения давления.

Среднеарифметическая скорость

$$V_{ap} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v d n_v = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}}. \quad (2.3)$$

Массовый поток частиц, ударяющихся о единицу поверхности (м) в единицу времени (с)

$$Q_q = N_q m = mnV_{ap}/4. \quad (2.4)$$

Учитывая, что плотность газа $q = nm$, выражение (2.4) можно переписать как

$$q_N = p V_{ap}/4. \quad (2.5)$$

Подставляя (2.3) в (2.5), получаем:

$$q_N = 1/4 \rho \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (2.6)$$

Учитывая, что давление газа $p=nkT$ и $\rho=nm$, массовый поток частиц (азота) можно представить:

$$q_N = \rho^* \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (2.7)$$

Учитывая, что число Авогадро $N_A = \frac{M}{m} = 6.02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹, молекулярная масса азота $M=28.0$ г/моль, постоянная Больцмана $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К и температура газа в камере принимается постоянной и равной $T = 298$ К (25°С), уравнение (2.7) можно представить в следующем виде (расчетная формула для массового потока молекул азота):

$$q_N = 1,337 \cdot 10^{-3} P, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \quad (2.8)$$

Массовый поток металла равен

$$q_{Me} = Kv \cdot \gamma_{Me_x N_y} \quad (2.9)$$

где v – скорость осаждения покрытия;

$\gamma_{Me_x N_y}$ – плотность нитрида;

$$k = xM_{Me} / (xM_{Me} + yM_N),$$

где M_{Me} и M_N –молярные массы металла и азота.

Для мононитридов титана, ванадия и хрома $k=0.78$, а для динитридов $k=0.88$. Поскольку в процессе ионно–плазменного напыления в покрытии возможно образование как моно–, так и динитридов, то действительный поток ионов металла может отличаться от расчетного, однако это различие не превышает 8.5%. В расчетах учитывали возможность образования однокомпонентных фаз, а также конденсированных растворов из всех конденсирован-

ных веществ, для которых были известны термодинамические и термохимические свойства. В соответствии с созданной моделью проведены расчеты фазового состава покрытий на основе нитридов и карбидов титана, циркония, ванадия, хрома и их твердых растворов [95–98, 173–175].

В основу термодинамического расчета положены общие физические законы. Метод расчета основан на использовании в прямом виде принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы. Данный метод имеет ряд преимуществ в логическом, методическом и практическом плане по сравнению с другими методами, в частности законом действующих масс, приводящего к необходимости использования в расчетах констант равновесия химических реакций [208].

Задача расчета термодинамического равновесия заключается в определении всех равновесных параметров и термодинамических свойств рабочего тела.

Эта задача была решена применительно к многокомпонентным системам. Многокомпонентные системы включают: индивидуальные газообразные химические вещества в электронейтральном и ионизированном состояниях, конденсированные вещества и конденсированные твердые растворы.

Состояние такой системы характеризуется ее составом, т.е. содержанием компонентов, выраженным в числах молей на единицу массы рабочего тела. В качестве компонентов рассматриваются индивидуальные вещества, которые и образуют систему в равновесии, входя в состав газовой или конденсированных фаз. Кроме того, состояние термодинамической системы описывается величинами давления (P), удельного объема (V), температуры (T), полной внутренней энергии (U_{II}), полной энтальпией (I) и энтропией (S).

Для характеристики состояния системы, необходимо и достаточно задать только содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров. В расчете задавались содер-

жание Ti, Zr, Cr, V, давление реакционного газа P и T – температура подложки [95].

Наиболее общим параметром, по которому можно судить о том, находится ли термодинамическая система в состоянии равновесия или нет, является величина энтропии системы.

Энтропия связана со степенью упорядоченности энергетического состояния микрочастиц, из которых состоит рабочее тело. Поскольку всякая термодинамическая система является макроскопической и содержит очень большое число микрочастиц (атомов, молекул, ионов и т.д.), то ее термодинамические параметры (включая концентрацию компонентов) с весьма высокой степенью точности могут быть приняты равными средним статистическим величинам, определенным, исходя из распределения микрочастиц по энергетическим уровням. При этом равновесному состоянию системы соответствует наименее упорядоченное, наиболее хаотичное из всех возможных распределений частиц по уровням энергии. Такое распределение при большом числе частиц является наиболее вероятным и может быть рассчитано на основании законов теории вероятности, приложенных к возможным энергетическим состояниям микрочастиц. Любая изолированная макросистема, не находящаяся в состоянии статистического равновесия, в результате взаимодействия микрочастиц между собой будет переходить в состояние с большей вероятностью, а в пределе – к наиболее вероятному энергетическому состоянию.

Статистическая физика позволяет найти число дискретных состояний, которыми реализуется данное макросостояние. Сопоставление этой величины с энтропией, как она определена в феноменологической термодинамике, позволяет установить, что последняя является мерой вероятности состояния системы. Соответственно и максимум энтропии отвечает условиям равновесия рассматриваемой совокупности частиц.

Если известно наиболее вероятное распределение микрочастиц по энер-

гетическим уровням, то могут быть рассчитаны все параметры равновесного состояния сложных макроскопических систем. Рассуждая таким образом, можно выполнять подсчет вероятности состояния и для однокомпонентных систем, состоящих из индивидуального единственного химического вещества, и вычислять (а не определять экспериментально) термодинамические свойства простых соединений – внутреннюю энергию, энтальпию, теплоемкость и энтропию.

Для выполнения расчетов свойств индивидуальных веществ должны быть экспериментально найдены те параметры микрочастиц, которые определяют величины энергетических уровней.

Расчет равновесия многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого экстремумом (максимумом) энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы рабочего тела и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

Энтропия (S) сложной системы складывается из энтропии составляющих ее частей. Если разбить сложную систему на более простые составляющие (подсистемы), то суммарную энтропию можно вычислять как сумму энтропий этих подсистем:

$$S = S' + S'' + S''' = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln P_i) M_i + \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} S_{n_1}^0 M_{n_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} R_0 M_{n_1} \ln M_{n_1} / M_{x_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} S_{n_2}^0 M_{n_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} R_0 M_{n_2} \ln M_{n_2} / M_{x_2}, \quad (2.10)$$

где $S' = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln P_i) M_i$ – энтропия газовой фазы системы (первая подсистема);

M_i – число молей компонентов газовой фазы (содержание компонентов газовой фазы $i=1, 2, 3, \dots, k$) выражается в молях на килограмм рабочего тела

M_r);

S – стандартная энтропия i -го компонента при температуре T и давлении равном 1 физ. атм;

$P_i = R_0 T M_i / V$ – парциальное давление;

V – удельный объем всей системы;

$S'' = \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r$ – энтропия компонентов, находящихся в конденсированном (твердом или жидком) состоянии и образующих отдельные фазы

(вторая подсистема);

S_r^0 – энтропия конденсированной фазы, отнесенная к 1 молю индивидуального вещества;

M_r – число молей в 1 кг рабочего тела;

R – общее число отдельных конденсированных фаз.

К третьей подсистеме отнесены конденсированные растворы X_1 и X_2 . При этом перечень веществ, входящих в каждый из этих растворов, назначается заранее, исходя из логических соображений или результатов обработки экспериментальных данных.

В формуле (2.10) M_{n_1} и M_{n_2} – число молей веществ входящих соответственно в растворы X_1 и X_2 .

Общее число молей в каждом из растворов в расчете на 1 кг массы рабочего тела составит:

$$M_{x_1} = \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} \quad \text{и} \quad M_{x_2} = \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2},$$

N_1 и N_2 – число компонентов, образующих растворы X_1 и X_2 ;

$$\Delta S_{\text{раств.}X_1} = \sum_{n_1=1}^{N_1} R_0 M_{n_1} \ln M_{n_1} / M_{x_1},$$

$\Delta S_{\text{раств.}X_2} = \sum_{n_2=1}^{N_2} R_0 M_{n_2} \ln M_{n_2} / M_{x_2}$, – энтропия растворения раствора X_1 и

X_2 соответственно (она вычисляется как для смеси невзаимодействующих частиц);

$S_{n_1}^0$ и $S_{n_2}^0$ – энтропия веществ, входящих в растворы.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех независимых переменных, включая числа молей компонентов, при которых величина S достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие условия.

1. При всех возможных фазовых и химических превращениях, происходящих в системе в связи с установлением равновесия, величина полной внутренней энергии должна оставаться неизменной, ибо система по условию является изолированной:

$$-U_{\Pi} + \sum_{i=1}^k M_i U_{\Pi i} + \sum_{r=1}^R M_r U_{\Pi r} + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} U_{\Pi n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} U_{\Pi n_2} = 0 \quad (2.11)$$

2. При установлении равновесного состояния в системе должен соблюдаться закон сохранения массы всех химических элементов. Поэтому количество молей любого j -го элемента в исходном и конечном равновесных состояниях должно быть одинаковым, т. е.

$$-[\Delta L_j] + \sum_{i=1}^k M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^R M_r n_{jr} + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} n_{jn_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} n_{jn_2} \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad (2.12)$$

где n_{ji} , n_{jr} , n_{jn_1} , и n_{jn_2} – стехиометрические коэффициенты, т. е. числа атомов j -го элемента в соответствующем индивидуальном веществе – компонента системы. Число таких уравнений равно числу химических элементов, образующих рабочее тело.

3. При всех превращениях в рабочем теле должен соблюдаться закон сохранения электрического заряда (условие электронейтральности рабочего тела), поэтому

$$\sum_{i=1}^k M_i n_{ei} = 0, \quad (2.13)$$

где n_{ei} – определяет знак и кратность ионизации компонента.

Для однократно положительно заряженных ионов $n_{ei}=+1$, для двукратно положительно заряженных частиц $n_{ei} = +2$, для электронного газа $n_{ei} = -1$, для отрицательно заряженных ионов n_{ei} принимает отрицательные значения.

В дальнейшем предполагается, что конденсированные фазы любых видов не ионизируются и не содержат электроразряженных компонентов.

4. При всех превращениях рабочего тела газовая фаза системы подчиняется уравнению состояния смеси идеальных газов:

$$PV - R_0 T \sum_{i=1}^k M_i = 0. \quad (2.14)$$

Использование уравнения состояния в таком виде равносильно допущению, что объем, занимаемый веществами в конденсированной фазе, пренебрежимо мал.

5. Для компонентов, вошедших в растворы X_1 и X_2 , принимаются условия нормировки:

$$M_{X_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} = 0, \quad M_{X_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} = 0. \quad (2.15)$$

Таким образом, задача определения параметров состояния исследуемых систем сводится к нахождению условного экстремума величины S , при соблюдении условий 1–5, т. е. при соблюдении ограничений на допустимые изменения параметров.

Для отыскания этого условного экстремума предлагается использовать метод Лагранжа, в соответствии с которым составляется вспомогательная функция Лагранжа

$$L = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + \sum_S \lambda_s \varphi_s(X_1, X_2, \dots, X_n),$$

где $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ – функция, для которой ищется условный экстре-

мум.

В нашем случае это выражение для энтропии, стоящее в правой части уравнения (3.1);

φ_s – условия, ограничивающие область допустимых значений переменных (выражения, стоящие слева в уравнениях (2.11)–(2.15));

λ_s – неопределенные множители Лагранжа;

s – число условий.

Произведя подстановки, получим выражение для функции \mathcal{L}

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \left[\sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln R_0 T M_i / V) M_i + \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} (S_{n_1}^0 - R_0 \ln M_{n_1} / M_{X_1}) M_{n_1} + \right. \\ & \left. + \sum_{n_2=1}^{N_2} (S_{n_2}^0 - R_0 \ln M_{n_2} / M_{X_2}) M_{n_2} \right] + \left[-U_{II} + \sum_{i=1}^k M_i U_{Ii} + \sum_{r=1}^R M_r U_{Irr} + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} U_{In_1} + \right. \\ & \left. + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} U_{In_2} \right] \lambda_u + \left[PV - R_0 T \sum_{i=1}^k M_i \right] \lambda_{pv} + \sum_{i=1}^k M_i n_{ei} \lambda_e + \sum_{j=1}^m (-[\partial \mathcal{L}_j] + \\ & \sum_{i=1}^k M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^R M_r n_{jr} + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} n_{jn_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} n_{jn_2}) \lambda_j + (M_{X_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1}) \lambda_{X_1} + \\ & (M_{X_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2}) \lambda_{X_2} \Big), \end{aligned} \quad (2.16)$$

где λ_j ($j=1, 2, \dots, m$), λ_e , λ_u , λ_{pv} , λ_{X_1} , λ_{X_2} – неопределенные множители Лагранжа.

Для того чтобы найти экстремум величины S , необходимо про– дифференцировать полученную функцию \mathcal{L} по всем независимым переменным и найденные выражения приравнять нулю. Составленная таким образом система уравнений позволяет связать все неизвестные величины с помощью относительно простых алгебраических соотношений. Отметим, что в нашем случае функция Лагранжа содержит следующие переменные величины: M_i ($i=1, 2, \dots, k$), M_r ($r=1, 2, \dots, R$), M_{X_1} , M_{n_1} ($n_1=1, 2, \dots, N_1$), M_{X_2} , M_{n_2} ($n_2=1, 2, \dots, N_2$), λ_j ($j=1, 2, \dots, m$), λ_e , λ_u , λ_{pv} , λ_{X_1} , λ_{X_2} , P , T , V , U_{II} .

Из них удельный объем (V) и полная внутренняя энергия (U_{II}) могут рассматриваться только как зависимые переменные, поскольку их величины при всех рассматриваемых превращениях, приводящих к равновесному состоянию системы, остаются неизменными, хотя в общем случае и неизвестными величинами.

Задача расчета термодинамического равновесия заключается в определении всех равновесных параметров и термодинамических свойств рабочего тела.

Алгоритм расчета универсален и позволяет определять равновесный состав и характеристики смесей, содержащих произвольный набор химических элементов. В равновесном состоянии устанавливается однозначное соответствие между параметрами системы, ее химическим и фазовым составами. Предусматривается возможность образования как газообразных, так и конденсированных веществ, причем последние могут образовывать однокомпонентные фазы, химические соединения и конденсированные растворы. В то же время математическая модель, положенная в основу вычислительного алгоритма предполагает, что рассматриваются либо замкнутые системы, либо системы, находящиеся в состоянии внешнего и полного внутреннего или локального термодинамического равновесия.

Если исходными данными для термодинамического расчета являются содержание компонентов и два термодинамических параметра системы, то для проведения расчета необходимы термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ [25, 214, 242, 250, 257]. Термодинамические свойства некоторых веществ были рассчитаны с использованием работ [123, 124, 146, 147, 169, 207].

2.3. Исследование структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий на основе нитридов титана. Влияние нестехиометрии на свойства покрытий

В данном разделе проведено расчетно–экспериментальное исследование ионно–плазменных покрытий на основе нитрида титана.

В расчете задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров – давление реакционного газа, в качестве которого принят азот P (Па) и температура подложки T (К). Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяется в зависимости от технологических параметров ионно–плазменной установки – давления реакционного газа и скорости осаждения.

Массовый поток азота– N_2 определялся по формуле: $q_{N_2}=1.33 \cdot 10^{-3} \cdot P$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ [166, 176]. Массовый поток металла равен: $q_{Me}=K \cdot v \cdot \gamma_{MexNy}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, где v – скорость осаждения покрытия, м/с (мкм/мин), γ_{MexNy} – плотность нитрида, K – коэффициент, зависящий от молекулярной массы металлов [176,234]. Для титана – $K_{Ti}=0.77$. Для проведения расчета фазового состава покрытий использовались термодинамические свойства TiN_x в широком интервале температур [26].

Исследовалось влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый и химический состав ионно–плазменного покрытия. Давление азота изменялось в пределах от 0.008 до 1.06 Па, температура подложки – от 200 до 1700° С (см. табл. 2.2). Результаты расчетного фазового и химического состава ионно–плазменных покрытий представлены в виде « p – T » диаграмм (рис. 2.9).

Анализ полученных расчетных данных показывает (табл.2.2), что на фазовый состав покрытий оказывают влияние давление азота и температура. Скорость осаждения влияет только на количественное соотношение фаз. При давлении азота в вакуумной камере $P=1.06–0.04$ Па и температуре подложки

200–300 °С покрытие состоит из $\text{TiN}_{1.20}$ (табл. 2.2, рис. 2.9). С уменьшением давления азота изменяется фазовый и химический состав покрытий. Так, при напылении в интервалах давления азота 0.04–0.008 Па и температур подложки 200–300 °С покрытие содержит фазу $\text{TiN}_{0.96}$, а при давлениях 0.008–0.004 Па – $\text{TiN}_{0.84}$. При давлениях ниже 0.004 Па покрытие состоит из $\text{TiN}_{0.62}$, Ti_2N и $\alpha\text{-Ti}$.

Состав газовой фазы в рабочем пространстве меняется в зависимости от температуры. Так в интервале температур 200–500 °С газовая фаза состоит из молекулярного азота (N_2), при температурах выше 500 °С наряду с азотом присутствуют пары титана, а при температурах 1000 °С и выше газовая фаза состоит из молекулярного азота (N_2), атомарного азота (N), а также паров титана (Ti) и нитрида титана (TiN) (табл. 2.2).

Расчетные исследования влияния температуры на величину относительной массы (m/m_0 , где m_0 – масса покрытия при $P=1.06$ Па, $t=500$ °С, $V=0.8$ мкм/мин, $\tau=\text{const}$) показали, что в интервале температур 200–950 °С относительная масса не зависит от температуры, но резко уменьшается с возрастанием давления. Это объясняется уменьшением длины свободного пробега ионов с увеличением давления азота.

С уменьшением давления азота от 1.06 до 0.04 Па в газовой фазе уменьшается содержание молекулярного азота (N_2), а содержание Ti , TiN и N резко возрастает.

Расчитанные фазовый и химический составы покрытий сверяли с экспериментальными данными. Для экспериментального определения фазового и химического состава покрытий использовали методы рентгеноструктурного анализа и Оже–спектроскопии.

Таблица 2.2

**Расчетный фазовый состав покрытия и газовой среды при ионно–плазменном
напылении нитридов титана**

Давление азота, Па (мм.рт.ст.)	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас.%			Газовая фаза, объем %			
		TiN _{1.20}	TiN _{0.96}	TiN _{0.62}	N ₂	Ti	TiN	N
1.06 (8·10 ⁻³)	200–299	100	–	–	100	–	–	–
	300–499		100	–	100	–	–	–
	500–999	–	–	100	100	1.06·10 ⁻⁶ – 5.2·10 ⁻²	–	–
	1000–1700	–	–	–	97.6	2.37	1.1·10 ⁻⁶	3.8·10 ⁻⁷ – 1.8·10 ⁻⁶
0.04 (3·10 ⁻⁴)	200–299	–	100	–	100	–	–	–
	300–899	–	–	100	~100	0.27	–	–
	900–1700	–	–	–	63.0	36.9	2.8·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁶
0.008 (6·10 ⁻⁵)	200–299	–	–	–	100	–	–	–
	300–899			100	94.4	5.6	–	–
	900–1700	–	–	–	29.9	70.05	1.1·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁵

Примечание: Скорость осаждения 0.2 мкм/мин; при P = 0.004 Па покрытие содержит TiN_x, α-Ti и Ti₂N а при P = 0.008 Па, температуры подложки 200–299° С– TiN_{0.84}.

Исследование химического состава покрытий проводили методом спектроскопии Оже–электронов с применением электронного спектрометра ESCALAB MK–2 английской фирмы VG. Прибор снабжен анализатором энергии типа полусферический конденсатор, сканирующей электронной пушкой LEG 200 с диаметром электронного зонда порядка 2000Å и ионной пушкой AG6. Перед исследованием образцы подвергались химической очистке высокочистым ацетоном, а затем очистке ионами аргона в подготовительной камере спектрометра. Ионную очистку проводили в течение 20 мин. при давлении аргона порядка 1x10⁻⁴ Па, ускоряющем напряжении 10 кВ, токе ионного травления 20 мкА. Затем образцы переносили в рабочую камеру спектрометра без нарушения сверхглубокого вакуума порядка 10⁻⁸ Па. Эти меры подготовки проб исключали возможность случайного загрязнения по-

верхности образца при его предварительном хранении и транспортировке в естественных условиях.

В ходе исследования изображение поверхности образцов можно было получать аналогично тому, как это происходит в растровом электронном микроскопе. Затем после выбора определенного места на поверхности электронный пучок первичных электронов останавливали. Неподвижный пучок бомбардировал образец в выбранном месте и возбуждал эмиссию Оже-электронов.

Электронный спектр регистрировали в дифференциальном виде, что устраняло влияние фона и повышало отношение – полезный сигнал/ шум. Запись проводили в диапазоне энергий 600 – 0 эВ в течение 10 мин при характеристике работы спектрометра CRR=2 (Constant retard ratio). Спектры записывали в координатах интенсивность: $dN(E)/dE$ (условные единицы) и энергия электронов: $E(\text{эВ})$.

Количественный анализ химического состава проводили по стандартной методике [8, 110]. Для этого на электронных спектрах измеряли интенсивность самых сильных характеристических Оже-линий (от пика до пика), затем нормировали эти значения на известные табличные для эталонов этих веществ 100% чистоты. Полученные значения относительных интенсивностей всех линий на электронном спектре суммировали и принимали за 100%. Находя вес характеристики каждого из элементов в этой величине, определяли его концентрацию в ат.%

$$C = \frac{I_x / I_{\text{tabl}}}{\sum (I_x / I_{\text{tabl}})_i} 100 \text{ ат. \%}.$$

До настоящего времени количественный анализ гомогенных образцов в электронной спектроскопии основывается на простом определении интенсивностей характеристических линий на электронных спектрах без внесения каких-либо поправок. Это связано с тем, что анализируется информация от

внешних тончайших поверхностных слоев глубиной порядка десятков или сотен ангстрем. В этих условиях влияние матрицы пренебрежимо мало. Учитывая малую глубину выхода Оже-электронов, можно сказать, что при исследовании покрытий, чья толщина не превышает нескольких мкм, вся получаемая информация относится к покрытию. В этом случае матрица не оказывает никакого влияния на результаты исследования. В то же время, если в рентгеноспектральном анализе, исследуемый объем достигает 1 мкм^3 , то в этих условиях поправки на матричные эффекты составляют основу сложных компьютерных программ количественного анализа. При исследовании химического состава поверхности гомогенных образцов методом Оже-спектроскопии чувствительность достигает 0.001 монослоя при их исследовании в точке [258]. Точность анализа в данном исследовании составляла порядка 0.05 отн. ат. % или 5% от измеряемой концентрации.

На рис. 2.7 *а, б* представлены Оже-спектры, полученные от поверхности образцов стали Р6М5К5 с покрытиями на основе TiN_x . Покрытия наносили при различных условиях: 1) $P=0.008 \text{ Па}$, $T=200\pm 25^\circ \text{ C}$; 2) $P=1.06 \text{ Па}$, $T=200\pm 25^\circ \text{ C}$.

Калибрование позиции спектра на шкале энергий проводили по положению KLL линии углерода (так называемый метод внутреннего эталона), при энергии 272 эВ. [255]. По данным количественного анализа химический состав поверхности образцов соответствует следующему:

1. Покрытие TiN_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении азота в 1.06 Па , содержит 36.86% N и 31.36 %Ti (ат.%), что соответствует сверхстехиометрическому составу нитрида типа $\text{TiN}_{1.17}$ (см. рис. 2.7 *а*):

2. Покрытие TiN_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении азота в 0.008 Па , содержит 22.59% N и 26.98 Ti (ат.%), что соответствует нестехиометрическому составу нитрида типа $\text{TiN}_{0.83}$ (рис. 2.7 *б*).

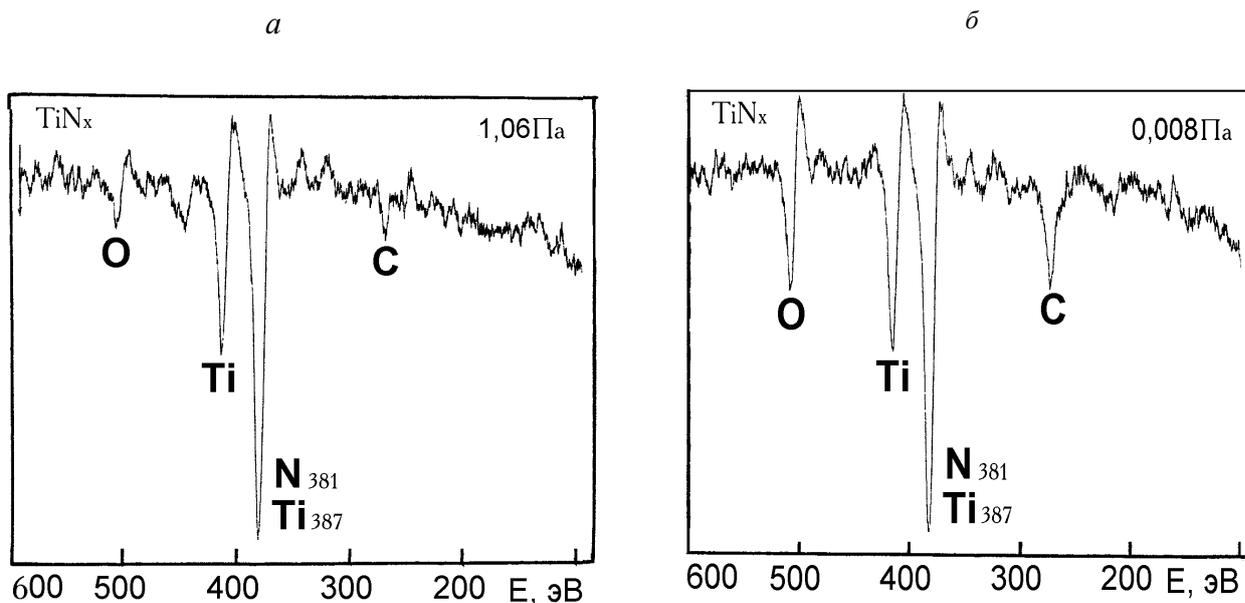


Рис. 2.7. Оже-спектры от поверхности покрытия TiN_x, полученного на стали Р6М5К5 при давлении азота: а – 1.06 Па; б – 0.008 Па.

Фазовый и химический анализ покрытий на основе нитридов титана, хрома и ванадия изучен в работах [172, 176, 177, 178, 220]. Исследование фазового состава покрытий проводили на дифрактомере ДРОН–3М в излучениях CoK_α и CuK_α [51, 56, 141–143]. Анодное напряжение составляло 30 кВ, анодный ток – 30 мА. Скорость вращения счетчика – 1°/мин, скорость движения диаграммной ленты – 1800 мм/ч, масштаб дифрактограммы 1°(20–30) мм. Межплоскостные расстояния покрытия на основе нитридов титана, хрома и ванадия рассчитывались по центрам тяжести[56].

С помощью микрорентгеноспектрального анализа определяли химический состав ионно–плазменных покрытий, а также распределение отдельных элементов в слое. Изучение химического состава ионно–плазменных покрытий проводили на комбинированном приборе – электронно–зондовом анализаторе “Camscan”, который в одинаковой мере объединяет возможность РЭМ (растровый электронный микроскоп) и МАР (микроанализ рентгеноспектральный).

На этом приборе можно проводить микроструктурное исследование с разрешением до 7–9 нм и точный микрорентгеноспектральный анализ с помощью спектрометров волновой дисперсии (СВД) и спектрометра энергетической дисперсии (СЭД модели “Линк”) рентгеновских лучей. Диаметр пучка равен ~5 нм. Определяли содержание химических элементов по толщине ионно–плазменного покрытия и в прилегающих зонах матрицы (до 30 мкм от границы раздела).

Содержание азота определяли полуколичественным методом [91]. В качестве эталона использовался нитрид титана нестехиометрического состава – $TiN_{0.96}$.

Основное преимущество MAP заключается в том, что он дает возможность определять локальный химический состав фаз, а также изучать распределение отдельных элементов между структурными составляющими.

При анализе массивных образцов минимальный размер области для количественного анализа (зона возбуждения) в MAP составляет ~2 мкм. Для качественного анализа размер исследуемой области при большом содержании элемента может быть уменьшен до долей микрона. Метод анализа состоит в использовании спектра характеристических лучей, возбуждаемых в исследуемой пробе при бомбардировке ее сфокусированным пучком электронов [91]. При торможении пучка электронов поверхностным слоем образца возникают характеристические рентгеновские лучи всех присутствующих в микрообъеме возбуждения элементов. Сравнительная простота рентгеновского спектра любого вещества, состоящего из малого числа практически слабо зависимых от типа химических связей линий, делает микрорентгеноспектральный анализ быстрым и достаточно надежным. Для повышения точности количественного анализа используют серию эталонов (обычно это вещества со 100% содержанием элемента).

При проведении количественного анализа одной из важнейших задач является точный расчет концентрации элементов в многокомпонентных си-

стемах с учетом поправок. Если в качестве эталона используется соответствующий чистый элемент, то концентрация его в N -компонентной системе определяется по формуле

$$C=(I_i^*/I_i)/(f_i(C_1,C_2, \dots,C_N)),$$

где I_i^* , I_i – интенсивность характеристического излучения соответственно в образце и эталоне;

C_1,C_2,\dots,C_N – концентрация содержащихся в образце элементов;

$f_i(C_1,C_2,\dots,C_N)$ – поправочная функция, которая состоит из трех последовательно вводимых поправок на атомный номер $f_i(Z)$, на поглощение $f_i(A)$ и на дополнительное флуоресцентное возбуждение $f_i(F)$. Поправочная функция определяется по формуле

$$f_i=f_i(Z)f_i(A)f_i(F).$$

В современных приборах (например, в “Самscan”) количественная информация, содержащаяся в зарегистрированном спектре рентгеновского излучения, преобразуется в цифровую форму, накапливается в памяти прибора и передается на ЭВМ для последующей обработки данных. В качестве математического обеспечения ЭВМ снабжена программой ZAF, по которой осуществляется перевод относительной интенсивности в процентное содержание элементов с учетом поправок на атомный номер (Z), поглощение (A) и флуоресценцию (F) (отсюда название программы ZAF).

Точность количественного микрорентгеноспектрального анализа определяется точностью расчета поправок, инструментальными ошибками и квалификацией оператора. Точность расчета поправок для большинства элементов, за исключением легких, составляет 2–5%.

Металлографический анализ покрытий на быстрорежущих сталях выполняли на оптическом микроскопе “Neophot–21” и растровом электронном микроскопе (РЭМ) “Самscan”. Основное преимущество РЭМ состоит в том, что он позволяет наблюдать топографию поверхности твердого тела с разрешением до 9 нм при большой глубине фокуса с увеличением до 20000–30000

раз [91]. Сущность метода заключается в следующем: в электронной пушке, благодаря термоэлектронной эмиссии создается пучок электронов, ускоряемых с помощью блока высокого напряжения до энергии 30–50 кВ. Возникающие при взаимодействии первичного пучка электронов с материалом объекта отраженные и вторичные электроны улавливаются и используются для формирования изображения поверхности на экране электроннолучевых трубок.

Отраженные электроны несут в себе информацию о структуре поверхностного слоя толщиной 100–200 нм. Изображения в отраженных электронах имеют сильный черно–белый контраст и не создают эффекта объемности. Такой тип изображения часто используется при рассмотрении полированных металлографических шлифов для обнаружения фазового контраста, вызванного разницей средних атомных номеров структурных составляющих.

Вторичные электроны возникают в тонком слое 5–50 нм и составляют около 66% от общего числа улавливаемых электронов. Однако вторичные электроны обладают очень низкой энергией (до 50 эВ) и поэтому ускоряются за счет приложения длительного потенциала. Изменяя знак и величину потенциала, можно регулировать долю вторичных электронов, участвующих в формировании изображения. Вторичные электроны, “вытягиваемые” из образца по изогнутым траекториям, вносят основной вклад в формирование объемного изображения.

Изменение количества вторичных электронов в зависимости от топографии поверхности приводит к образованию различных оттенков серого цвета на экране наблюдения, благодаря чему создается впечатление стереометрической объемности изображения. На металлографическом шлифе получают обычно разрешение не выше 15–20 нм (разрешение РЭМ определяют как максимальное расстояние между соседними четко различимыми деталями изображения), так как его изображение формируется в основном по механизму контраста атомных номеров за счет различия у них коэффициентов от-

ражения электронов. Структурные составляющие, имеющие различный химический состав (средний атомный номер), травятся неодинаково и отличаются по цвету в оптическом микроскопе. Сканограмма таких шлифов внешне схожа с оптическим изображением: разным цветам на шлифе обычно соответствуют разные оттенки серого цвета на сканограмме.

Поэтому эмиссионные сканограммы (изображения в отраженных и вторичных электронах) интерпретируют так же, как и оптические изображения, полученные комбинацией косого и вертикального освещения. В "Camscan" имеется возможность получения изображения в позитивном или негативном изображении на пленке.

Подготовка микрошлифов производилась по методике приведенной в литературе [50, 133].

Как правило, ионно-плазменные покрытия на быстрорежущих сталях выявляются без травления. В отдельных случаях в качестве травителя использовали 3% раствор азотной кислоты в спирте. Измерение микротвердости производили на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на алмазную пирамидку 0.196 Н и 0.49 Н.

Результаты рентгеноструктурного фазового и химического анализа покрытия представлены в табл. 2.3 – 2.4.

Анализ химического состава покрытия показывает, что в покрытии наряду с основными элементами Ti и N содержатся также элементы подложки V, Mo, W, Fe, Si в количестве от 0.1 до 0.5 мас. % (по металлической составляющей). Причем элементы подложки обнаружены в покрытии на расстоянии 5–10 мкм от границы раздела "подложка–покрытие". В то же самое время в подложке обнаруживается на глубине до 30 мкм (от границы раздела) элемент покрытия – титан, концентрация которого уменьшается от 1.4 до 0.06 мас. % (на указанной глубине). Это обусловлено, по-видимому, процессами ионного перемешивания, а также термодиффузией.

Обобщая данные химического анализа, можно указать, что в покрытии содержится 80.3 мас.% титана и 19.7 мас.% азота. Результаты фазового рентгеноструктурного анализа (табл. 2.4) показывают, что в покрытии основной фазой (92%) является TiN с периодом решётки 0.4241 нм и со структурой ГЦК (типа NaCl). Наряду с этим в покрытии обнаружен также α -Ti в количестве ~ 8%. Наличие α -Ti обусловлено технологией формирования покрытия: предварительным осаждением на подложке (P6M5K5) титана с последующим формированием нитридного покрытия. Этот подслои α -Ti четко выявляется на микроструктуре в виде тонкой прослойки (с толщиной ~ 1 мкм), расположенной на границе раздела "подложка-покрытие".

Данные химического анализа по азоту, рентгеноструктурный анализ (тип структуры, параметр решетки), а также литературные данные [219] позволяют установить нестехиометрический состав нитрида титана, соответствующий формуле $TiN_{0.84}$.

Сопоставление расчетного фазового состава ионно-плазменных покрытий (р-T-x - диаграммы) с диаграммами состояния системы Ti-N, позволяет сделать вывод об идентичности фазовых составов в том и в другом случае. Однако с уменьшением давления в камере температурный интервал образования покрытий существенно снижается по сравнению с интервалом существования указанных фаз на диаграмме состояния - рис. 2.8, 2.9 [65].

Таблица 2.3

Состав и свойства ионно–плазменных покрытий на стали Р6М5К5

Основные элементы покрытия	Химический состав, мас.%/ ат.%				Стехиометрический состав, относительное содержание фаз, %	Нестехиометрический состав фаз	Толщина покрытия, мкм	Твердость $H_{0,5H}$, ГПа
	Cr	V	Ti	N				
Ti, N	–	–	$\frac{80.29}{54.3}$	$\frac{19.7}{45.7}$	92 TiN; 8α -Ti	TiN _{0.84}	4–16	26–30
Cr, N	$\frac{89.0}{68.0}$	–		$\frac{11.0}{31.0}$	74Cr ₂ N, 26CrN, Cr-следы	CrN _{0.46} ; CrN	7–8	16–20
V, N		$\frac{84.0}{69.0}$	–	$\frac{16.0}{31.0}$	VN, V-следы	VN _{0.68}	6–8	18–21

Таблица 2.4

Характеристика нитридов переходных металлов, сформированных методом КИБ

Стехиометрический состав	Область гомогенности	Кристаллическая структура				
		Пространственная группа	Тип структуры	Состав	Периоды решетки, нм	
					a	c
TiN	TiN _{0.38} –TiN _{1.00}	Fm3m	Г.Ц.К.; NaCl	TiN _{0.84}	0.4241	–
CrN	Узкая, границы области неизвестны	Fm3m	Г.Ц.К.; NaCl	CrN	0.4148	–
Cr ₂ N	CrN _{0.42} –CrN _{0.50}	P6 ₃ /mmc	Гекс.; L'3	CrN _{0.46}	0.4802	0.4597
VN	VN _{0.60} –VN _{1.00}	Fm3m	Г.Ц.К.; NaCl	VN _{0.68}	0.4123	–

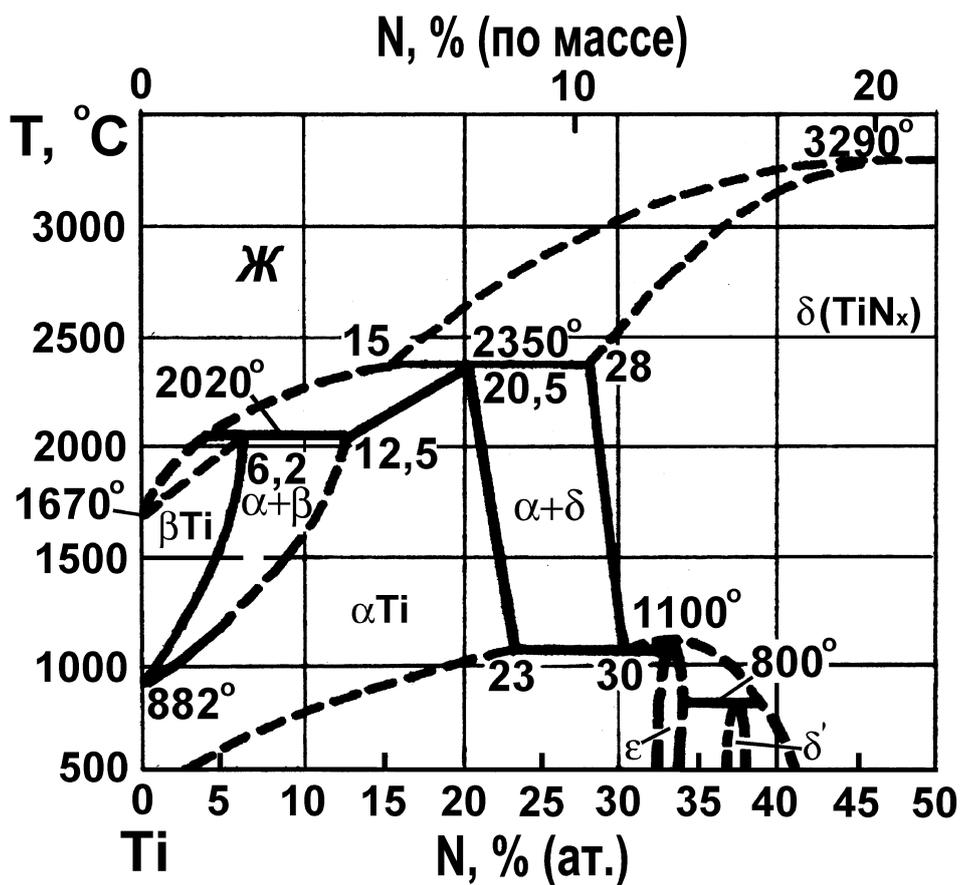


Рис. 2.8. Диаграмма состояния Ti-N.

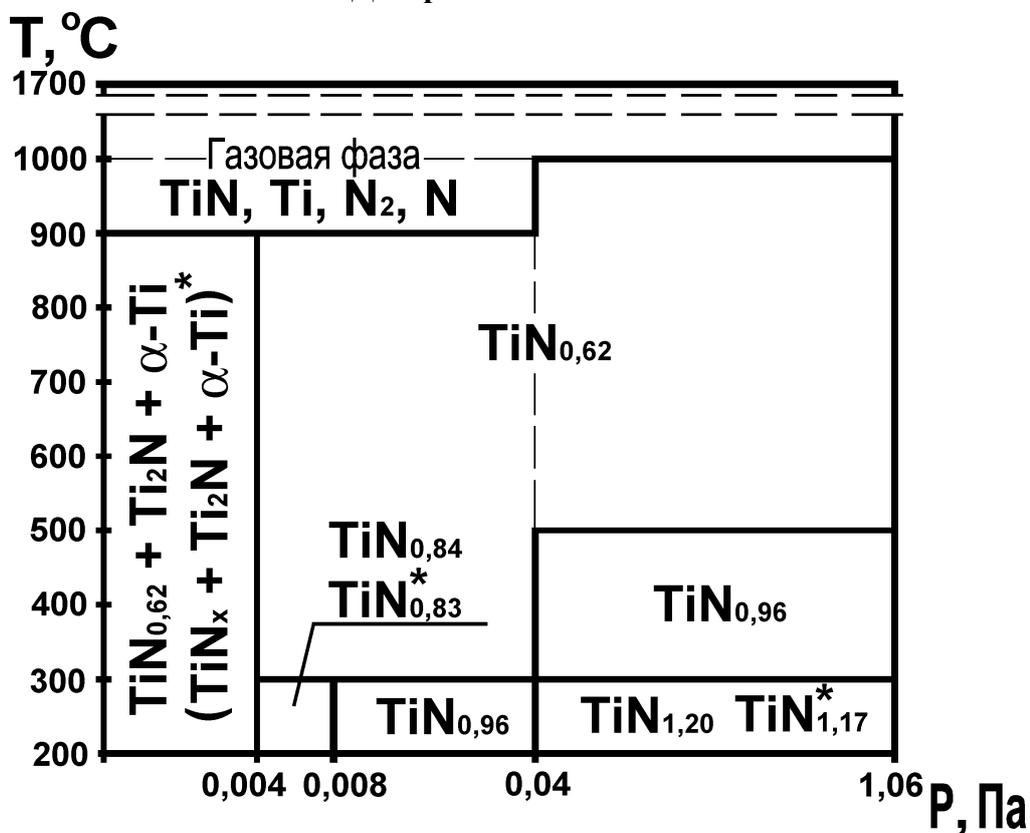


Рис. 2.9. p-T - диаграмма фазового состава ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана; * - экспериментальные данные.

2.4. Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе нитридов циркония. Влияние нестехиометрии на свойства нитрида циркония

Нитрид циркония обладает большой областью гомогенности и характеризуется наличием широкой гаммы нестехиометрических составов. Нестехиометрия существенно влияет на физико-химические свойства нитрида циркония. Так, например, нитрид циркония нестехиометрического состава $ZrN_{0.77}$ характеризуется большим коэффициентом термического расширения, а нитрид $ZrN_{0.9}$ имеют высокие значения модуля упругости. Высокими значениями твердости характеризуется нитрид и $ZrN_{0.97}$ (см. рис. 2.10) [198]. По-

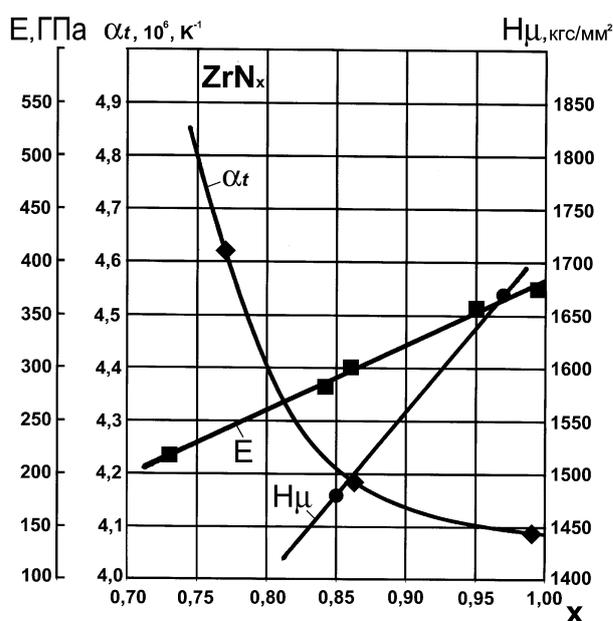


Рис. 2.10. Влияние нестехиометрии на свойства нитрида циркония.

этому весьма важным является изучение фазового и химического состава нитридных покрытий, формируемых ионно-плазменным методом.

Для проведения расчета фазового состава покрытий использовались термодинамические свойства ZrN_x в широком интервале температур [26]. Для циркония – $K_{Zr}=0.87$.

Изучалось влияние температуры подложки и давления азота на фазовый состав покрытия при ионно-плазменном напылении нитрида цир-

кония (табл. 2.5, рис. 2.11). Давление азота изменялось от 0.004 до 1.06 Па, температура подложки – от 200 до 1600 °С. Анализ расчетных данных показывает, что в пределах давления 1.06–0.04 Па с изменением температуры от 200 до 1000 °С изменяется фазовый состав покрытий, так при $t=200-900$ °С покрытие состоит из $ZrN_{0.90}$, то при

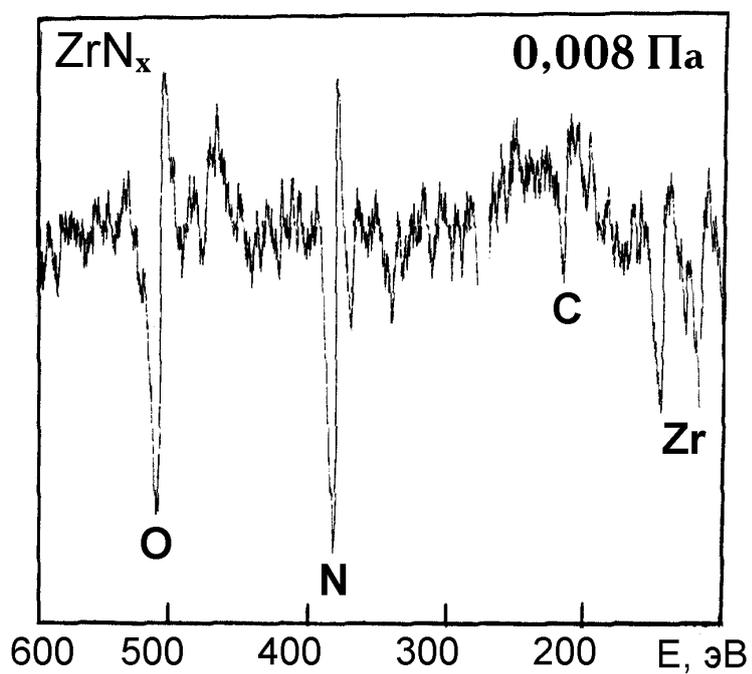
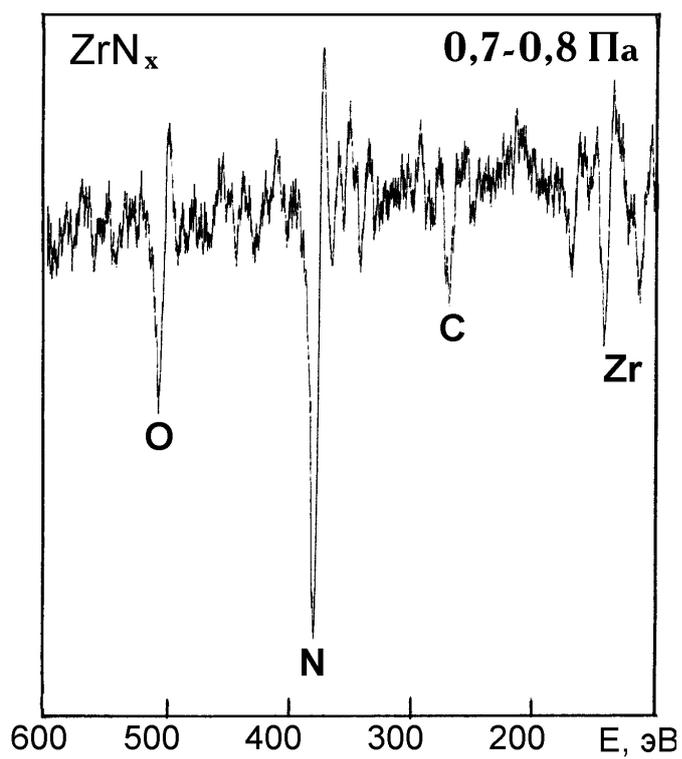


Рис. 2.11. Оже-спектры от поверхности покрытия ZrN_x , полученного на стали Р6М5К5 при давлении азота: *a* – 0.7-0.8 Па; *б* – 0.008Па.

$t=900-1000^{\circ}\text{C}$ из $\text{ZrN}_{0.84}$, т. е. с увеличением температуры доля азота в нитридах циркония уменьшается. С уменьшением давления азота в вакуумной камере с 0.04 до 0.004 Па и ниже, при температуре осаждения $200-400^{\circ}\text{C}$ покрытия содержат фазу $\text{ZrN}_{0.84}$. Повышение температуры подложки выше 400°C (при давлениях ниже 0.004 Па) приводит к качественному и количественному изменению состава покрытий: вместо фаз $\text{ZrN}_{0.84}$ появляется $\text{ZrN}_{0.72}$. Газовая фаза состоит в основном из N_2 , а также присутствуют ZrN , Zr_2 и N . Сопоставление расчетного фазового состава ионно-плазменных покрытий (p - T – диаграммы) с диаграммами состояния системы Zr-N , позволяет сделать вывод об идентичности фазовых составов в том и в другом случае, однако с уменьшением давления в камере температурный интервал образования покрытий существенно снижается по сравнению с интервалом существования указанных фаз на диаграмме состояния (см. рис. 2.12, 2.13) [65]. Рассчитанные фазовый и химический составы покрытий сверяли с экспериментальными данными.

Для экспериментального определения фазового и химического состава покрытий использовали методы рентгеноструктурного анализа и Оже-спектроскопии.

Для покрытия ZrN_x , нанесенного на подложку из стали Р6М5К5 при давлении азота в 0.7–0.8 Па, отношение атомных концентраций циркония к азоту составляет 1.14, что соответствует нестехиометрическому составу нитрида типа $\text{ZrN}_{0.88}$. Для покрытия ZrN_x , нанесенного на подложку из стали Р6М5К5 при давлении азота в 0.008 Па, отношение атомных концентраций циркония к азоту составляет 1.22, что соответствует нестехиометрическому составу нитрида типа $\text{ZrN}_{0.82}$ (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Расчетный фазовый состав покрытия и газовой среды при ионно-плазменном
напылении нитридов циркония**

Давление азота, Па (мм рт.ст.)	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас.%			Газовая фаза, объем %				
		ZrN _{0,9}	ZrN _{0,84}	ZrN _{0,72}	N ₂	Zr	ZrN	Zr ₂	N
1.06 (8·10 ⁻³)	200–899	100	–	–	100	–	–	–	–
	900–999	–	100	–	100	1.7·10 ⁻⁴	2.6·10 ⁻⁵	–	–
	1000–1099	–	–	100	~100	3.1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2.2·10 ⁻⁵	–
	1100–1600	–	–	–	97,8	2.0	6.3·10 ⁻³	10 ⁻² – 8.6·10 ⁻⁶	3.7·10 ⁻⁷
0.4 (3·10 ⁻³)	200–899	100	–	–	100	–	–	–	–
	900–999	–	100	–	100	7·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁶	–	–
	1000–1099	–	–	100	~100	1.3·10 ⁻²	5·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴	–
	1100–1600	–	–	–	94,6	4.96	0.09	0.24	6·10 ⁻⁷
0.04 (3·10 ⁻⁴)	200–799	–	100	–	100	–	–	–	–
	800–899	–	100	–	100	3.8·10 ⁻⁶	–	–	–
	900–1099	–	–	100	~100	1.7·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶	–
	1100–1600	–	–	–	63,3	35.2	0.3	1.2	1.5·10 ⁻⁶
0.004 (3·10 ⁻⁵)	200–399	–	100	–	–	–	–	100	–
	400–899	–	–	100	–	9.5·10 ⁻⁵ – 20.68	–	100– 79.32	–
	900–999	–	–	100	4.4·10 ⁻⁵	62.0	1.1·10 ⁻⁴	37.96	–
	1000–1600	–	–	–	15.3	79.36	0.123	5.17	2.4·10 ⁻⁶

Примечание. Скорость осаждения 3·10⁻⁹ м/с (0.2 мкм/мин).

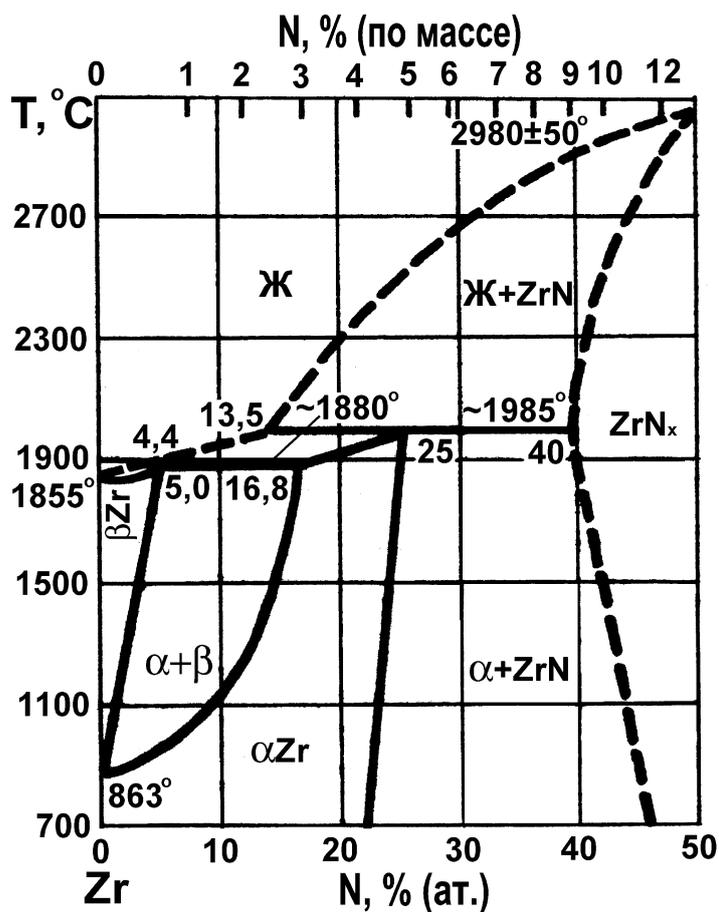


Рис. 2.12. Диаграмма состояния Zr-N.

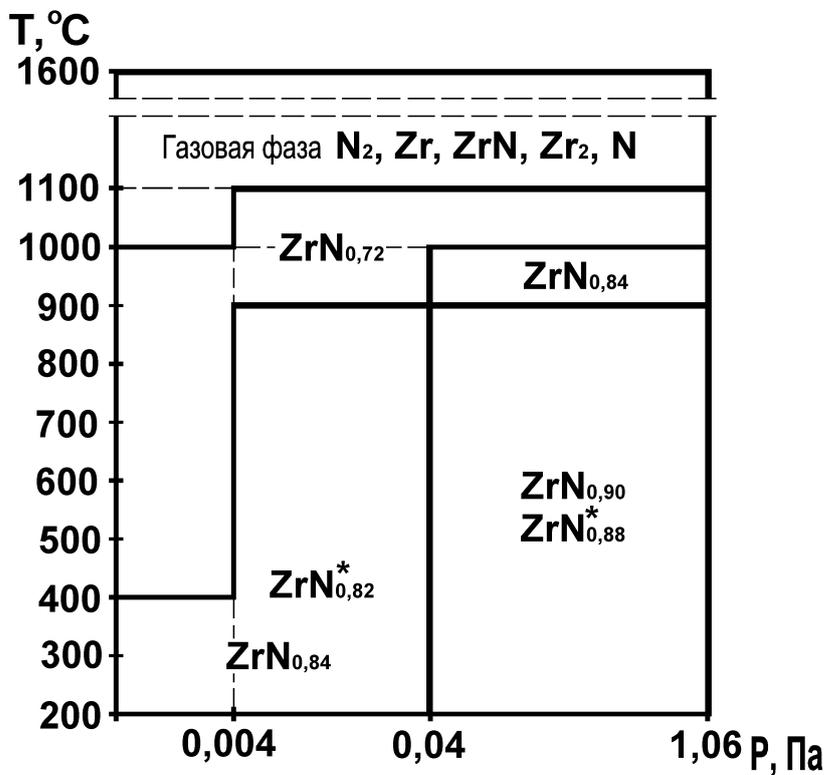


Рис. 2.13. p-T-диаграмма фазового состава ионно-плазменных покрытий на основе нитрида циркония; * – экспериментальные данные.

2.5. Исследование структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий на основе нитридов ванадия. Влияние нестехиометрии на свойства нитрида ванадия

По данным [47] в системе V–N существует соединение VN (21.56% N) и V_3N (8.4% N). При незначительных содержаниях азота наблюдали фазы составов V_3N , V_4N , V_8N , V_9N [112]. Авторы предполагают, что эти фазы являются метастабильными, либо условия стабильного их существования точно не установлены. В [66, 244] к метастабильным фазам относят: $V_{16}N$, V_8N и V_9N_2 . (рис. 2.14, 2.15). Одновременно отмечается, что в системе ванадий–азот образуются два нитрида V_2N и VN со структурами ϵ - Fe_2N и NaCl, которые являются фазами переменного состава (см. табл. 2.6). На рис. 2.14: 1– данные оптической пирометрии. Точка минимума на кривых ликвидус и солидиус твердого раствора на основе ванадия располагается при 3–4 ат.% N. На рис. 2.15 представлен участок обобщенной диаграммы состояния системы V–N в интервале концентрации 0–35 ат.% N: 1– линии стабильных фазовых равновесий; 2 – линии метастабильных фазовых равновесий. Исследованием было установлено, что в интервале составов V–VN при температурах от комнатной до 1100°С существуют три фазы ванадий (V), растворимость азота в котором не была обнаружена; β – фаза, гомогенная при содержании 9.3–10.5% N, что соответствует $VN_{0.37}$ – $VN_{0.43}$ (V_3N) и γ –фаза, гомогенная в области содержания от 16.4 до 21.6% N, что соответствует $VN_{0.71}$ – $VN_{1.0}$ (VN) [47, 156].

В работе [67] исследовано взаимодействие азота и ванадия. Предельная растворимость азота в ванадии возрастает от 2.6 ат.% при 500°С до 10.7 ат.% при 1500°С. Установлено, что во всем исследованном интервале температур в равновесии с α –твердым раствором азота в ванадии находился β –нитрид V_3N с гексагональной решеткой. По данным [47] нитрид ванадия VN после двухчасовой выдержки при 1000°С обладает кубической структурой типа NaCl и является фазой переменного состава, постоянные решетки которой

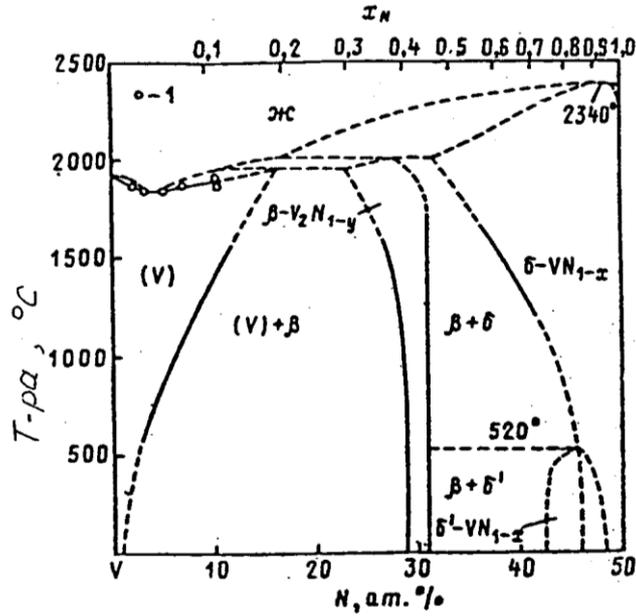


Рис. 2.14. Диаграмма состояния системы V-N: 1 – данные оптической пирометрии.

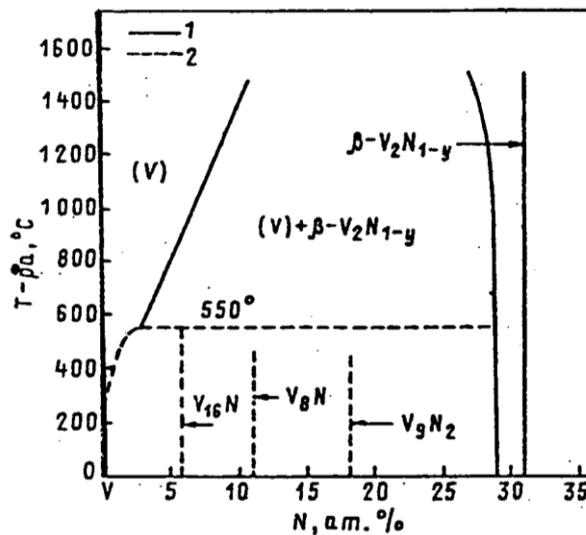


Рис. 2.15. Участок диаграммы состояния системы V-N в интервале концентраций 0 – 35 ат. % N: 1 – линии стабильных фазовых равновесий; 2 – линии метастабильных фазовых равновесий.

изменяются от 4.126 до 4.130 кХ (1кХ = 1.00202Å). При составе VN_{0.7} постоянная решетки этого соединения равна 4.064 кХ.

Нитрид ванадия V₃N имеет гексагональную плотноупакованную структуру. Постоянные решетки: a=2.835кХ, c=4.541кХ и c/a=1.602 при макси-

мальном содержании азота 10.5% и $a=2.831\text{кХ}$, $c=4.533\text{кХ}$ и $c/a=1.602$ при минимальном содержании азота 9.3%.

Сплав с 5% N азота, однофазный в отожженном состоянии, имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру с постоянными решетки: $a=2.964\text{кХ}$, $c=3.388\text{кХ}$ и $c/a=1.143$ [47].

По данным различных исследователей, температура плавления VN лежит в пределах 2050–2320°С. Микротвердость $\text{VN}_{0.74}$ (~VN) равна $1520\pm 115\text{кгс/мм}^2$, $\text{VN}_{0.34}$ (~V₂N) – $1900\pm 100\text{ кгс/мм}^2$.

Нитрид ванадия VN в обычных условиях на воздухе не изменяется и не способен окисляться. При нагревании до температур выше 1300°С он диссоциирует. В соляной и серной кислотах VN не растворяется, однако при длительном кипячении в концентрированной серной кислоте он постепенно отдает азот и переходит в раствор. В концентрированной азотной кислоте VN быстро растворяется [47].

Таблица 2.6

Характеристика нитридов ванадия

Фаза	Область гомогенности	Кристаллическая структура				Источник
		Пространственная группа	Тип структуры	Параметры решетки		
				<i>a</i>	<i>c</i>	
V ₁₆ N	–	–	Тетр.	–	–	112
V ₂ N	VN _{0.48} –VN _{0.50}	–	ГПУ	2.839	4.560	60
δ(VN)	VN _{0.72} –VN _{1.0}	B ₁ –Fm3m	NaCl	4.134	–	60
V ₃ N	VN _{0.37} –VN _{0.43}	–	ГПУ	2.837– 2.840	4.542– 4.550	47, 256

В данной работе изучалось влияние давления азота, температуры подложки и скорости осаждения на фазовый состав покрытия при ионно-плазменном напылении нитрида ванадия. Давление азота изменялось от 0.004 до 1.1 Па, температура подложки – от 200 до 1000°С и скорость осаждения – от 0.2 до 1.0 мкм/мин.

Анализ расчётных данных показывает, что при всех исследованных величинах давлений (0.004–1.1 Па) фазовый состав покрытия определяется в

основном температурой подложки. Так, при температурах от 200–970 °С покрытие состоит из моонитрада ванадия (VN); в интервале температур от 970–995 °С в покрытии присутствуют две фазы – VN и V₂N, а при температурах выше 995 °С покрытие содержит лишь динитрид ванадия – V₂N (табл. 2.7). Данные расчёта (табл. 2.7) показывают, что скорость осаждения не влияет на фазовый состав покрытия. Состав газовой фазы в рабочем пространстве меняется в зависимости от температуры: так, в интервале температур от 200 до 970 °С газовая фаза состоит из молекулярного азота (N₂), а при температуре 970 °С и выше наряду с азотом присутствуют в небольших количествах ($2.4 \cdot 10^{-7}$ – $2.3 \cdot 10^{-5}$ мас.%) пары ванадия.

Таблица 2.7

Расчетный фазовый состав покрытия и газовой среды при ионно–плазменном напылении нитрида ванадия

Давление азота, Па	Скорость осаждения, мкм/мин	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас. %		Газовая фаза, объем %	
			VN	V ₂ N	N ₂	V
0.004–1.1	0.2–1.0	200–800	100	–	100	–
		970	~100	$4.5 \cdot 10^{-3}$	~100	$2.4 \cdot 10^{-7}$
		995	$6.7 \cdot 10^{-4}$	~100	~100	$1.2 \cdot 10^{-6}$
		1000	–	100	~100	$2.3 \cdot 10^{-5}$

Результаты химического анализа покрытия на основе нитрида ванадия представлены на рис. 2.16–2.17. Из рисунка видно, что в покрытии наряду с основными элементами присутствуют элементы подложки Fe, Si, Co, W, Mo, Ti. Концентрация элементов колеблется в пределах 0.1 – 0.6 мас.% (по металлической составляющей). В свою очередь, в подложке (сталь Р6М5К5) обнаружено повышенное (по сравнению с содержанием ванадия в стали–1.7...2.1%) содержание элементов покрытия–ванадия (от 6 до 1.8 мас.%) и азота (рис. 2.16) на глубине до 8 мкм от границы раздела "покрытие–подложка".

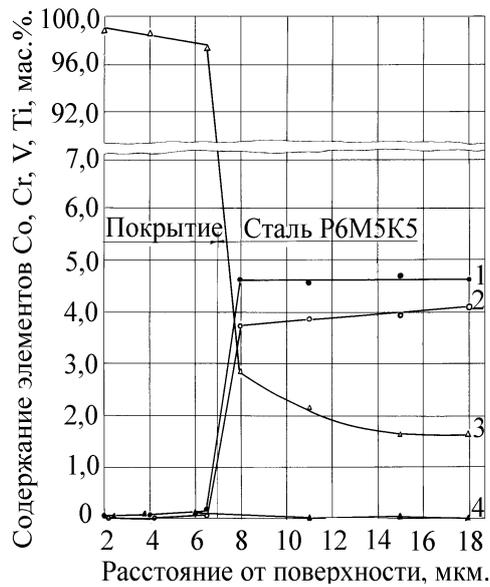


Рис. 2.16. Распределение Co, Cr, V, Ti в покрытии на основе нитрида ванадия: 1 – Co; 2 – Cr; 3 – V; 4 – Ti; основа – P6M5K5.

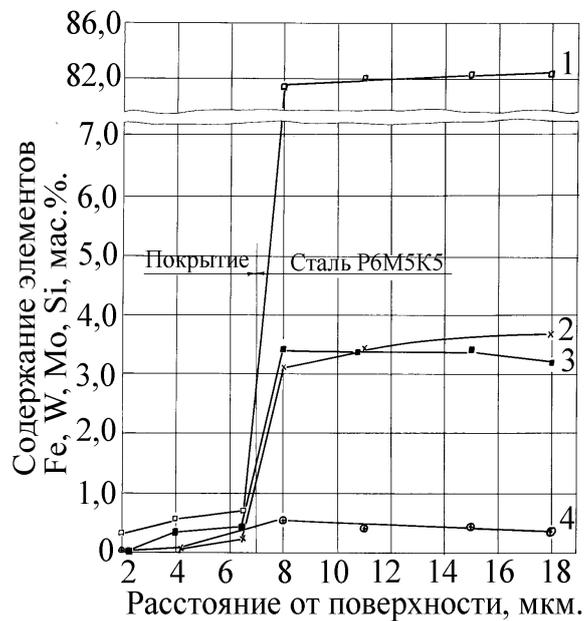


Рис. 2.17. Распределение Fe, W, Mo, Si в покрытии на основе нитрида ванадия; толщина покрытия 6.5-7.8 мкм, в том числе толщина подслоя – 0.4-0.46 мкм.

Обобщая данные химического анализа, можно указать, что в покрытии содержится 84 мас.% V и 16 мас.% азота. Фазовый рентгеноструктурный анализ покрытия показывает, что в покрытии основной фазой является VN с параметром решетки, $a=0.4123$ нм.

Наряду с этим в покрытии обнаружены следы ванадия. Наличие V в покрытии обусловлено технологией формирования покрытия: предварительным осаждением на (P6M5K5) слоя ванадия толщиной 0.40–0.46 мкм с последующим формированием нитридного покрытия. Сопоставление данных химического анализа по азоту и рентгеноструктурного анализа позволяет установить нестехиометрический состав нитрида ванадия: $VN_{0.68}$.

2.6. Исследование структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий на основе нитридов хрома

В системе хром–азот установлено существование соединений Cr_2N (11.87%N), CrN (21.22%N) и предполагается существование нитрида CrN_2 (35.01%N). Cr_2N (β -фаза) имеет гексагональную структуру типа CdI_2 с пара-

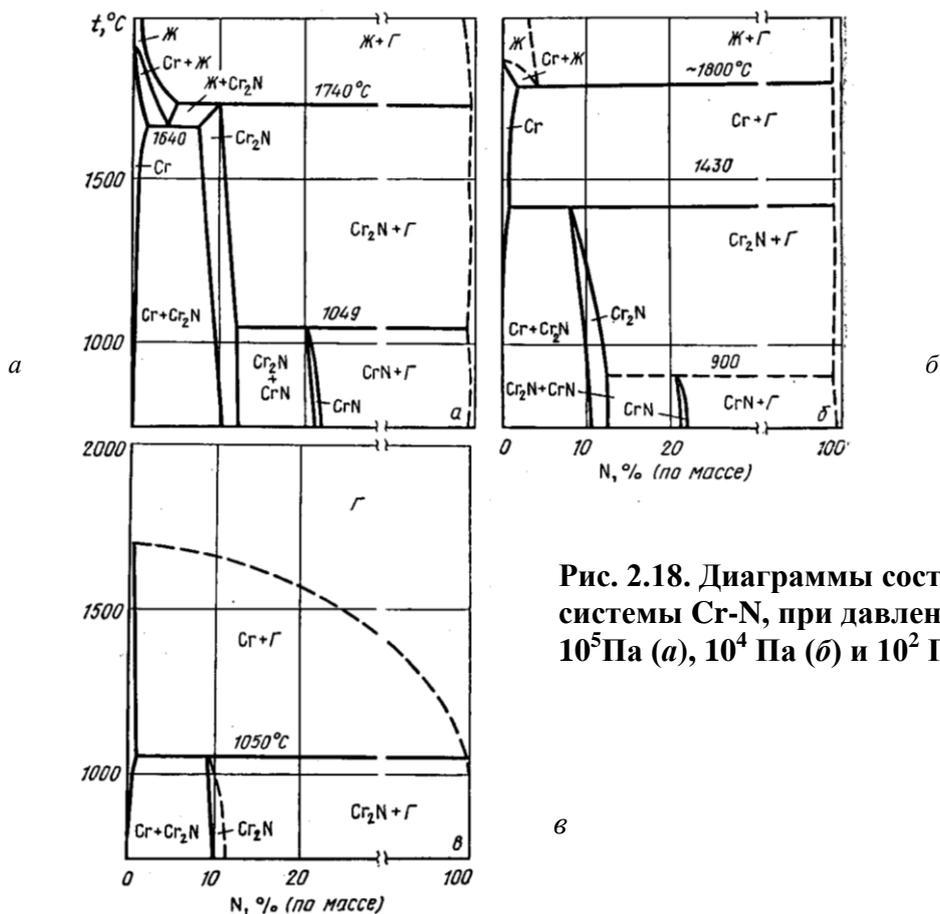


Рис. 2.18. Диаграммы состояния системы Cr-N, при давлениях 10^5 Па (а), 10^4 Па (б) и 10^2 Па (в)

метрами $a=0.4806\div 0.4760$ нм, $c=0.4479-0.4438$ нм [112], нитрид CrN (δ -фаза), имеет кубическую решетку типа NaCl с параметрами $a=0.4148$ нм. Диаграммы состояния системы Cr-N представлены на рис. 2.18 [68, 112, 125]. По данным работы [47] CrN образуется при температуре 735°C , при $800-1100^\circ\text{C}$ получается смесь нитридов CrN+Cr₂N, а при 1180°C – только нитрид Cr₂N. β -фаза (твердый раствор на основе соединения Cr₂N) гомогенна в интервале концентраций от 9.3 до 11.9% N [47]. Хром при температуре 900°C поглощает 13.7%N.

Температура плавления хрома заметно понижается при поглощении им азота, а твердость резко возрастает. При этом микротвердость нитрида хрома CrN – 1083 ± 93 кгс/мм², Cr₂N – 1571 кгс/мм² [153].

Нитрид хрома CrN является весьма стойким в химическом отношении соединением. Он совершенно не поддается действию воды как на холоде, так и при нагревании, не растворяется в щелочах, не восстанавливается водородом и с большим трудом взаимодействует с кислотами (в том числе с царской водкой). Нитрид Cr₂N менее устойчив против действия кислот, чем нитрид CrN.

В работе изучалось влияние давления азота в пределах $0.11-0.533$ Па, температуры подложки ($100-550^\circ\text{C}$) и скорости осаждения ($0.2-1.0$ мкм/мин) на фазовый состав покрытия при ионно-плазменном напылении нитридов хрома (табл. 2.8).

Анализ расчётных данных показывает, что с уменьшением давления азота от 0.533 до 0.11 Па происходит резкое изменение фазового состава покрытия во всём исследованном интервале температур ($100-550^\circ\text{C}$). Так, при давлении, равном 0.11 Па, в покрытии присутствует лишь фаза Cr₂N, а при давлении 0.28 Па покрытие, в зависимости от температуры подложки, состоит из CrN ($525-527^\circ\text{C}$), Cr₂N+CrN ($528-529^\circ\text{C}$), и Cr₂N ($530-550^\circ\text{C}$). Из данных табл. 2.8 видно, что при снижении давления расширяется температурный интервал существования динитрида хрома.

Данные расчёта (табл. 2.8) показывают, что скорость осаждения не влияет на фазовый состав покрытия. В исследуемом интервале температур газовая фаза содержит молекулярный азот (N₂).

В интервале рабочих температур 520–550°С относительная масса покрытия с возрастанием скорости осаждения увеличивается по линейному закону, при этом величина относительной массы CrN и Cr₂N отличается незначительно.

Таблица 2.8

Расчетный фазовый состав покрытия и газовой среды при ионно–плазменном напылении нитридов хрома

Давление азота, Па	Скорость осаждения, мкм/мин	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас. %		Газовая фаза, объем %
			CrN	Cr ₂ N	N ₂
0.533	0.2–1.0	100–550	100	–	100
0.28	0.2–1.0	525–527	100	–	100
		528	~100	5.866·10 ⁻⁵	100
		529	4.32·10 ⁻⁵	~100	100
		530	–	100	100
0.11	0.2–1.0	500–550	–	100	100

Примечание: Толщина покрытия 7.0–7.8 мкм, в том числе толщина подслоя (Cr)~0.45мкм.

В покрытии наряду с основными элементами (Cr, N) присутствуют элементы подложки Fe, Si, Co, W на расстоянии до ~7 мкм от границы раздела “подложка–покрытие” (в глубь покрытия). Концентрация элементов колеблется от 0.02 до 0.8 мас. % (по металлической составляющей). В свою очередь, в подложке (сталь Р6М5К5) обнаружено повышенное (по сравнению с содержанием хрома в стали – 4 %) содержание элементов покрытия – хрома от 6 до 4.0 мас.% и азота на глубине до 15 мкм от границы раздела “покрытие–подложка”. Это свидетельствует о наличии ионного перемешивания элементов покрытия и основы, а также протекания термодиффузионных процессов при формировании ионно–плазменного покрытия на основе двойных нитридов хрома.

Фазовый рентгеноструктурный анализ покрытия совместно с химическим анализом по азоту позволил установить, что покрытие содержит три фазы: 74 % Cr₂N, 26 % CrN и следы хрома. Наличие тонкого подслоя (толщиной 0.4 мкм) хрома, обусловленного технологическим процессом напыления, подтверждается металлографическим анализом.

Выводы по главе 2

1. Разработана модель процесса вакуумного ионно–плазменного напыления, заключающаяся в определении фазового и химического составов покрытий, а также установлении взаимосвязи между технологическими параметрами процесса КИБ (конденсация покрытий из плазменной фазы с ионной бомбардировкой) и составом покрытий.

Для расчета фазового состава покрытий, формируемых ионно–плазменным напылением, применен термодинамический метод прогнозирования, базирующийся на программном комплексе АСТРА. В основу алгоритма расчета положен универсальный термодинамический метод (метод Гиббса) определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем. Исходными данными при моделировании процесса ионно–плазменного напыления являются давление реакционного газа в камере, скорость осаждения покрытия и температура подложки.

2. В соответствии с созданной моделью проведены расчетно–экспериментальные исследования фазового и химического состава покрытий на основе нитридов титана, циркония, ванадия и хрома. Установлено, что расчетный и экспериментальный фазовые составы покрытий на основе нитридов титана и циркония при ионно–плазменном напылении имеют качественно и количественно близкие значения. Разработаны р–Т – диаграммы, позволяющие прогнозировать фазовый и химический состав покрытий с заданными свойствами.

3. Установлено, что покрытия на основе нитридов титана и циркония в зависимости от режимов ионно–плазменного процесса состоят из фаз стехиометрического и нестехиометрического состава. При этом область гомогенности нитрида титана лежит в пределах содержания азота от 29.6 до 53.7 ат.%, что соответствует химическому составу от $TiN_{0.42}$ до $TiN_{1.16}$.

Расчетом установлено существенное изменение свойств нитридов титана и циркония с уменьшением концентрации в них азота в пределах гомогенной области ($TiN_{1.0} - TiN_{0.42}$) ($ZrN_{1.0} - ZrN_{0.56}$) соответственно: последовательно снижается микротвердость, возрастает удельное электросопротивление и коэффициент Холла.

4. Установлено, что на фазовый и химический состав ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, циркония, ванадия и хрома оказывают влияние давления азота и температура. Скорость осаждения влияет только на количественное соотношение фаз. При давлении азота в вакуумной камере $P=1.06-0.04$ Па и температуре подложки $200-300^{\circ}C$ покрытие состоит из нитрида титана сверхстехиометрического состава $TiN_{1.20}$. С уменьшением давления азота изменяется фазовый и химический состав покрытий. Так, при напылении в интервалах давления азота $0.04-0.008$ Па и температур подложки $200-300^{\circ}C$ покрытие содержит фазу $TiN_{0.96}$, а при давлениях $0.008-0.004$ Па – $TiN_{0.84}$. При давлениях ниже 0.004 Па покрытие состоит из $TiN_{0.62}$, Ti_2N и $\alpha-Ti$.

Методами рентгеноструктурного анализа и Оже–спектроскопии установлено, что покрытие на основе нитрида титана, нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении азота в 1.06 Па, соответствует сверхстехиометрическому составу нитрида титана – $TiN_{1.17}$. Покрытие, нанесенное при давлении азота в 0.008 Па, соответствует нестехиометрическому составу нитрида – $TiN_{0.83}$.

5. Расчетно–экспериментальным исследованием установлено, что в пределах давлений $1.06-0.04$ Па в интервале температур $200-400^{\circ}C$ расчетный

фазовый состав покрытий на основе нитрида циркония – $ZrN_{0.90}$, а экспериментальный – $ZrN_{0.88}$. С уменьшением давления азота в вакуумной камере с 0.04 до 0.004 Па и ниже, при тех же температурах осаждения, покрытие, согласно расчету, содержит фазу $ZrN_{0.84}$, а по экспериментальным данным – $ZrN_{0.82}$.

6. Исследовано влияние давления азота, температуры подложки и скорости осаждения на фазовый состав покрытия при ионно–плазменном напылении нитрида ванадия. Анализ расчётных данных показывает, что при всех исследованных величинах давлений (0.004–1.1 Па) фазовый состав покрытия определяется в основном температурой подложки. Так, при температуре от 200–970°С покрытие состоит из моонитрида ванадия – VN; в интервале температур от 970–995°С в покрытии присутствуют две фазы – VN и V_2N , а при температуре выше 995°С покрытие содержит лишь динитрид ванадия – V_2N . Согласно данным фазового рентгеноструктурного и химического анализов, покрытие, сформированное при давлении азота 0.28 Па и температуре подложки 550°С, состоит из VN с параметром решетки, $a=0.4123$ нм. Полученное покрытие содержит 84 мас.% V и 16 мас.% азота, что соответствует нестехиометрическому составу нитрида ванадия– $VN_{0.68}$.

7. Исследован фазовый состав покрытия при ионно–плазменном напылении нитридов хрома в зависимости от давления азота (в пределах 0.11–0.533 Па), температуры подложки (100–550°С) и скорости осаждения (0.2–1.0 мкм/мин). Анализ расчётных данных показал, что с уменьшением давления азота от 0.533 до 0.11 Па происходит резкое изменение фазового состава покрытия во всём исследованном интервале температур (100 – 550°С). Так, при давлении, равном 0.11 Па, в покрытии присутствует лишь фаза Cr_2N , а при давлении 0.28 Па покрытие, в зависимости от температуры подложки, состоит из CrN (525–527°С), Cr_2N+CrN (528–529°С) и Cr_2N (530–550°С). С уменьшением давления азота расширяется температурный интервал существования динитрида хрома. Фазовый рентгеноструктурный анализ покрытия совместно

с химическим анализом по азоту позволил установить, что покрытие содержит три фазы: 74 % Cr_2N , 26 % CrN и следы хрома.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИОННО–ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

3.1. Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе карбида титана. Влияние нестехиометрии на свойства карбида титана

Карбиды переходных металлов характеризуются высокими значениями температур плавления, теплот испарения, модулей упругости, твердости и других свойств, которые значительно превосходят величины аналогичных характеристик для чистых переходных металлов. Указанные свойства имеют особое значение при использовании этих соединений в качестве износостойких защитных покрытий на инструментальных сталях. Так, весьма важным является сочетание оптимальных значений ряда свойств: твердости, коэффициента термического расширения, модуля упругости, теплопроводности и др.

Спектр свойств покрытий на основе карбидов переходных металлов значительно расширяется благодаря большим областям гомогенности карбидов в сочетании со структурными дефектами в углеродной подрешетке. Так, например, карбид титана нестехиометрического состава ($TiC_{0.60}$) характеризуется большим коэффициентом термического расширения (рис.3.1), близким к таковому у стали Р6М5К5, а карбид стехиометрического состава ($TiC_{1.0}$) имеет высокие значения модуля упругости, твердости и теплопроводности [198]. Поэтому весьма важным является изучение фазового и химического состава карбидных покрытий, формируемых ионно–плазменным методом.

Для прогнозирования используется термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтро-

пии изолированной термодинамической системы [208]. В расчете задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров – давление реакционного газа, в качестве которого принят ацетилен Р (Па) и температура подложки Т (К). Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяется

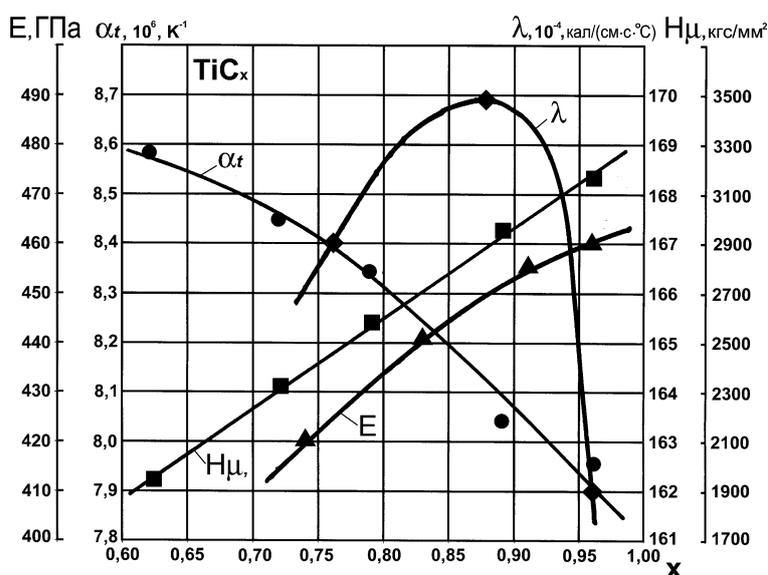


Рис. 3.1. Влияние нестехиометрии на физические свойства карбида титана.

где v – скорость осаждения покрытия, м/с (мкм/мин), γ_{MexCy} – плотность карбида, K – коэффициент, зависящий от молекулярной массы металлов [176, 234]. Для титана – $K_{\text{Ti}} = 0.8$. Для проведения расчета фазового состава покрытий использовались термодинамические свойства TiC_x , в широком интервале температур [219].

Исследовалось влияние температуры подложки, давления ацетилена и скорости осаждения на фазовый состав ионно–плазменного покрытия [175, 179]. Давление ацетилена изменялось от 0.004 до 1.06 Па, температура подложки – от 200 до 1000 °С (см. табл.3.1). Результаты расчетного фазового состава ионно–плазменных покрытий представлены в виде «р–Т» – диаграмм (рис.3.7).

Анализ полученных расчетных данных показывает (табл.3.1), что на фазовый состав покрытий оказывают влияние давление ацетилена и температу-

В зависимости от технологических параметров ионно–плазменной установки – давления реакционного газа и скорости осаждения.

Массовый поток ацетилена– C_2H_2 определялся по формуле: $q_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1.27 \cdot 10^{-3} \cdot P$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [166, 176]. Массовый поток металла равен: $q_{\text{Me}} = K \cdot v \cdot \gamma_{\text{MexCy}}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$,

ра. Скорость осаждения влияет только на количественное соотношение фаз. При давлении ацетилена в вакуумной камере $P=1.06-0.02$ Па и температуре подложки $200-400^\circ\text{C}$ покрытие состоит из $\text{TiC}_{1.0}$ и С (табл.3.1, рис.3.7). Также в покрытии присутствуют следы $\text{TiC}_{0.90}$. С уменьшением давления ацетилена до 0.004 Па и температуре подложки, равной $200-400^\circ\text{C}$, покрытие кроме $\text{TiC}_{1.0}$ содержит еще фазу $\text{TiC}_{0.70}$. Также обнаруживаются следы фаз $\text{TiC}_{0.90}$, $\text{TiC}_{0.75}$ и $\text{TiC}_{0.65}$ (стехиометрический состав соответствует Ti_8C_5). Начиная с 400°C и до 1000°C при давлениях $1.06-0.004$ Па покрытия состоят из фаз $\text{TiC}_{0.60}$, С и $\text{TiC}_{0.65}$ (следы). При давлениях 0.004 Па и менее и при температурах осаждения $200-1000^\circ\text{C}$ покрытия содержат фазу $\text{TiC}_{0.60}$ и С. Газовая фаза состоит в основном из H_2 , а также присутствуют в небольших количествах CH_4 , C_2H_2 , Н и Тi.

Сопоставление расчетного фазового состава ионно-плазменных покрытий ($p-T-x$ – диаграмма) с диаграммами состояния системы Тi–С, позволяет сделать вывод об идентичности фазовых составов в том и в другом случае, однако с уменьшением давления в камере температурный интервал образования покрытий на основе карбида титана существенно снижается по сравнению с интервалом существования указанных фаз на диаграмме состояния при стандартных условиях – давлении 0.1МПа (см. рис.3.6) [233]. Рассчитанные фазовый и химический составы покрытий на основе карбида титана сверяли с экспериментальными данными. Для экспериментального определения фазового и химического состава покрытий использовали методы рентгеноструктурного анализа и Оже-спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ (РСА) покрытий на основе ТiС, сформированных на стали Р6М5К5, проводился на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием монохроматизированного Fe-излучения и фокусировки по Брэггу-Брентано. Качественный фазовый анализ выполнен с применением разработанного в МИСиС банка данных РНАН, количественный анализ – методом Ритвельда с использованием созданного локального банка фаз.

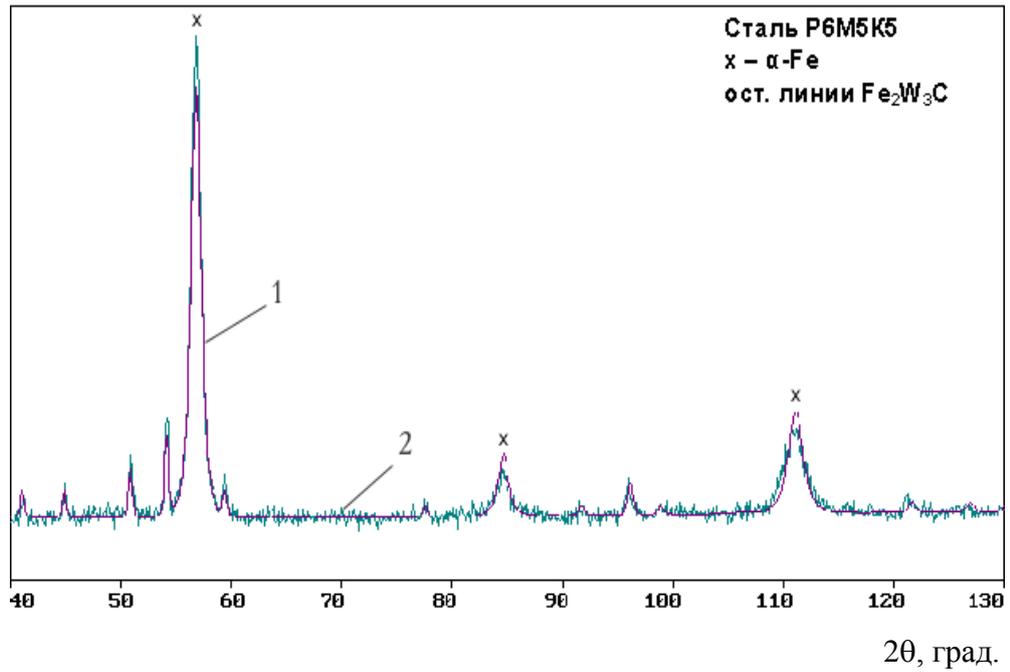


Рис.3.2. Расчетная (1) и экспериментальная (2) дифрактограммы стали без покрытия (образец 1)

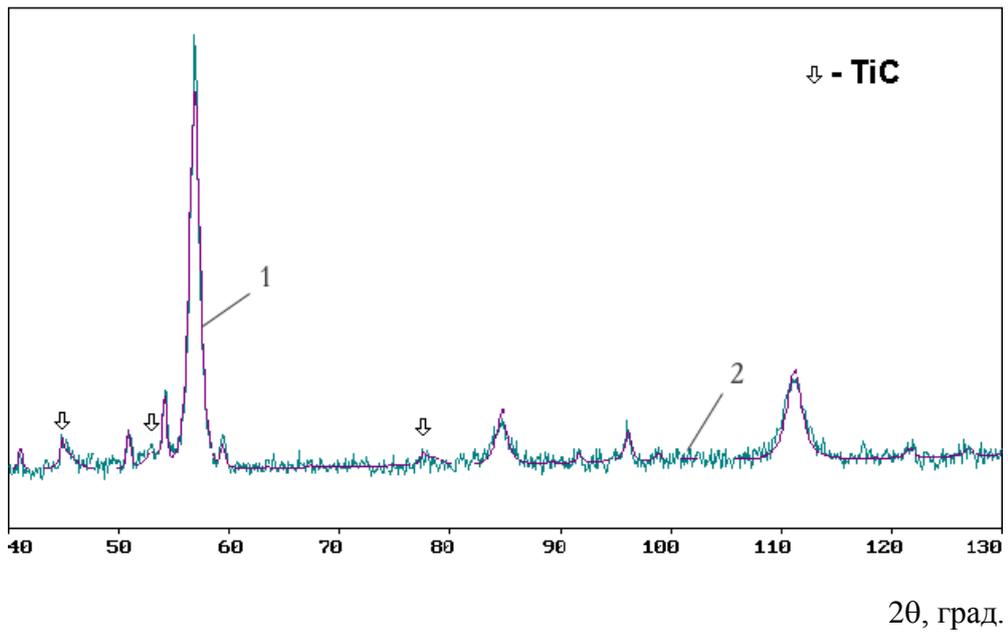


Рис.3.3. Расчетная (1) и экспериментальная (2) дифрактограммы образца 2 с покрытием

Исследование подложки – стали Р6М5К5 без покрытия. По результатам рентгеноструктурного анализа подложка содержит α -фазу (с ОЦК решеткой и периодом $a=0.2876\pm 0.0002$ нм) в количестве около 95 % и карбид Fe_3W_3C (с решеткой типа E9.3 и периодом $a=1.1036\pm 0.0005$ нм) в количестве 5%.

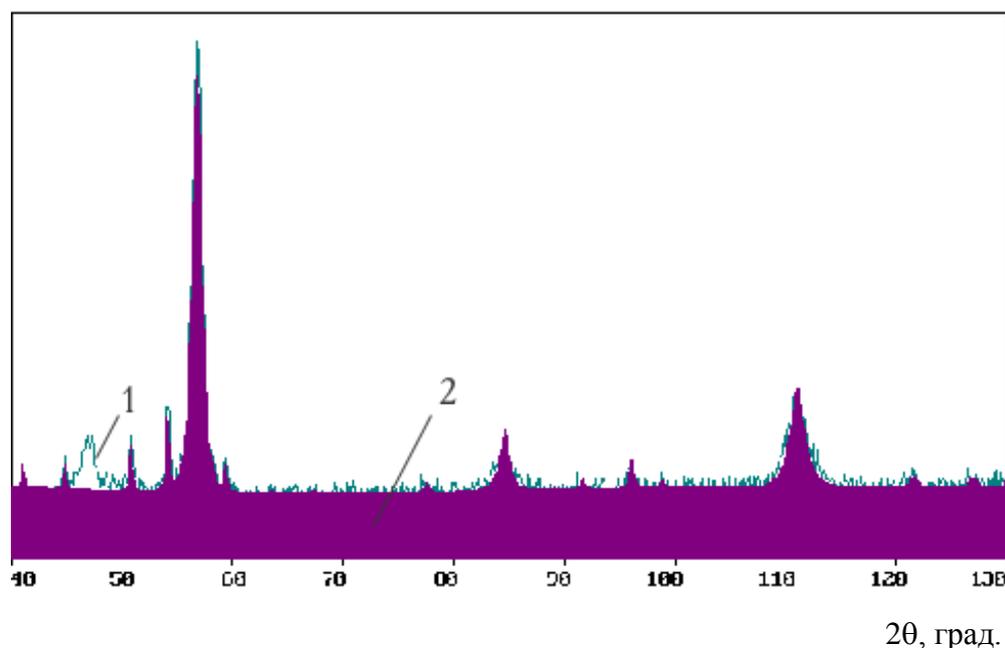


Рис.3.4. Экспериментальная (1) и расчетная (2) дифрактограммы образца 3 с покрытием

Табличные значения периода решетки для α -Fe $a=0.2867$ нм, для Fe_3W_3C $a = 1.1040$ нм. Сравнения табличных и экспериментально найденных значений периодов решетки позволяет сделать вывод, что α -фаза представляет собой твердый раствор элементов сплава в α -Fe, а карбид Fe_3W_3C имеет состав, близкий к стехиометрическому. Расчетная (1) и экспериментальная (2) дифрактограммы образца без покрытия для указанной выше смеси фаз приведены на рис.3.2. Дифрактограмма образца 2 (титановый катод, реактивный газ – ацетилен, $p=0.1$ Па). Дифрактограмма поверхности образца стали Р6М5К5 с покрытием на основе карбида титана приведена на рис.3.2(б), причем на ней стрелками указаны линии фазы TiC (с решеткой типа B1 и периодом $a = 0.4331\pm 0.0010$ нм). Все остальные линии представляют собой отраже-

ния от α -фазы и карбида $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ с периодами, практически совпадающими со значениями, характерными для подложки без покрытия. Поскольку периоды решетки фаз подложки и ширина их линий до и после нанесения покрытия практически не изменились, это означает, что слой подложки, примыкающий к покрытию, практически не искажается при его нанесении. Табличное значение периода решетки фазы TiC стехиометрического состава равно 0.4320 нм, что с учетом ошибки измерения совпадает с экспериментально измеренной величиной. Необходимо также отметить, что размер кристаллитов фазы TiC , определенный из уширения дифракционных линий, был очень малым $\langle D \rangle \leq 10$ нм. Дифрактограмма в (титановый катод, реактивный газ – ацетилен, $p=0.01\text{--}0.06$ Па.) показана на рис.3.2(в), причем заштрихованная область отражает расчетную дифрактограмму для смеси: α -фаза (95 %) + карбид $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (5 %), т.е. она соответствует отражениям от подложки. При этом из рис. 3.2(в) видно, что неизвестной остается одна широкая линия (не заштрихованная), которая является отражением от покрытия. Большая ширина этой линии позволяет считать, что покрытие имеет очень высокодисперсную микроструктуру или является аморфным. Также отметим, что максимум этой «диффузной» линии не совпадает по положению с линиями фазы TiC стехиометрического состава. Таким образом, во втором образце сформировалось покрытие другого состава, нежели в образце 1.

Исследование химического состава покрытий проводили методом спектроскопии Оже-электронов с применением электронного спектрометра ESCALAB MK-2 английской фирмы VG. На рис. 3.5 а, б представлены Оже-спектры, полученные от поверхности образцов стали Р6М5К5 с покрытиями на основе TiC_x . Эти покрытия наносили при различных условиях, которые представлены в табл.3.1 Калибрование позиции спектра на шкале энергий проводили по положению KLL линии углерода (так называемый метод внутреннего эталона), при энергии 272 эВ. [255]. По данным количественного

анализа химический состав поверхности образцов соответствует следующему:

Покрытие на основе TiC_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 1.1Па, содержит 33%TiC и 67% свободного углерода С (ат.%), что соответствует их содержанию в % масс.: 70% TiC и 30% С. Эти данные получены из предположения о формировании карбида типа TiC и по данным анализа Оже–спектров. При анализе Оже–спектров отношение атомных концентраций углерода к титану составляет $\frac{C}{Ti} = 3,05$ или $\frac{C}{TiC} = \frac{2}{1}$. Покрытие на основе TiC_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 0.004 Па, содержит 50%TiC и 50% свободного углерода С (ат.%), что соответствует их содержанию в % мас.: 83% TiC и 17% С.

Эти данные получены из предположения о формировании карбида типа TiC и по данным анализа Оже–спектров. При анализе Оже–спектров отношение атомных концентраций углерода к титану составляет

$$\frac{C}{Ti} = 2,1 \text{ или } \frac{C}{TiC} = \frac{1}{1}.$$

Из рис. 3.5 видно, что по мере увеличения давления ацетилена в покрытии возрастает интенсивность линии углерода в сравнении с линиями титана. Это означает увеличение концентрации углерода в покрытии.

На основе «р–Т» – диаграмм можно определять универсальные технологические параметры процесса ионно–плазменного формирования покрытий на основе карбидов титана и циркония – давление реакционного газа Р (Па) и температуру процесса Т (°С). В настоящее время используемые регулирующие параметры – ток разряда (I_p) и потенциал смещения (U_c) зависят от конструктивных особенностей установок, и поэтому их использование ограничивается типом установок. Задание режима процесса через «Р» и «Т» является универсальным и может использоваться в установках с широким спектром конструктивных и электрических параметров.

Таблица 3.1

**Расчетный фазовый состав покрытия и газовой среды при ионно–плазменном
напылении карбидов титана**

Давление ацетилена, Па (мм.рт.ст)	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас.%					Газовая фаза, объем %				
		TiC _{1.0}	TiC _{0.90}	TiC _{0.65}	TiC _{0.60}	C	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	H	Ti
1.06 (8·10 ⁻³)	200–392	71.3	–	–	–	28.7	99.7–100	0.3–7.3·10 ⁻⁵	–	–	–
	393–398	71.27	0.01	–	–	28.72	~100	7.1·10 ⁻⁵	–	–	–
	399	–	–	0.01	65.5	34.4	~100	6.2·10 ⁻⁵	–	–	–
	400–1000	–	–	–	65.5	34.5	~100	6.1·10 ⁻⁵ –1.8·10 ⁻⁷	6.7·10 ⁻⁷ –4·10 ⁻⁶	7.4·10 ⁻⁷ –0.1	2.1·10 ⁻⁶ –0.16
0.02 (1.3·10 ⁻⁴)	200–399	74.45	1.4·10 ⁻³	1.8·10 ⁻³	–	–	~100	6.1·10 ⁻⁴	–	–	–
	400–1000	–	–	–	93.5	6.22	~100	6·10 ⁻⁶ –1.8·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁷	1.7·10 ⁻⁶ –0.1	2.1·10 ⁻⁶ –0.16
0.004 (3·10 ⁻⁵)	200–299	89.6	–	–	–	10.4	~100	2.9·10 ⁻³	–	–	–
	300–392	89.6	0.1	–	–	10.3	100	7.1·10 ⁻⁶	–	–	–
	393–399	–	–	0.1	82.4	17.5	100	6.2·10 ⁻⁶	–	–	–
	400–899	–	–	–	82.4	17.6	100	–	–	2.3·10 ⁻⁶ –5.9·10 ⁻³	2.1·10 ⁻⁵ –2.6·10 ⁻³
	900–1000	–	–	–	82.1	17.9	98.0	–	3.9·10 ⁻⁶	0.4	1.6

Примечание. Скорость осаждения – $v = 3 \cdot 10^{-9}$ м/с (0.2 мкм/мин); при интервалах давления $0.4 \leq P \leq 1.06$ Па, массовый поток металла рассчитывается $M_{Me}^{\Pi} = 1.25 M_q^{\Pi}$ (M_q^{Π} –массовый поток газа). В составе покрытия при давлении ацетилена 0.02 (1.3·10⁻⁴) Па (мм. рт. ст.) и температуры подложки 200– 399 °С присутствуют TiC_{0.75} и TiC_{0.70} в количестве 6·10⁻⁴ и 25.5 мас.% соответственно.

Таблица 3.2

**Расчетный и экспериментальный фазовый состав покрытий
при ионно–плазменном напылении карбидов титана и циркония**

Давление газа, Па		Температура подложки, °С		Фазовый состав	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
1.06	1.10	200–398	250±25	71.3% TiC _{1.0+} 28.7% C	70% TiC _{x+} 30% C*
0.004	0.004	200–393	250±25	89.6% TiC _{1.0+} 10.4% C	83% TiC _{x+} 17% C*
		394– 1000	250±25	82.4% TiC _{0.60} +17.6% C	

* По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии углерод в покрытии TiC_{x+}+C находится в алмазоподобном состоянии.

Расчетный и экспериментальный фазовые составы покрытий на основе карбидов титана при ионно–плазменном напылении имеют качественно близкие значения. Используя разработанные «р–Т» диаграммы, можно заранее определить фазовый и химический состав покрытия, что является важным при разработке покрытий с заданными свойствами

Сопоставление расчетного фазового состава ионно–плазменных покрытий (р–Т диаграммы) с диаграммами состояния системы Ti – C, позволяет сделать вывод об идентичности фазовых составов в том и в другом случае. Однако с уменьшением давления в камере температурный интервал образования покрытий существенно снижается по сравнению с интервалом существования указанных фаз на диаграмме состояния (при стандартных условиях–давлении 0.1МПа) (см. рис. 3.6) [233].

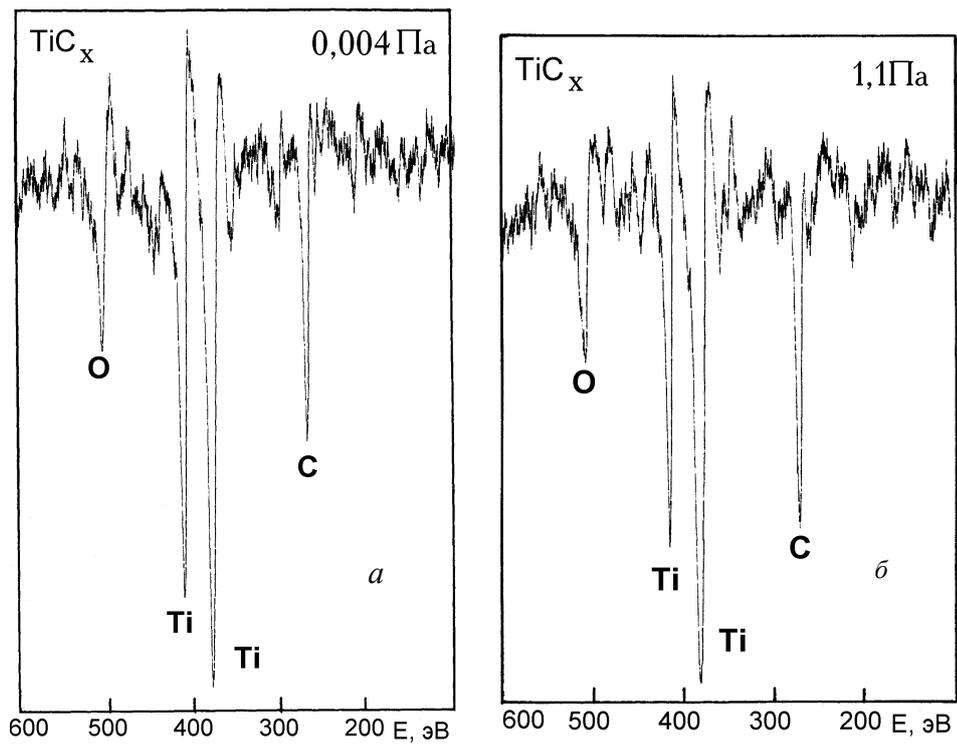


Рис.3.5. Оже - спектры от поверхности покрытия TiC_x , полученного на стали Р6М5К5 при давлении ацетиленa: *a* – 0.004Па; *б* – 1.1 Па

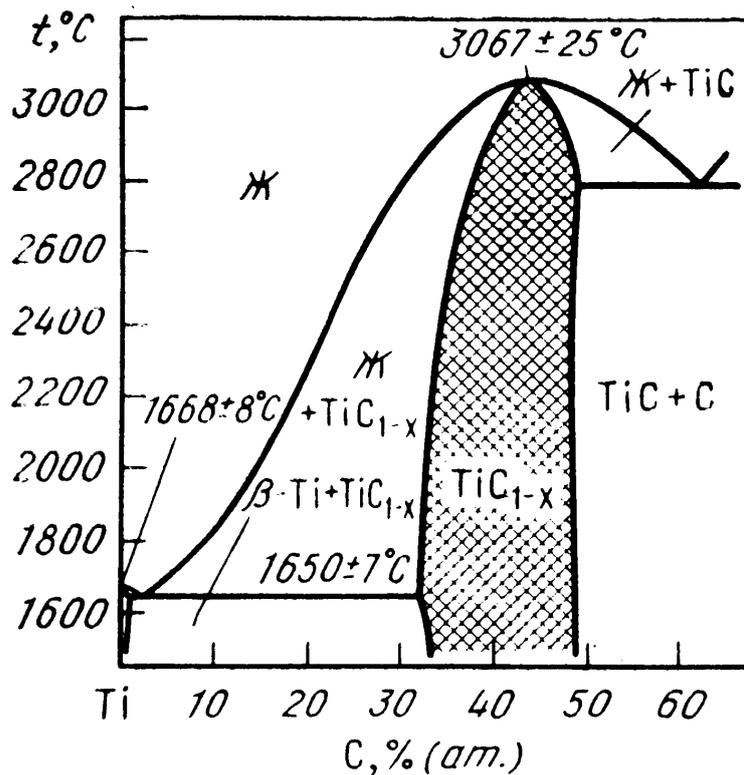


Рис.3.6. Диаграмма состояния Ti-C.

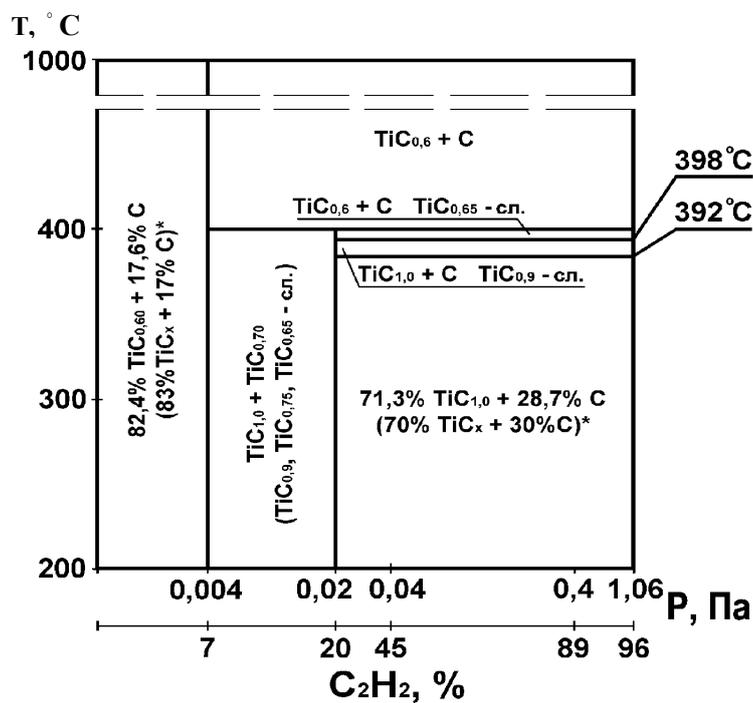


Рис. 3.7. p - T – диаграмма фазового состава ионно-плазменных покрытий на основе карбида титана.

* Экспериментальные данные.

3.2. Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе карбида циркония. Влияние нестехиометрии на свойства карбида циркония

Данный раздел посвящен исследованию фазового и химического состава покрытий на основе карбида циркония в зависимости от технологических параметров ионно–плазменного процесса.

Свойства покрытий на основе карбидов переходных металлов существенно зависит от нестехиометрии. Так, например, карбид циркония нестехиометрического состава ($ZrC_{0.78}$) характеризуется большим коэффициентом термического расширения, близким к таковому у стали Р6М5К5, а карбид стехиометрического состава ($ZrC_{1.0}$) имеет высокие значения модуля упругости, твердости и теплопроводности (рис.3.8) [198]. Поэтому весьма важным является изучение фазового и химического состава карбидных покрытий, формируемых ионно–плазменным методом.

Для прогнозирования заданного состава покрытия и режимов его формирования применен термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы [208]. В расчете задавались содержание химических элементов в рабочем теле и численные значения двух термодинамических параметров – давление реакционного газа, в качестве которого используется ацетилен P (Па), и температура подложки T (К). Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяется в зависимости от технологических параметров ионно–плазменной установки – давления реакционного газа и скорости осаждения.

Массовый поток ацетилена– C_2H_2 определялся по формуле: $q_{C_2H_2} = 1.27 \cdot 10^{-3} \cdot P$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ [176, 234]. Массовый поток металла равен: $q_{Me} = K \cdot v \cdot \gamma_{MexCy}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, где v – скорость осаждения покрытия, м/с (мкм/мин), γ_{MexCy} – плотность карбида, K – коэффициент, зависящий от моле-

кулярной массы металлов [176]. Для циркония – $K_{Zr} = 0.88$. Для проведения расчета фазового состава покрытий использовались термодинамические свойства ZrC_x в широком интервале температур [219].

Изучалось влияние температуры подложки и давления ацетилена на фазовый состав покрытия при ионно–плазменном напылении карбида циркония (рис. 3.10). Давление ацетилена изменялось в пределах от 0.004 до 0.7 Па,

температура подложки от 200 до

1000 °С. Анализ расчетных дан-

ных показывает, что в пределах

давления 0.7–0.014 Па с повы-

шением температуры от 200 до

1000 °С изменяется фазовый со-

став покрытий. Так при $t=200$ –

500 °С покрытие состоит из

$ZrC_{1.0}+C$; при $t=500$ –510 °С – из

$ZrC_{0.80}+C$ и при $t=510$ –1000 °С –

из $ZrC_{0.80}+C$, т.е. с увеличением

температуры доля углерода в

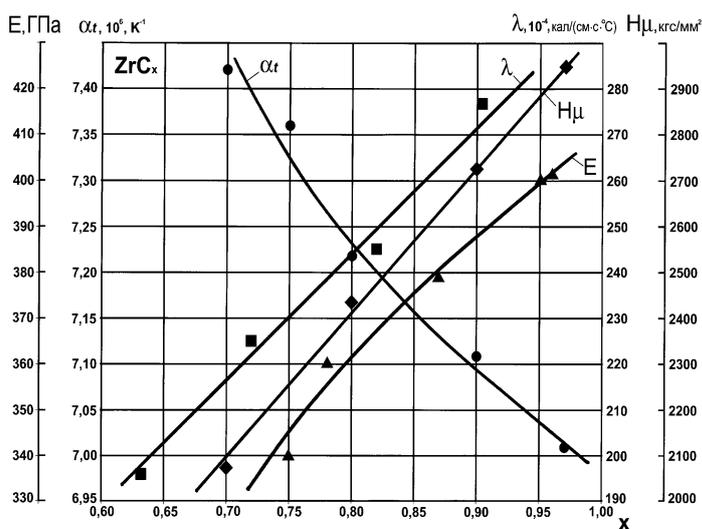


Рис. 3.8. Влияние нестехиометрии на физические свойства карбида циркония

карбидах циркония уменьшается. С уменьшением давления ацетилена в вакуумной камере с 0.014 до 0.011 Па и при температуре осаждения 200–500 °С покрытия содержат две карбидные фазы: $ZrC_{1.0}$ и $ZrC_{0.80}$, при этом углерод отсутствует. Выше 500 °С покрытие в основном (98 мас.%) состоит из фазы $ZrC_{0.80}$. В интервале температур 600–1000 °С покрытие имеет химический состав – $ZrC_{0.60}$ (96 мас.%) и С (4.0 мас.%). Уменьшение давления до 0.011 Па приводит к увеличению доли $ZrC_{0.80}$ до 3.5 раз, при этом карбид циркония – $ZrC_{1.0}$ отсутствует. Кроме фазы $ZrC_{0.80}$ в покрытии также присутствуют $ZrC_{0.70}$ (0.21 мас.%) и следы $ZrC_{0.95}$. Повышение содержания $ZrC_{0.80}$ на 12% наблюдается, начиная с температуры 400 °С и выше. Увеличение температуры подложки выше 600 °С приводит к качественному и количественному из-

менению состава покрытий: вместо фаз $ZrC_{0.80}$, $ZrC_{0.60}$ и $ZrC_{0.70}$ (следы) появляется в небольших количествах углерод (2 мас.%) и $ZrC_{0.60}$ (98 мас.%). При давлениях 0.004 Па и менее ($t=200-1000^\circ C$) покрытие содержит только одну фазу $ZrC_{0.60}$. Газовый состав состоит в основном из H_2 , а также в небольших количествах присутствуют CH_4 , H , C_2H_2 . При давлениях менее 0.004 Па также обнаруживается Zr_2 , ZrH и Zr , однако при этом CH_4 и C_2H_2 отсутствуют.

Сопоставление расчетного фазового состава ионно-плазменных покрытий (р-Т-х диаграммы) с диаграммами состояния системы (Zr-C) (рис. 3.9, 3.10) позволяет сделать вывод об идентичности фазовых составов в том и в другом случаях. Однако с уменьшением давления в камере температурный интервал образования покрытий существенно снижается по сравнению с интервалом существования указанных фаз на диаграмме состояния (при стандартных условиях-давлении 0.1 МПа) (см. рис. 3.9) [233].

Рассчитанные фазовый и химический составы покрытий сверяли с экспериментальными данными. Для экспериментального определения фазового и химического состава покрытий использовали метод Оже-спектроскопии.

Покрытие на основе ZrC_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена в 0.7 Па, содержит 33% ZrC и 67% свободного углерода С (ат.%), что соответствует их содержанию в мас. %: 70.7% ZrC и 29.3%С (табл. 3.3). Эти данные получены из предположения о формировании карбида типа ZrC и по данным анализа Оже-спектров.

Для покрытия на основе ZrC_x , нанесенного на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена в 0.007-0.008 Па, отношение концентрации углерода к концентрации циркония составляет 0.78. Это означает, что при данных условиях нанесения покрытия образуется карбид циркония нестехиометрического состава- $ZrC_{0.78}$ (табл. 3.3). На основе «р-Т» диаграммы можно определять универсальные технологические параметры процесса ионно-плазменного формирования покрытий на основе карбидов циркония - давление реакционного газа Р (Па) и температуру процесса Т ($^\circ C$).

В настоящее время используемые регулирующие параметры – ток разряда (I_p) и потенциал смещения (U_c) зависят от конструктивных особенностей установок, поэтому их использование ограничивается типом установок. Задание же режима процесса через «Р» и «Т» является универсальным и может использоваться в установках с широким спектром конструктивных и электрических параметров.

Таблица 3.3

**Расчетный и экспериментальный фазовый состав покрытий
при ионно–плазменном напылении карбида циркония**

Давление газа, Па		Температура подложки, °С		Фазовый состав	
расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
0.7–0.4	0.7	200–500	250±25	76.0%ZrC _{1.0} + 24.0%С	70.7%ZrC _x + 29.3%С
0.011– 0.004	0.007–0.008	200–400	250±25	ZrC _{0.80}	ZrC _{0.78}

Расчетный и экспериментальный фазовые составы покрытий на основе карбидов циркония при ионно–плазменном напылении имеют достаточно близкие значения. Используя разработанные «р–Т» диаграммы, можно заранее прогнозировать условия формирования покрытий заданного фазового и химического состава, обеспечивающего необходимые эксплуатационные свойства инструмента.

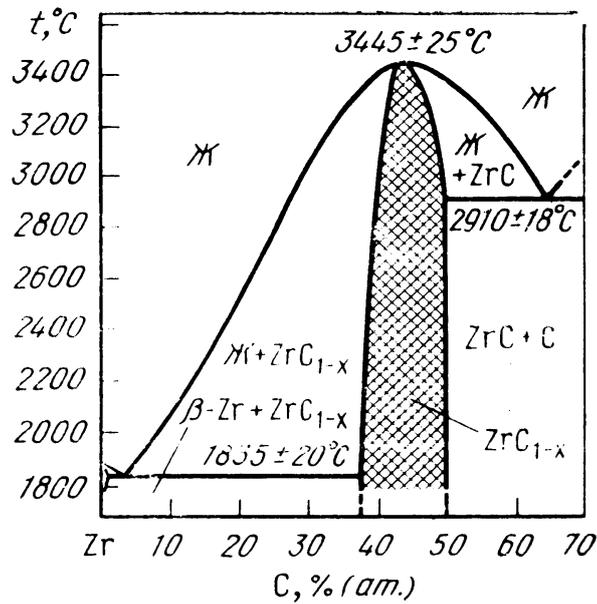


Рис. 3.9. Диаграммы состояния Zr-C.

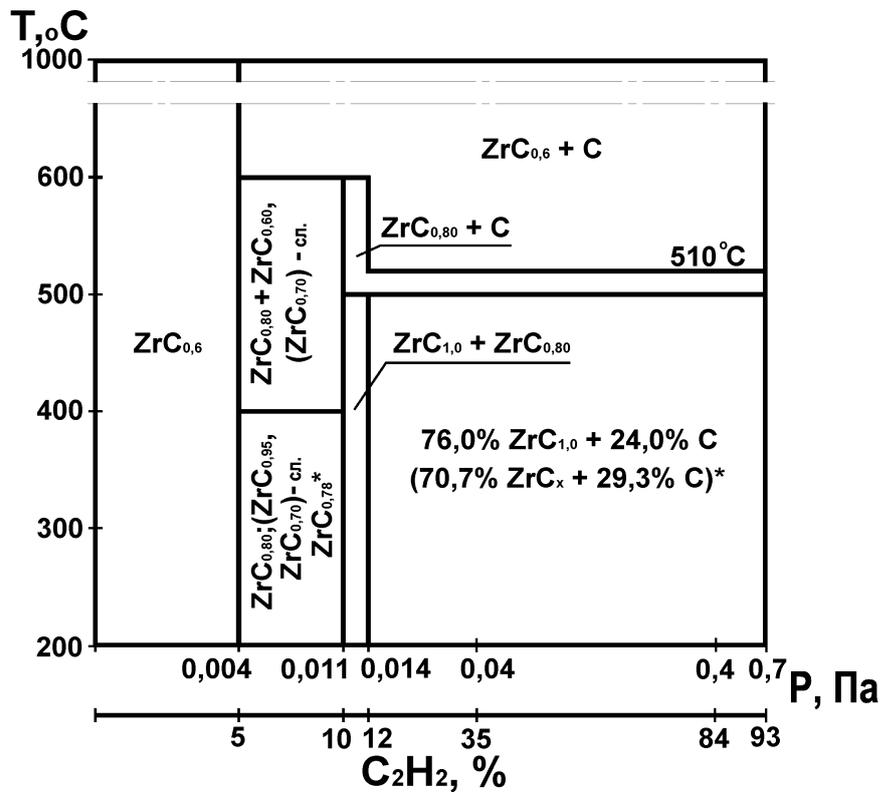


Рис. 3.10. p - T – диаграмма фазового состава ионно-плазменных покрытий на основе карбида циркония. * Экспериментальные данные.

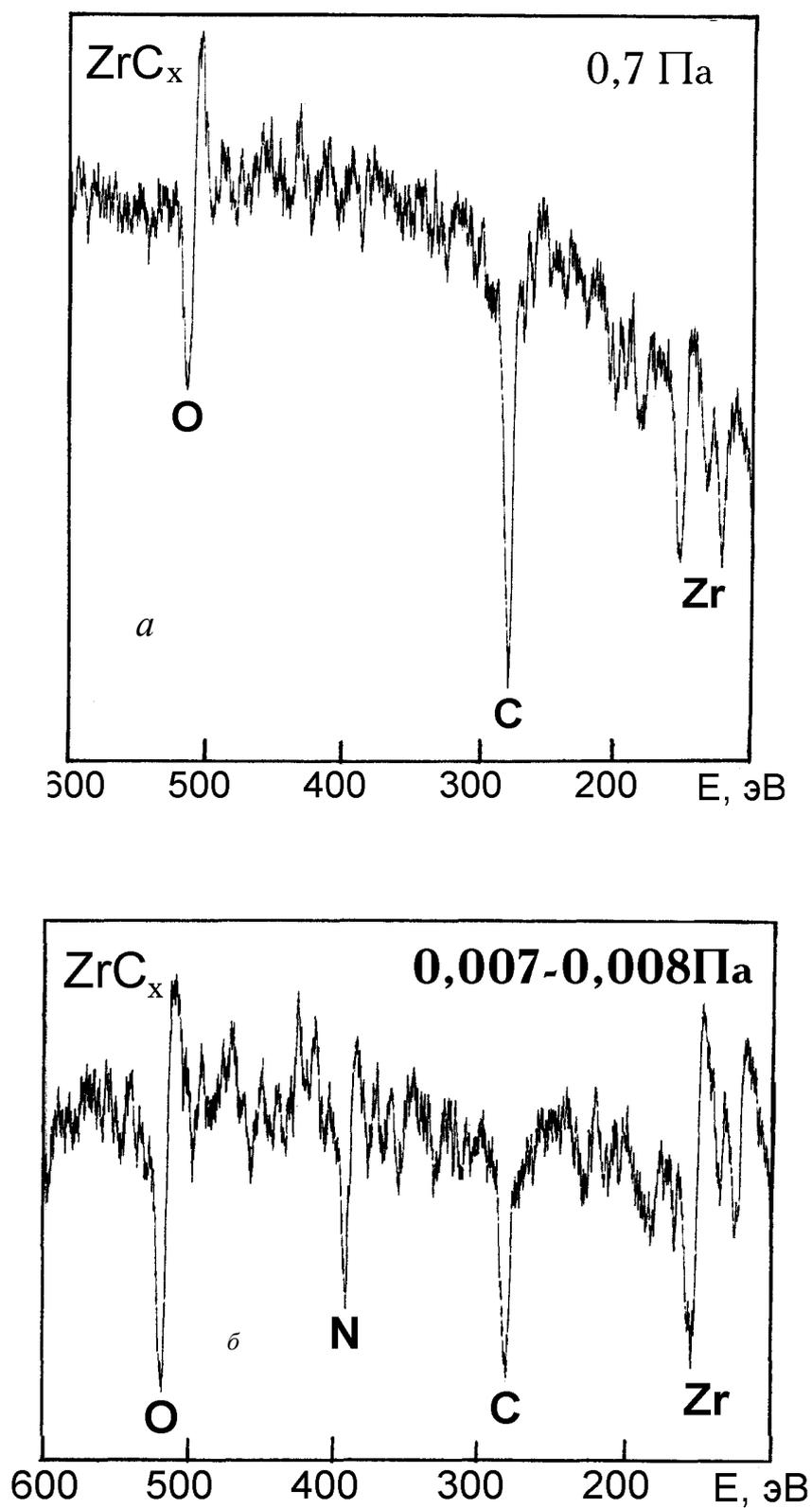


Рис. 3.11. Оже-спектры от поверхности покрытия ZrC_x , полученного на стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 0.7Па (а) и 0.007-0.008 Па (б).

Выводы по главе 3

1. Исследованы структура, фазовый и химический состав покрытий на основе карбидов титана и циркония, а также влияние нестехиометрии на их свойства. Установлено, что спектр свойств карбидов переходных металлов значительно расширяется благодаря большим областям их гомогенности. Так, карбиды титана и циркония нестехиометрического состава ($\text{TiC}_{0.60}$ и $\text{ZrC}_{0.78}$) характеризуются большим коэффициентом термического расширения, близким к таковому у инструментальной стали Р6М5К5, а карбиды тех же металлов стехиометрического состава ($\text{TiC}_{1.0}$, $\text{ZrC}_{1.0}$) имеют высокие значения модуля упругости, твердости и теплопроводности.

2. Разработаны принципы термодинамического прогнозирования и регулирования фазового и химического состава ионно–плазменных карбидных покрытий (в том числе и нестехиометрического состава). На основе расчета фазового состава ионно–плазменных покрытий разработаны «р–Т» – диаграммы (давление – температура – фазовый и химический состав продуктов реакции). Расчетом показано, что на фазовый состав покрытий оказывают влияние давление ацетилена и температура. При давлении ацетилена в вакуумной камере $P=1.06\text{--}0.02$ Па и температуре подложки $200\text{--}500^\circ\text{C}$ покрытия на основе карбидов титана и циркония состоят из ($\text{TiC}_{1.0} + \text{C}$) и ($\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$) соответственно. С уменьшением давления ацетилена до 0.004 Па (при той же температуре подложки) покрытие на основе карбида титана содержит кроме $\text{TiC}_{1.0}$ также фазу $\text{TiC}_{0.70}$ и следы фаз $\text{TiC}_{0.90}$, $\text{TiC}_{0.75}$ и $\text{TiC}_{0.65}$. Покрытие на основе карбида циркония содержит 78 мас.% $\text{ZrC}_{1.0}$ и 22 мас.% $\text{ZrC}_{0.80}$, а также следы $\text{ZrC}_{0.95}$ и $\text{ZrC}_{0.70}$.

3. Рентгеноструктурным анализом установлено, покрытие на основе карбида титана, сформированное на стали Р6М5К5, содержит фазу TiC (с решеткой типа В1 и периодом $a = 0.4331 \pm 0.0010$ нм). При этом, размер кристаллитов фазы TiC , определенный из уширения дифракционных линий,

очень мал – $D \leq 10$ нм. Большая ширина не идентифицированной линии позволяет считать, что покрытие имеет очень высокодисперсную микроструктуру или является аморфным. Максимум этой «диффузной» линии не совпадает по положению с линиями фазы TiC стехиометрического состава.

Методом спектроскопии Оже–электронов установлено, что покрытие на основе TiC_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 1.1Па, содержит 70 мас. % TiC и 30 мас. % С, а сформированное при давлении ацетилена 0.004 Па, содержит 83 мас. % TiC и 17 мас. % С.

Экспериментально установлено, что покрытие на основе ZrC_x , нанесенное при давлении ацетилена 0.7 Па, содержит в мас. %: 70.7% ZrC и 29.3%С, а при давлении ацетилена в 0.007–0.008 Па состоит только из нестехиометрического карбида $ZrC_{0.78}$.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА, ВАНАДИЯ И ХРОМА. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

4.1. Исследование влияния легирования на фазовый и химический состав многокомпонентных покрытий на основе нитридов титана и хрома

Покрытия на основе нитрида титана, широко применяемые на практике для режущих и технологических инструментов не всегда удовлетворяют предъявленным требованиям. Поэтому вопрос о повышении стойкости покрытия можно решать как за счет регулирования стехиометрией нитрида (по неметаллической составляющей), так и выбором оптимального легирующего элемента по металлической составляющей. В последнем случае решением этой задачи является разработка многокомпонентных покрытий, в частности легирования нитрида титана хромом. Выбор хрома как легирующего элемента обусловлен специфическими свойствами его нитрида.

При поглощении хромом азота твердость его резко возрастает (микротвердость нитрида хрома $\text{CrN} - 1083 \pm 93$ кгс/мм², $\text{Cr}_2\text{N} - 1571$ кгс/мм²), однако температура плавления при этом понижается [153]. В то же время нитрид хрома CrN – весьма стойкий в химическом отношении соединение. Он сохраняет коррозионную стойкость в воде, как на холоде, так и при нагревании, не растворяется в щелочах, не восстанавливается водородом и с большим трудом взаимодействует с кислотами (в том числе с царской водкой). Нитрид CrN более устойчив против действия кислот, чем нитрид Cr_2N .

При легировании нитрида титана хромом прежде всего необходимо исследовать влияние хрома на фазовый состав и свойства как титана, так и его

нитрида. При этом существенное значение имеет предельная растворимость хрома в титане, а также структура, состав и свойства возникающих фаз. Свойства покрытий зависят от концентрации компонентов в сплаве. Поэтому важным является выбор количественных соотношений компонентов покры-

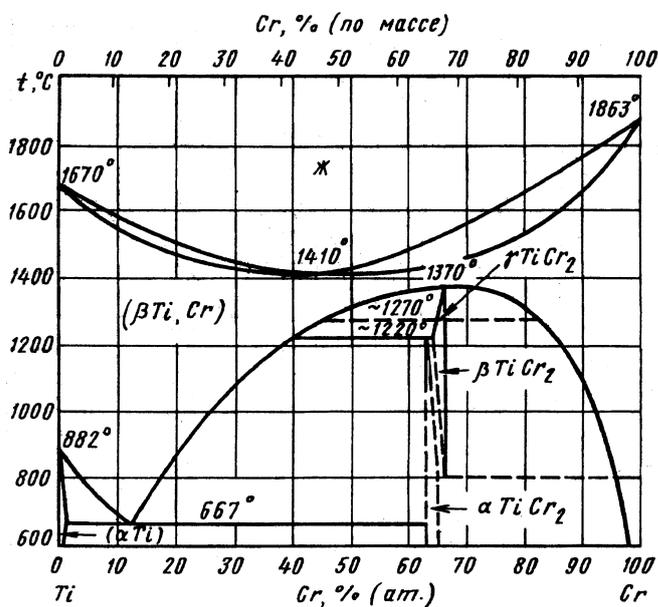
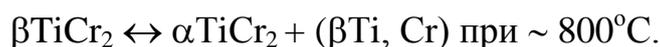


Рис. 4.1. Диаграмма состояния Ti-Cr

тия. На рис. 4.1 представлена диаграмма состояния «титан – хром». Диаграмма состояния Ti-Cr проанализирована на основании результатов исследований, представленных в [65]. В жидком состоянии Cr и Ti неограниченно растворимы друг в друге. При понижении температуры сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (β Ti, Cr). На кривых солидуса и ликвидуса существует минимум при температуре 1410°C и содержании 44 % (ат.) Cr. Основные превращения имеют место в твердом состоянии. Вблизи состава TiCr_2 образуются промежуточные фазы со структурой фаз Лавеса. Высокотемпературная модификация γTiCr_2 образуется конгруэнтно из (β Ti, Cr) при 1370°C . При температурах ниже $1270 - 1275^\circ\text{C}$ эта модификация переходит в среднетемпературную модификацию βTiCr_2 . Интервал гомогенности фазы βTiCr_2 составляет 64–66% (ат.) Cr при температуре 1220°C . Низкотемпературная модификация αTiCr_2 образуется по перитектоидной реакции из βTiCr_2 и (β Ti, Cr) при температуре 1220°C и имеет интервал гомогенности в пределах 63–65% (ат.) Cr. В системе протекают две эвтектоидные реакции распада твердого раствора (β Ti, Cr) и соединения βTiCr_2 :



На рис. 4.1 представлена диаграмма состояния «титан – хром». Диаграмма состояния Ti-Cr проанализирована на основании результатов исследований, представленных в [65]. В жидком состоянии Cr и Ti неограниченно растворимы друг в друге. При понижении температуры сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых рас-



Эвтектоид (αTi) + αTiCr_2 содержит 7.3 % (ат.) Cr и образуется при 737°C.

В системе протекает еще одна эвтектоидная реакция при 390°C:



Кроме того, есть предположение о существовании области не смешиваемости в твердом состоянии, при этом максимальная температура расслаивания составила 708°C.

Растворимость Cr в (αTi) в зависимости от температуры приведена ниже:

Температура, °C.	670	650	500	450
Растворимость Cr, % (ат.).....	0.42–0.56	0.4–0.6	0.3–0.5	0.2–0.5

По расчетным данным, растворимость Cr в (αTi) при температуре 737°C составляет 0.23 % (ат.). Результаты измерения электросопротивления указывают на ретроградный характер кривой растворимости Cr в (αTi): при 720°C растворимость составляет 0.336 % (ат.), а при 675°C – 0.304 % (ат.). Растворимость Ti в (Cr) составляет – 15.5; 8 и 4 % (ат.) при 1300, 1200 и 1000°C соответственно.

При закалке в богатых титаном сплавах образуются метастабильные фазы: мартенсит (α') с плотноупакованной гексагональной структурой (в сплавах с 3.7– 9.7 % ат. Cr) и ω -фаза (в сплавах с 3–10 % ат. Cr). При этом ω -фаза сохраняется в структуре сплавов и после низкотемпературного старения при 300°C. ω -фаза имеет гексагональную структуру (пр.гр. $p3m1$), $a = 0.4616$ нм, $c = 0.2827$ нм. Параметры решетки фазы (α') в зависимости от содержания Cr приведены ниже:

Cr, % (ат.)..	0.5	1.1	3.0	4.8	5.1
a , нм.....	0.2943	0.2942	0.2939	0.2936	0.293
c , нм.....	0.4673	0.4662	0.4628	0.4596	0.465

Ввиду сравнительно малой плотности хрома ($\gamma=7.14$ г/см³), легирование им титана не вызывает значительного повышения плотности титановых

сплавов, как при легировании его такими тяжелыми металлами, как ниобий, молибден и вольфрам.

Механические свойства в зависимости от состава всей системы приве-

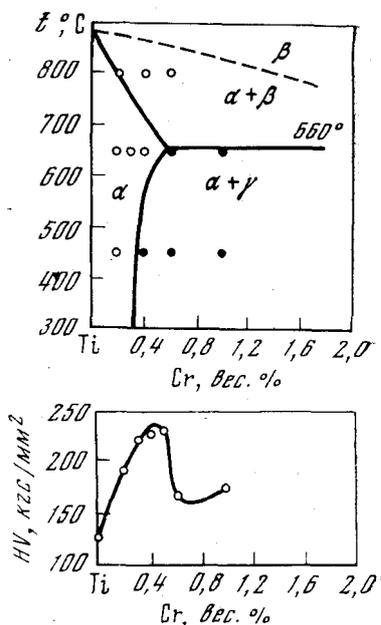


Рис. 4.2. Диаграмма состояния и зависимость твердости от состава сплавов системы Ti-Cr после закалки с 650 °С.

дены в [116]. На кривых «состав-твердость» (рис.4.2) выявляется максимум, расположенный на границе предельной растворимости хрома в α -Ti. Это, очевидно, связано с дисперсионным упрочнением α -раствора за счет выделения фазы на основе $TiCr_2$. Сведения по изменению твердости от состава всей системы Ti - Cr приведены на рис. 4.3. На диаграмме выявлены два максимума: один пологий максимум твердости в области 8-10% Cr (у литых сплавов более значительный, чем у отожженных) объясняется сохранением метастабильной ω -фазы в этой области, а максимальная твердость сплавов в области 60% Cr обусловлена влиянием высокотвердой γ -фазы на основе металлida $TiCr_2$. Отсутствие

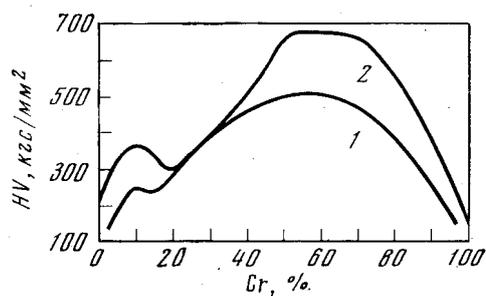
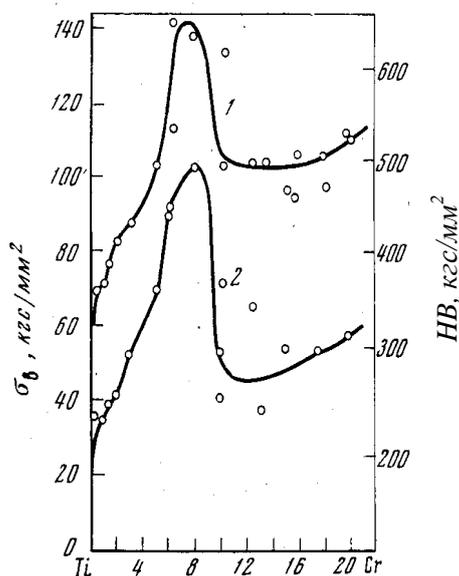


Рис. 4.3. Диаграмма состав-твердость сплавов системы Ti-Cr в отожженном (1) и в литом (2) состояниях.

сингулярной точки минимума на составе $TiCr_2$ можно объяснить малой изученностью влияния двух его модификаций на твердость.

Сплавы в кованом и закаленном состояниях, достигая (при 9-12% Cr) максимальных значений прочности, становятся хрупкими, их удлинение при разрыве равно 6%. Однако сплавы тех же составов в отожженном состоянии при тех же примерно прочностных характеристиках сохраняют удлинение

при разрыве в пределах 12–17%. Охрупчивание кованных закаленных сплавов объясняется образованием метастабильных фаз, которые исчезают при отжиге, превращаясь в равновесные фазы. В [117, 118] изучены твердость, предел



Содержание, вес. %

Рис. 4.4. Предел прочности (1) и твердость (2) сплавов системы Ti - Cr в кованом состоянии.

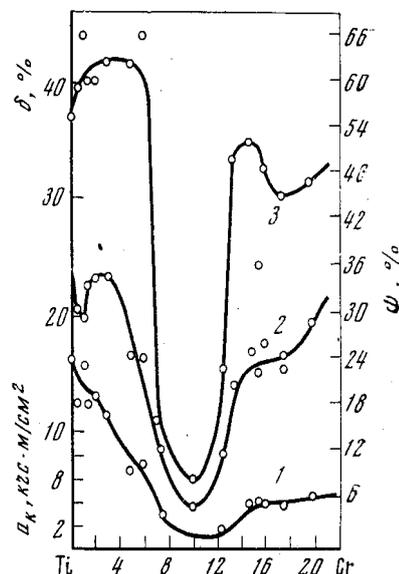


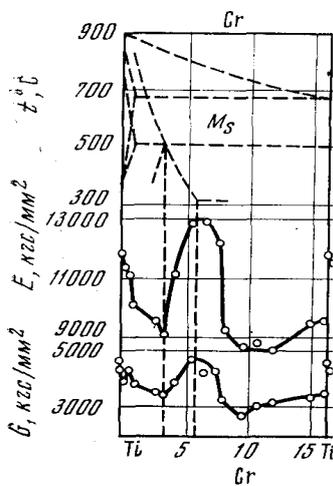
Рис. 4.5. Ударная вязкость (1), относительное удлинение (2) и поперечное сужение (3) сплавов системы Ti - Cr в кованом состоянии.

прочности, относительное удлинение, поперечное сужение и ударная вязкость сплавов системы Ti–Cr с содержанием от 0 до 20% Cr. Свойства исследовали на образцах послековки при температурах 950°C (до 3% Cr) и при 1150–1200 °C (5–20% Cr). На рис. 4.4 приведены кривые изменения твердости и предела прочности сплавов системы Ti–Cr, а на рис. 4.5 – характеристики пластичности.

Относительное удлинение (δ) и поперечное сужение (ψ) сплавов с содержанием 8–10% Cr снижаются до 4 и 8% (соответственно) и при дальнейшем повышении содержания хрома значительно возрастают: при ~ 20% Cr $\delta = 20\%$ и $\psi = 48\%$. Ударная вязкость постепенно снижается и при содержании от 0 до 10–12% Cr становится равной 1.0–1.5 $\text{kgf}\cdot\text{m/cm}^2$. Пластические свойства при содержании выше 10–12% Cr возрастают: a_k до 3–4 $\text{kgf}\cdot\text{m/cm}^2$, δ

до 18–20%, и ψ до 30–34%. Эти сравнительно высокие значения пластичности сплавов с 18–20% Cr при предельной прочности 100–110 кгс/мм² и сравнительно малой плотности ($\gamma = 5 \text{ г/см}^3$) представляют интерес для их практического использования.

Свойства упругих констант сплавов системы Ti–Cr, представлены на рис. 4.6. Установлено, что модули упругости (E) и сдвига (G) при добавлении до 2–3% Cr снижаются. Это связано с пересыщенным состоянием (после заковки) β -раствора и его мартенситным превращением. В следующей области сплавов, содержащих от 3 до 8% Cr, упругие свойства и твердость резко возрастают, что связано с образованием при закалке хрупкой ω -фазы. Минимальные значения модулей упругости в сочетании с максимальным значением коэффициента Пуассона, превышающего даже теоретически допустимый предел (>0.5), отвечают метастабильному состоянию закаленного β -раствора. О метастабильности этой структуры свидетельствует работа [238], в которой



Содержание, вес. %

Рис. 4.6. Упругие свойства сплавов систем Ti–Cr в закаленном состоянии.

отмечено, что у закаленного с 1000°С сплава с 10.7% Cr при нагреве до 190°С значительно возрастает модуль упругости. Длительная прочность титановых сплавов (с 10 и 20% Cr) и чистого титана приведены в табл.4.1 Испытания проведены при температурах 566, 620 и 677°С и разных напряжениях.

Как можно судить по этим данным, сплав с 10 и 20% Cr, с плотностью 4.7–4.9 г/см³ при температурах 620 и 677°С по жаропрочности во много раз превосходит чистый титан. При этом сплав разрушается с большим остаточным удлинением, что свидетельствует о его пластичности. Высокая жаропрочность сплавов при температурах вблизи эвтектоидной температуры объясняется, по-видимому, влиянием возрастающего в структуре содержания высокопрочной γ -фазы на

основе $TiCr_2$ Сплавы титана с 10 и 20% Cr могут иметь практическое значение, составляя основу в жаропрочных титановых сплавах.

Таблица 4.1

**Длительная прочность чистого титана и сплавов
титана с 10 и 20 % Cr**

Температура, °C	Напряжение, кгс/мм ²	Время до разрушения, час	Удлинение при разрыве, %
Чистый титан ($\gamma = 4.5 \text{ г/см}^3$)			
566	5.6	16	52
620	5.6	7	47
677	9.10	1	48
Сплав с 10% Cr ($\gamma = 4.68 \text{ г/см}^3$)			
620	7	791	22
677	9.1	1	74
Сплав с 20% Cr ($\gamma = 4.92 \text{ г/см}^3$)			
620	8	418	54
677	9.1	25	64

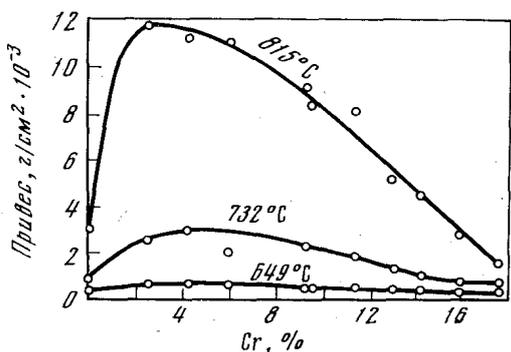


Рис. 4.7. Жаростойкость сплавов системы Ti-Cr с содержанием до 18% Cr.

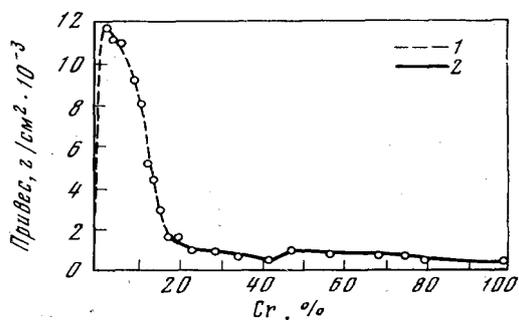


Рис. 4.8. Скорость окисления сплавов системы Ti-Cr с содержанием: 0 – 100% Cr при 815°C 1 – кованные сплавы; 2 – литые сплавы.

Жаростойкость сплавов системы Ti-Cr, в которой исследовано окисление на воздухе сплавов с содержанием от 0 до 17% Cr при 649, 732 и 815°C в течение 6 ч, приведены на рис. 4.7. При 649 и 732°C хром меньше влияет на окисляемость титана, но

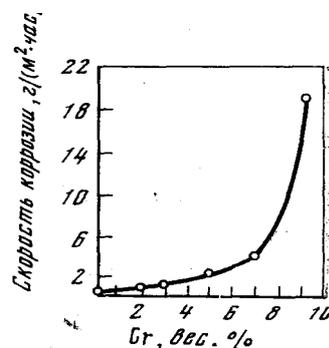


Рис. 4.9. Скорость коррозии сплавов системы Ti-Cr, содержащих до 10% Cr, в 40% растворе H_2SO_4 .

при 815°C это влияние резко возрастает. Интересные данные по окисляемости сплавов при 815°C представлены на рис. 4.8.

Жаростойкость изучали на кованных сплавах, содержащих до 20% Cr, что свидетельствует об их технологичности, и на литых сплавах, содержащих от 20 до 100% Cr. Привес сплавов с малым содержанием хрома при окислении в этих условиях резко возрастает, достигая максимального значения: в области 2–5% Cr, и затем постепенно понижается с увеличением содержания до ~ 20% Cr. У сплавов, содержащих 20–100% Cr, привес примерно одинаковый, он значительно меньше, чем у чистого титана. По мнению авторов работы [69], жаростойкость высокохромистых сплавов титана во много раз ниже жаростойкости аустенитных сталей типа X18H10T, и поэтому они не могут быть рекомендованы как жаростойкие материалы. Поверхностная окисная пленка состоит из двух слоев – внешнего, легко осыпающегося, сине-фиолетового цвета с черным оттенком, представляющего собой оксиды и нитриды титана, и второго – внутреннего, зеленовато-коричневого цвета, плотно связанного с основой металла, состоящего в основном из оксидов хрома. Имеются сведения [116] об устойчивости сплава с 11% Cr в 65% растворе кипящей азотной кислоты и в растворах кипящей соляной кислоты, но о его низкой коррозионной стойкости в растворах серной кислоты. Показано, что в 40% растворе H₂SO₄ хром снижает коррозионную стойкость титана. Как видно на рис. 4.9, скорость коррозии по мере увеличения содержания хрома (до 10%) значительно возрастает.

На рис. 4.10 и 4.11 представлены диаграммы состояния Ti–Cr–N и V–Cr–N. Нитриды титана и хрома, а также ванадия и хрома дают непрерывный ряд твердых растворов. В [5, 58, 70, 71, 251] были изучены тройные системы Ti–Cr–N и V–Cr–N. В [5] установлено, что сплавы в системах TiN–CrN и VN–CrN являются твердыми растворами замещения. Концентрация носителей тока в нитриде титана равна $5.2 \cdot 10^{22}$, в нитриде хрома $-1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в то время как в нитриде ванадия концентрация носителей тока больше чем 10^{23} см^{-3} .

В твердых растворах со стороны нитридов титана и ванадия в системах

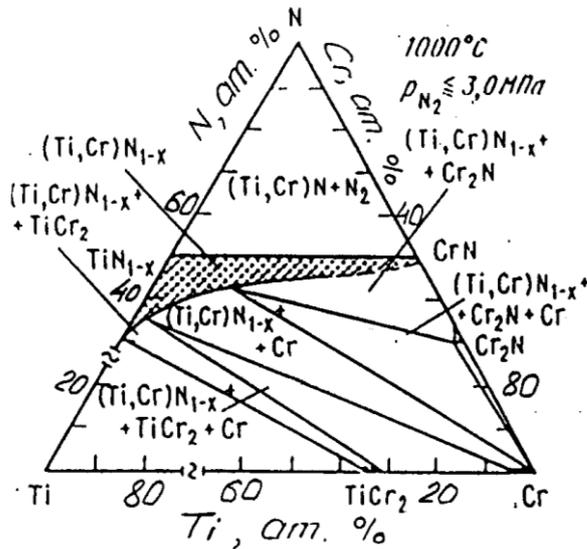


Рис. 4.10. Диаграмма состояния Ti-Cr-N.

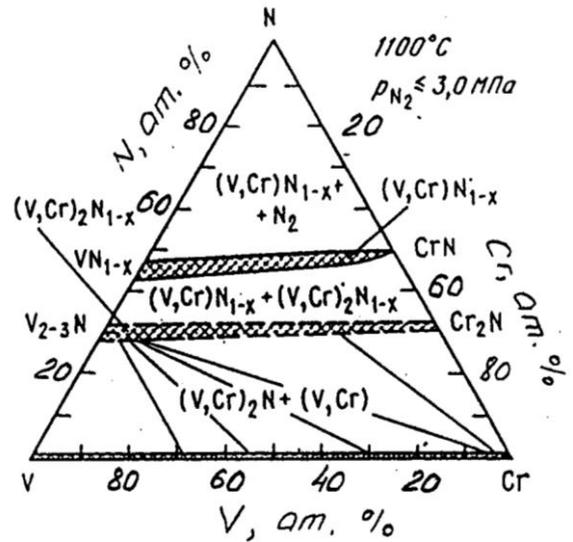


Рис. 4.11. Диаграмма состояния V-Cr-N.

TiN–CrN и VN–CrN концентрация носителей тока одного порядка, тогда как со стороны нитрида хрома в системе TiN–CrN концентрация носителей на порядок больше, чем в системе VN–CrN. Таким образом, можно сделать вывод, что металлическая составляющая связи в твердых растворах TiN–CrN больше, чем в VN–CrN [5]. С повышением содержания CrN в твердых растворах систем TiN–CrN и VN–CrN параметр кристаллической решетки уменьшается для системы TiN–CrN, но остается почти постоянным для системы VN–CrN.

В системе титан–хром–азот наблюдали следующие фазы: (Ti,Cr)N, Cr₂N; TiCr₂; β(Ti, Cr) и (Cr, Ti) [251].

Параметры кристаллической решетки (Ti,Cr)N и (Cr,Ti) в зависимости от содержания титана, хрома и азота изменяется от 4.213 до 4.232 Å и от 2.926 до 2.882 Å. Периоды решетки Cr₂N: $a=4.775$, $c=4.447$ [251].

Как уже отмечалось выше, в системе V–Cr–N установлено существование непрерывного ряда твердых растворов VN–CrN до температуры ниже комнатной. Вместе тем эта система заслуживает большего внимания, так как

введение ванадия в азотосодержащие сплавы хрома приводит к заметному повышению их прочности [58].

В системе V–Cr–N образуются твердые растворы на базе мононитридов ванадия и хрома – (V,Cr)N и на базе динитридов ванадия и хрома – (V,Cr)₂N (рис.4.11). Область гомогенности твердого раствора на базе V₂N и Cr₂N (при температуре 1073К) установлена; состав нижней границы (V,Cr)N_{0.42}, а состав верхней границы (V,Cr)N_{0.5} [58].

Изучалось влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый состав многокомпонентного покрытия на основе нитридов титана и хрома [95]. Давление азота изменялось от 0.04 до 0.28 Па; температура подложки – от 200 до 700°С и скорость осаждения – от 0.2 до 1.0 мкм. Необходимо отметить, что все исследованные скорости осаждения для титана и хрома принимались равными.

Расчет показал, что в интервале температур 200–500°С при всех исследованных давлениях (0.04–0.28 Па) и скоростях осаждения (0.2–1.0 мкм/мин) покрытие состоит только из твердого раствора (Ti,Cr)N_x–100%. При температуре 600°С наряду с (Ti,Cr)N_x появляется фаза Cr₂N; однако ее количество в основном зависит от давления: так, при высоком давлении (0.28 Па) и скоростях осаждения от 0.2 до 1.0 мкм/мин количество Cr₂N не превышает одного процента. Уменьшение давления до 0.11 Па и 0.04 Па приводит к значительному повышению содержания Cr₂N в покрытии (~17 и 27 мас. % составляет соответственно (см. табл.4.2)). Обращает на себя внимание то, что в данном случае фазовый состав покрытия очень мало зависит от скорости его осаждения (например, содержание хрома при давлении азота 0.28 Па колеблется в пределах ~34–35 мас.%, при изменении скорости осаждения от 0.2 до 1.0 мкм/мин). Снижение давления от 0.28 до 0.04 Па при температуре подложки 700°С приводит к увеличению содержания хрома в слое от 34 до 43 мас.% (т. е. на 20%). Следовательно, скорость осаждения и давление азота оказывают влияние лишь на количественное соотношение фаз в покрытии на основе

нитридов хрома и титана, в то же время качественный состав покрытия регламентируется температурой подложки.

Таблица 4.2

Расчетный фазовый состав покрытия при ионно-плазменном напылении нитридов хрома и титана

Давление азота, Па	Скорость осаждения, мкм/мин	Температура подложки, °С	Состав покрытия (твердая фаза), мас. %		
			$(Ti_xCr_{1-x})N_y$	Cr_2N	Cr
0.28	0.2	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} \sim 100$	$1.76 \cdot 10^{-6}$	–
		700	$(Ti_{0,8}Cr_{0,2})N_{0,62} -66.1$	–	33.9
	0.4	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -99.5$	0.5	–
		700	$(Ti_{0,8}Cr_{0,2})N_{0,62} -65.65$	–	34.35
	0.6–1.0	200–500	$(Ti_{0,49}Cr_{0,51})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -99.03$	0.97	–
		700	$(Ti_{0,8}Cr_{0,2})N_{0,62} -65.2$	–	34.8
0.11	0.2	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,6}Cr_{0,4})N_{0,62} -84.12$	15.876	–
		700	$(Ti_{0,87}Cr_{0,13})N_{0,62} -61.0$	–	38.99
	0.4	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,6}Cr_{0,4})N_{0,62} -83.55$	16.45	–
		700	$(Ti_{0,87}Cr_{0,13})N_{0,62} -60.61$	–	39.39
	0.6–1.0	200–500	$(Ti_{0,49}Cr_{0,51})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,6}Cr_{0,4})N_{0,62} -82.97$	17.02	–
		700	$(Ti_{0,87}Cr_{0,13})N_{0,62} -60.21$	–	39.79
0.04	0.2	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,69}Cr_{0,31})N_{0,62} -73.43$	26.56	–
		700	$(Ti_{0,925}Cr_{0,075})N_{0,62} -57.88$	–	42.12
	0.4	200–500	$(Ti_{0,5}Cr_{0,5})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,69}Cr_{0,31})N_{0,62} -72.93$	27.1	–
		700	$(Ti_{0,925}Cr_{0,075})N_{0,62} -57.5$	–	42.5
	0.6–1.0	200–500	$(Ti_{0,49}Cr_{0,51})N_{0,62} -100$	–	–
		600	$(Ti_{0,69}Cr_{0,31})N_{0,62} -72.42$	27.52	–
		700	$(Ti_{0,925}Cr_{0,075})N_{0,62} -57.12$	–	$\sim 42.87^*$

* Присутствует титан в количестве $5 \cdot 10^{-8}$ мас. %.

Возрастание давления азота от 0.04 до 0.28 Па приводит к увеличению доли твердого раствора $(Ti, Cr)N$ и уменьшению содержания Cr_2N (при $600^\circ C$) и Cr (при $700^\circ C$.) (рис.4.2).

Повышение температуры подложки от 500 до 700 °С приводит к снижению содержания (Ti,Cr) N в покрытии от 100 до 66–57 мас. % (для исследованных давлений и скоростей осаждения (см. табл. 4.2)).

На химический состав твердого раствора (Ti,Cr)N оказывают влияние, прежде всего, температура, а также давление азота. Причем тенденция к изменению фазового состава проявляется при температурах свыше 500 °С (табл. 4.2). Так, если при 500 °С содержание TiN и CrN в твердом растворе приблизительно равно ~52 мас.% CrN и ~48 мас.% TiN, то при 700 °С содержание CrN снижается до 21–8 мас. %, а содержание TiN увеличивается до 79–92 мас.% в зависимости от давления азота (табл. 4.2). Первые значения соответствуют давлению 0.28 Па, а последние – 0.04 Па. Вклад давления и температуры в изменение химического состава покрытия приблизительно равен: так, например, повышение температуры от 500 до 700 °С приводит к снижению концентрации CrN в твердом растворе в 2,5 раза, а снижение давления от 0.28 до 0.04 Па уменьшает концентрацию CrN дополнительно еще в ~2.5 раза (от 21 до 8 мас. %), аналогично увеличивается концентрация TiN.

В работе посредством термодинамического расчета проанализировано влияние скорости осаждения и давления азота (при температуре подложки 500 °С) на величину условной относительной массы TiN и CrN в ионно-плазменных покрытиях, содержащих 100 мас.% твердого раствора (Ti Cr)N. При данной температуре покрытие является однофазным и состоит из твердого раствора (TiCr)N. При повышении температуры выше 500 °С покрытие становится гетерофазным, включающим наряду с твердым раствором (TiCr)N либо динитрид хрома– Cr₂N при (600 °С), либо хрома– Cr (при 700 °С). С увеличением скорости осаждения при постоянной температуре (500 °С) относительная масса (Ti,Cr)N в покрытии возрастает ~ 2.5 раз, в зависимости от давления. По абсолютным значениям относительная масса покрытия для каждой скорости осаждения (при постоянной температуре) тем выше, чем меньше давление. Например, для скорости осаждения 0.6 мкм/мин (температура

500°С) относительная масса возрастает в три раза при уменьшении давления с 0.28 до 0.04 Па. Такое же соотношение сохраняется и для других скоростей осаждения.

Возрастание давления приводит к снижению в 2–5 раз относительной массы покрытия при всех скоростях осаждения; при этом наибольшее уменьшение относительной массы происходит при скорости осаждения 0.2 мкм/мин. По абсолютным значениям относительная масса покрытия тем выше, чем больше скорость осаждения при постоянном давлении. Так, при давлении 0.133 Па и скорости его осаждения 1.0 мкм/мин относительная масса твердого раствора (Ti, Cr)N в 3.5 раза выше, чем при скорости осаждения 0.2 мкм/мин и том же давлении. Газовая фаза в реакционном пространстве состоит в основном из молекулярного азота N₂ (см. табл. 4.3) при температурах, превышающих 500°С, и небольшого количества (10⁻⁵ – 10⁻⁷ мас.%) паробразного хрома.

Таблица 4.3

Расчетный фазовый состав газообразной среды при ионно–плазменном напылении нитридов хрома и титана

Давление азота, Па	Скорость осаждения, мкм/мин	Температура подложки, °С	Газовая фаза, объем %	
			N ₂	Cr
0.28	0.2 – 1.0	200 – 600	100	–
		700	~100	3.7·10 ⁻⁶
0.11	0.2 – 1.0	200 – 600	100	–
		700	~100	9.05·10 ⁻⁶
0.04	0.2 – 1.0	200 – 500	100	–
		600	~100	1.2·10 ⁻⁷
		700	~100	2.5·10 ⁻⁵

Микрорентгеноспектральный анализ покрытий, выполненный на приборе «Camscan» с использованием эталона TiN_{0,96} показал, что покрытие наряду с основными элементами Cr, Ti, N содержит элементы подложки V, Fe, Mo, W, Si в количестве от 0.07 до 0.9 мас.% по всей толщине покрытия. Одновременно в подложке (сталь Р6М5К5) обнаруживается повышенное содержание

элементов покрытия—хрома до 5 мас.% и титана порядка 1–0.5 мас.% на глубине ~ 5 мкм от границы раздела "подложка–покрытие". Фазовый рентгеноструктурный анализ показывает, что покрытие в основном состоит из твердого раствора (Ti, Cr)N_x с решеткой ГЦК типа NaCl, и имеет нестехиометрический состав (Ti, Cr)N_{0,47}.

Несмотря на низкое содержание азота (32 ат.%), твердый раствор (Ti,Cr)N в данном случае образуется на базе моонитридов хрома CrN и титана TiN, а не динитридов, поскольку динитриды этих элементов имеют гексогональную Cr₂N или тетрагональную Ti₂N решетки. Экспериментально же установленная решетка твердого раствора в нашем случае – ГЦК типа NaCl. В то же время решетка моонитрида титана является устойчивой при минимальном содержании азота 29 ат.% [233]. В нашем же случае содержание азота в твердом растворе (Ti, Cr)N составляет 32 ат.%.

Металлографические исследования совместно с данными химического анализа позволяют установить, что покрытие состоит из двух зон твердого раствора, отличающихся содержанием титана и хрома: поверхностная зона содержит 45 мас.% хрома и 53 мас.% титана, а внутренняя характеризуется большим содержанием титана 63 мас. % и меньшим содержанием хрома – 34мас.% (по металлической составляющей). Это, возможно, обусловлено изменением температуры подложки в процессе осаждения покрытий.

Таблица 4.4

Состав и свойства ионно–плазменных покрытий на стали P6M5K5

Основные элементы покрытия	Химический состав, мас.ат.%,				Стехиометрический состав, относительное содержание фаз,%	Нестехиометрический состав фаз	Толщина покрытия, мкм	Твердость Н _{0,5} Н, ГПа
	Cr	V	Ti	N				
Cr, Ti, N	<u>40.56</u> 29.95	–	<u>47.34</u> 37.95	<u>12.0</u> 32.1	(Ti,Cr)N, Cr–следы	(Ti,Cr)N _{0,47}	5–6	20–22
Cr, V, N (режим 1)	<u>34.0</u> 26.41	<u>56.1</u> 44.59		<u>10.0</u> 29.0	89(V,Cr) ₂ N, 11(V,Cr)N	–	~4	17–19
Cr, V, N (режим 2)	<u>22.43</u> 17.72	<u>68.57</u> 55.28		<u>9.0</u> 27.0	79(V,Cr) ₂ N, 21(V,Cr)N	–	3–4	17–19

Таблица 4.5

**Характеристика нитридов переходных металлов, сформированных методом
КИБ**

Стехиометрический состав	Область гомогенности	Кристаллическая структура				
		Пространственная группа	Тип структуры	Состав	Периоды решетки, нм	
					a	c
(Ti, Cr)N	Полная растворимость нитридов TiN и CrN	Fm3m	Г.Ц.К.; NaCl	(Ti,Cr)N	0.4212	–
(V, Cr) ₂ N	Полная растворимость нитридов V ₂ N и Cr ₂ N	R6 ₃ /mmc	Гекс.; L'3	(V,Cr) ₂ N	0.2775	0.4477
(V, Cr)N	Полная растворимость нитридов VN и CrN	Fm3m	Г.Ц.К.; NaCl	(V,Cr)N	0.4142	–

4.2. Исследование влияния легирования на фазовый и химический состав многокомпонентных покрытий на основе нитридов ванадия и хрома

Ванадий и хром образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [33]. Эти металлы имеют одинаковый тип кристаллической решетки (ОЦК), а межатомные расстояния этих решеток отличаются друг от друга менее чем на 8–10% (см. табл. 1. 2).

Установлено, что все сплавы системы V–Cr, закаленные от 700°C после 240-часовой выдержки при этой температуре, являются гомогенными и имеют структуру α-твердого раствора [251]. Обнаружить в системе σ-фазу не удалось.

Сплавы системы V–Cr, закаленные от 700°C, имеют объемно–центрированную кубическую решетку, постоянная которой непрерывно уменьшается с повышением содержания хрома (рис. 4.12). Параметр кристаллической решетки хрома при добавлении в него 4.8 и 10% V увеличивается от 2.8714 до 2.8735 и 2.8763 кХ (1кХ=1.00202Å) соответственно.

Литературные данные показывают, что с повышением содержания ванадия повышается параметр кристаллической решетки (рис. 4.13).

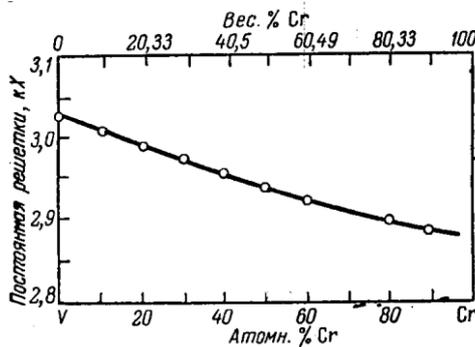


Рис. 4.12. Изменение параметра ОЦК – решетки ванадия при легировании его хромом.

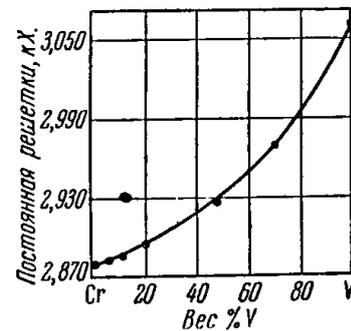


Рис. 4.13. Изменение параметра ОЦК – решетки хрома при легировании его ванадием.

Повышение содержания хрома в сплавах системы V–Cr от 1 до 10% вызывает возрастание твердости по Виккерсу от 200 до 245 кгс/мм² (рис. 4.13). При этом добавка даже небольших количеств хрома приводит к охрупчиванию ванадия.

Таблица 4.6

Свойства сплавов системы V–Cr

Содержание хрома, %	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Твердость по Виккерсу, кгс/мм ²
0	34.3	6.0	2.4	182
1.0	45.9	0	0	184
2.5	42.3	0	0	193
5.0	55.5	0	0	218

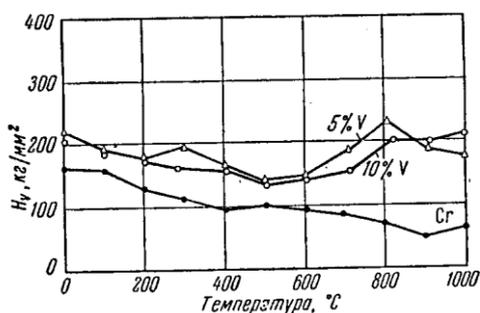


Рис. 4.14. Изменение твердости сплавов системы V–Cr в зависимости от состава и температуры

Присадка ванадия к хрому повышает твердость последнего как при нормальных, так и повышенных температурах (табл. 4.7 и рис. 4.14).

Согласно данным [251], добавка ванадия ухудшает стойкость хрома против окисления. Так, например, при выдержке в течение 5 ч при 960°С привес образцов исходного электролитического хрома составил 0.01 мг/мм², а привес образцов

сплавов на основе хрома, содержащих 4.8 и 10% V, составил ~ 0.08 и 0.2 мг/мм² соответственно.

В данной работе с использованием метода термодинамического моделирования [208] изучалось влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый состав покрытий при совместном напылении ванадия и хрома. При этом давление азота изменялось от 0.04 до 1.1 Па,

Таблица 4.7

Влияние содержания ванадия на твердость сплавов на основе хрома

Содержания ванадия, %	Твердость по Виккерсу, кгс/мм ² , при температуре, °C	
	24	871
0	193	142
10	344	296
15	357	313
20	493	300

температура подложки от 200 до 800°С и скорость осаждения от 0.2 до 1.0 мкм/мин. Необходимо отметить, что скорости осаждения ванадия и хрома в одном случае были одинаковыми (режим 1), а в другом (режим 2) – их соотношение составляло $V_{Cr}/V_V=0,7$.

Расчет показал, что в интервале температур 200–400°С при всех исследованных давлениях (0.04–1.1 Па) и скоростях осаждения (0.2–1.0 мкм/мин) покрытие состоит из твердого раствора (V,Cr) N– 100 %; при этом соотноше-

ние VN и CrN в твердом растворе приблизительно одинаково (50 на 50%) во всех рассматриваемых случаях.

При температуре 510°С в покрытии наряду с (V, Cr)N появляется твердый раствор (V, Cr)₂N, количество которого мало зависит от величины давления азота.

При 685°С и выше происходит дальнейшее изменение фазового состава покрытия: вместо твердого раствора (V, Cr)₂N в покрытии появляется твердый раствор (V, Cr); при этом твердый раствор на основе моонитридов хрома и ванадия – (V, Cr)N сохраняется. Необходимо отметить, что скорость осаждения и давление азота не влияют на фазовый состав покрытия. Изменение давления азота от 1.1 до 0.04 Па при температуре подложки 800°С приводит к увеличению содержания твердого раствора (V,Cr) в покрытии от 43.65 до 44.92 мас. % (т.е. всего на ~1.5%). Качественный же состав покрытия регламентируется температурой подложки (табл. 4.8).

В работе изучен фазовый и химический состав покрытий при разных соотношениях скорости осаждения (режим 2, табл. 4.8) ванадия и хрома для фиксированного значения давления азота (0.27 Па).

На соотношение VN и CrN в твердом растворе оказывает влияние соотношение скоростей осаждения ванадия и хрома (режим 1 или 2).

Если в режиме 1 соотношение VN и CrN приблизительно равно 49.23 и 50.76 мас.% соответственно (при 0.27 Па и 200–400°С), то в режиме 2 количество VN в твердом растворе (V,Cr)N увеличивается на 15 мас.% (табл. 4.8). Это объясняется уменьшением потока ионов хрома в процессе формирования покрытия.

Газовая фаза в реакционном пространстве состоит в основном из молекулярного азота (N₂) – при температурах от 200 до 600°С (см. табл. 4.9). При температурах 800°С и выше наряду с азотом в газовой фазе присутствует в небольших количествах ($6.56 \cdot 10^{-5}$ – $1.8 \cdot 10^{-3}$ мас.%) парообразный хром. Расчет для режима 2 показывает, что покрытие в зависимости от температуры под-

Таблица 4.9

**Расчетный фазовый состав газообразной среды при ионно–плазменном напылении
нитридов ванадия и хрома**

Давление азота, Па	Скорость осаждения, мкм/мин	Температура подложки, °С	Газовая фаза, объем %	
			N ₂	Cr
1.1	0.2 – 1.0	200 – 600	100	–
		800	~100	6.56·10 ⁻⁵
0.27	0.2 – 1.0	200 – 600	100	–
		800	~100	2.6·10 ⁻⁴
0.04	0.2 – 1.0	200 – 400	100	–
		600	~100	1.08·10 ⁻⁷
		800	99,99	1.8·10 ⁻³

Наряду с основными элементами (V, Cr, N) покрытие содержит элементы подложки Fe, Si, W, Mo, Co, Ti в количестве от 0.1 до 1.0 мас.% по всей толщине покрытия. Одновременно в подложке (сталь Р6М5К5) обнаруживается повышенное содержание элементов покрытия – ванадия (до 6 мас.%), хрома (до 5 мас.%) и азота на глубине до ~ 4 мкм от границы раздела “подложка–покрытие”.

Фазовый рентгеноструктурный анализ показывает, что покрытие состоит из двух твердых растворов: твердого раствора нитридов хрома и ванадия с гексагональной решеткой (V, Cr)₂N (79–89 %) и твердого раствора (V, Cr)N (11–21 %) с решеткой ГЦК. Металлографические исследования совместно с данными фазового анализа позволяют установить, что покрытие состоит из двух фаз, представляющих собой твердый раствор нитридов ванадия и хрома (V,Cr)N, а также твердый раствор на основе двойных нитридов V₂N и Cr₂N – (V,Cr)₂N.

Далее исследовано влияние соотношения скоростей осаждения хрома и ванадия на химический и фазовый состав покрытия. По данным эксперимента, соотношения скоростей напыления хрома и ванадия $V_{Cr}/V_v=1$ при токах разряда на хромовом и ванадиевом катодах, равных 110 и 120А соответственно и напряжении смещения 100В. При токах разряда на хромовом и ва-

надиевом катодах, равных 70 и 120А соответственно при том же напряжении смещения 100В соотношения скоростей напыления хрома и ванадия $V_{Cr}/V_v=0,7$.

Экспериментом установлено, что в случае $V_{Cr}/V_v=1$ покрытие содержит 34 мас.% хрома, 56 мас.% ванадия и 10 мас.% азота. При этом фазовый состав покрытия следующий: 89 % $(V, Cr)_2N$, 11 % $(V, Cr)N$. В данном случае условный нестехиометрический состав тройного нитрида – $(V, Cr)N_{0.41}$. При соотношений скоростей напыления хрома и ванадия $V_{Cr}/V_v=0.7$ существенно изменяется химический состав покрытия: возрастает концентрация ванадия с 56 до 68.6 % и уменьшается содержание хрома в покрытии с 34 до 22.4 мас.%; содержание азота изменяется незначительно – уменьшается с 10 до 9 мас.%. При этом соотношение фаз в покрытии меняется в сторону уменьшения доли твердого раствора нитридов ванадия и хрома – $(V, Cr)_2N$: 79 % $(V, Cr)_2N$; 21 % $(V, Cr)N$. В данном случае условный нестехиометрический состав тройного нитрида соответствует формуле $(V, Cr)N_{0.37}$.

Анализ химического и фазового состава полученных покрытий позволяет сделать следующие выводы:

1. Установлено присутствие в покрытии элементов подложки (сталь Р6М5К5), а в подложке – элементов покрытия. Это позволяет предположить, что в процессе формирования покрытий имеет место ионное перемешивание материала покрытия и подложки, а также термодиффузией.

2. При формировании (для исследованных режимов) двойных и тройных нитридов содержащих титан образуется либо мононитрид (TiN), либо твердые растворы на их основе: при формировании же двойных и тройных нитридов на основе ванадия и хрома в покрытии образуются нитриды указанных элементов (Cr_2N и VN) и твердые растворы на их основе: $(V, Cr)_2N$, $(V, Cr)N$.

3. При совместном осаждении тройных нитридов хрома и ванадия соотношение указанных элементов в покрытии зависит от соотношения потоков ионов хрома и ванадия.

4.3. Эксплуатационные свойства многокомпонентных ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, хрома и ванадия

Исследованы эксплуатационные свойства ионно–плазменных покрытий, содержащих нитриды титана, хрома, ванадия и твердые растворы на их основе. Изучены микротвердость, износостойкость и окалиностойкость (жаростойкость) образцов с покрытиями [99–103, 180–182, 221].

Указанные выше ионно–плазменные покрытия наносились на образцы и на режущие инструменты из быстрорежущих сталей P18 и P6M5K5 методом КИБ. Режимы формирования представлены в табл. 4.9.

Термическая обработка быстрорежущих сталей проводилась по стандартной методике [132] на твердость HRC 63–66. В качестве катодов источника плазмы применялись технический титан BT1–0, хром VX2У и ванадий VNМ–1. В качестве реакционного газа использовался азот особой чистоты: O₂ не более 0.001 %, влаги – 0.005 %, H₂ – 0.001 %.

Таблица 4.10
Влияние технологических параметров процесса КИБ на состав и свойства нитридных покрытий

Основные элементы покрытия	Технологические параметры						
	Ток разряда, Ip, А	Потенциал смещения, Uс,В	Давление азота, Па/мм рт. ст.	Продолжительность напыления, мин	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость Н _{0.5Н} , ГПа	Фазовый состав
Ti, N	125	100	$\frac{0.28}{0.0021}$	12–43	4–16	26–30	TiN _{0.84} , α–Ti
Cr, N	120	100	$\frac{0.28}{0.0021}$	42	7–8	16–20	Cr ₂ N, CrN
Cr, Ti, N	120	100	$\frac{0.26}{0.002}$	80	5–6	20–22	(Ti _{0.55} Cr _{0.45})N _y , Cr
V, N	125	100	$\frac{0.28}{0.0021}$	40	6–8	18–21	VN _{0.68} , V
Cr, V, N (режим 1)	110(Cr) 120(V)	100	$\frac{0.26}{0.002}$	60	~4	17–19	(V _x ,Cr _{1-x})N _y , (V _x ,Cr _{1-x}) ₂ N _y
Cr, V, N (режим 2)	70(Cr) 120(V)	100	$\frac{0.25}{0.0019}$	60	3–4	17–19	(V _x ,Cr _{1-x})N _y , (V _x ,Cr _{1-x}) ₂ N _y

Примечание. Температура подложки P6M5K5–550±25 °С.

Изучение износостойкости ионно–плазменных покрытий проводили на специальной установке, созданной на базе сверлильного станка. Абразивный износ оценивали при 25° С по убыли массы образцов при их перемещении по абразивному кругу после заданного числа оборотов (что соответствовало определенной длине пути) при контактном давлении 0.2 МПа и скорости скольжения образцов 1.1 м/с. Число оборотов фиксировали по электронному счетчику Ф5071, внутришаговая погрешность которого не превышала 10 мкм. Измерения массы образцов проводили на аналитических весах ВЛР–200, допускаемая погрешность взвешивания составляла ±0.5 мг. Испытания на стойкость режущих инструментов с покрытием проводились на сверлильном станке НС–12 и на вертикально фрезерном станке с программным управлением ФП–17 МН.

Технология испытания на окалиностойкость заключалась в нагреве образцов от комнатной температуры до рабочей (600° С), выдержке при данной температуре в течении 0.5–0.75 ч и охлаждении вместе с печью. Продолжительность нагрева до рабочей температуры составляла 2–2.5 ч. После каждой выдержки фиксировали изменение массы образца с помощью аналитических весов ВЛР–200.

Установлено, что микротвердость ($H_{0.5H}$) исследованных покрытий изменяется в пределах 16–30 ГПа. Среди изученных покрытий самой высокой твердостью обладает нитрид титана– $TiN_{0.84}$ (26–30 ГПа).

Легирование TiN хромом уменьшает твердость нитрида (см.табл.4.11 и рис.4.15). Так, микротвердость покрытия на основе $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$ составляет 20–22 ГПа. Микротвердость покрытия на основе нитридов хрома (74 % Cr_2N , 26 % CrN –см. табл. 4.10) колеблется в пределах 16–20 ГПа.

Аналогичная тенденция снижения микротвердости наблюдается и при легировании нитрида ванадия ($VN_{0.68}$) хромом, хотя количественное изменение микротвердости при этом лежит практически в пределах ошибки измерений (рис.4.17).

В процессе работы режущего инструмента, испытывающего высокие контактные напряжения и значительные колебания температуры, происходит разрушение сформированного на его поверхности покрытия с образованием твердых частиц на контактных поверхностях резания. Это вызывает абразивное изнашивание режущих кромок, сопровождаемое выкрашиванием хрупких фаз. Поэтому покрытие должно хорошо сопротивляться хрупкому разрушению.

Таблица 4.11

Свойства ионно-плазменных покрытий

Основные фазы покрытий, относительное содержание фаз, %	Микро-твердость, $H_{0,5H}$, ГПа	Микрохрупкость, $\gamma_{P=1,0H}$	Относительная износостойкость*	Относительная жаростойкость*
TiN _{0,84}	26–30	0.0832	1.5	1.15
74Cr ₂ N, 26CrN	16–20	0.0576	1.13	1.35
(Ti _{0,82} Cr _{0,18})N _y	23	0.070	1.8	2.1
(Ti _{0,55} Cr _{0,45})N _y	20–22	0.064	2.2	2.5
(Ti _{0,22} Cr _{0,78})N _y	18	0.060	1.6	1.8
VN _{0,68}	18–21	0.0616	1.8	1.3
89(V _x ,Cr _{1-x}) ₂ N _y , 11(V _x ,Cr _{1-x})N _y режим 1	17–19	0.0112	3.0	3.1
79(V _x ,Cr _{1-x}) ₂ N _y , 21(V _x ,Cr _{1-x})N _y режим 2	17–19	0.0291	2.8	2.6

*Значения приводятся относительно стали Р6М5К5.

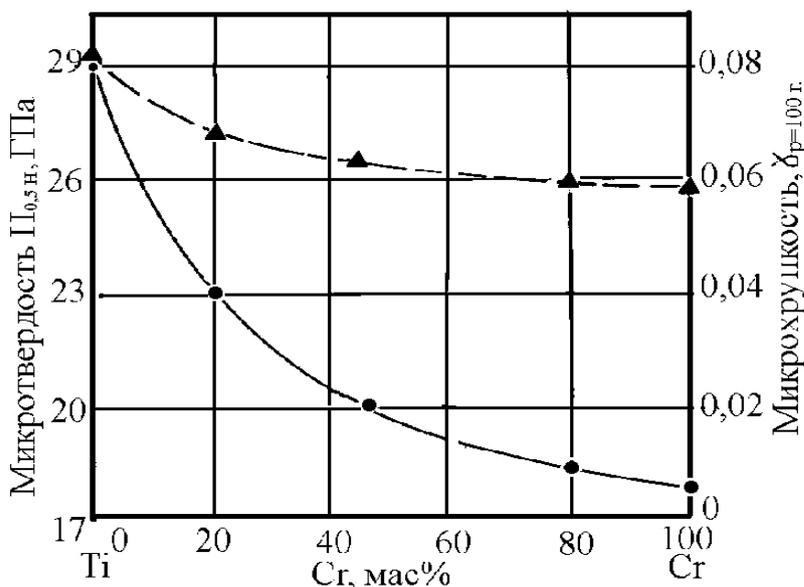


Рис.4.15. Влияние содержания Cr и Ti в твердых растворах $(Ti_x, Cr_{1-x})N_y$ на микротвердость и микрохрупкость покрытий на их основе: ●-микро-твердость; ▲-микрохрупкость.

В работе проводились исследования микрохрупкости покрытий, сформированных на быстрорежущей стали Р6М5К5.

Методика исследования микрохрупкости базируется на использовании прибора ПМТ-3 и основана на определении

числа отпечатков с трещинами при увеличении нагрузки от 0.2 (20 Гс) до 2.0Н (200 Гс) [52, 85].

Исследования проводились на образцах из стали Р6М5К5 с ионно-плазменными покрытиями. Разрушение слоев достигалось в процессе испытаний вдавливанием стандартной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° на приборе ПМТ–3. Методика оценки хрупкости основана на изменении числа отпечатков с трещинами при повышении нагрузки. Исследование проводилось при четырех нагрузках (0.196; 0.49; 0.98 и 1.47Н). Время нагружения составляло 10 с, а время выдержки под нагрузкой –15с.

Фактор хрупкости оценивается не только в зависимости от числа отпечатков с трещинами или числа трещин у отпечатка, но и от их характера. Введен так называемый средний балл хрупкости «М», определяемый по пятибалльной шкале (табл. 4.12 и рис. 4.16).

Суммарный балл хрупкости определяется по формуле

$$Z_p=0 \cdot n_0+1n_1+2n_2+3n_3+4n_4+5n_5,$$

где n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 – относительные количества отпечатков из их общего числа (обычно равного 10) с данным баллом хрупкости (при данной нагрузке).

Таблица 4.12

Условная шкала балла микрохрупкости тугоплавких соединений

Балл хрупкости	Характер отпечатка
0	Без видимых трещин и сколов
1	Одна небольшая трещина
2	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка. Две трещины в смежных углах отпечатка
3	Две трещины в противоположных углах отпечатка
4	Больше трех трещин. Один–два скола у сторон отпечатка
5	Разрушение формы отпечатка

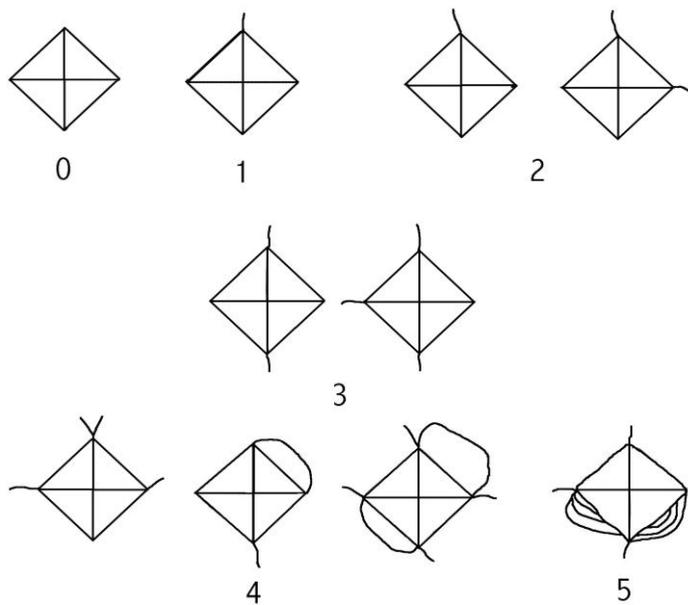


Рис.4.16. Шкала для определения балла хрупкости.

Чтобы учесть темп нарастания хрупкого разрушения материала с ростом нагрузки P , рассчитывают отношение приращения суммарного балла хрупкости к приращению нагрузки $(\Delta Z/\Delta P) \approx (\partial Z/\partial P)_P$.

Показателем хрупкости материала, отражающим характер хрупкого разрушения и темп нарастания его с увеличением

нагрузки, считается произведение суммарного балла хрупкости на величину его производной по нагрузке

$$\gamma_p = Z_p (\partial Z / \partial P)_p.$$

В табл. 4.11 и на рис.4.15, 4.17 приводятся значения микрохрупкости ионно–плазменных покрытий на основе нитридов хрома, титана, ванадия и твердых растворов $(Ti_xCr_{1-x})N_y$, $(V_xCr_{1-x})_2N_y$, + $(V_xCr_{1-x})N_y$. Из приведенных данных следует, что показатель хрупкости исследуемых ионно–плазменных покрытий при нагрузке 1.0 Н (100 Гс) имеет значения в пределах от 0.0112 до 0.0832; причем среди изученных покрытий наибольшей хрупкостью обладает $TiN_{0.84}$. Легирование TiN_x хромом уменьшает хрупкость покрытия (рис.4.15, табл.4.11).

Микрохрупкость нитрида ванадия находится на уровне нитридов хрома, в то же время легирование нитрида ванадия хромом приводит к резкому снижению микрохрупкости. Значения показателя хрупкости ионно–

плазменных покрытий, указанных в табл.4.12, близки по величине к таковым для диффузионных покрытий, а также металлоподобных фаз.

Изучение износостойкости ионно–плазменных покрытий проводили на специальной установке, созданной на базе сверлильного станка. Абразивный износ оценивали при 25° С по убыли массы образцов при их перемещении по абразивному кругу после заданного числа оборотов (что соответствовало

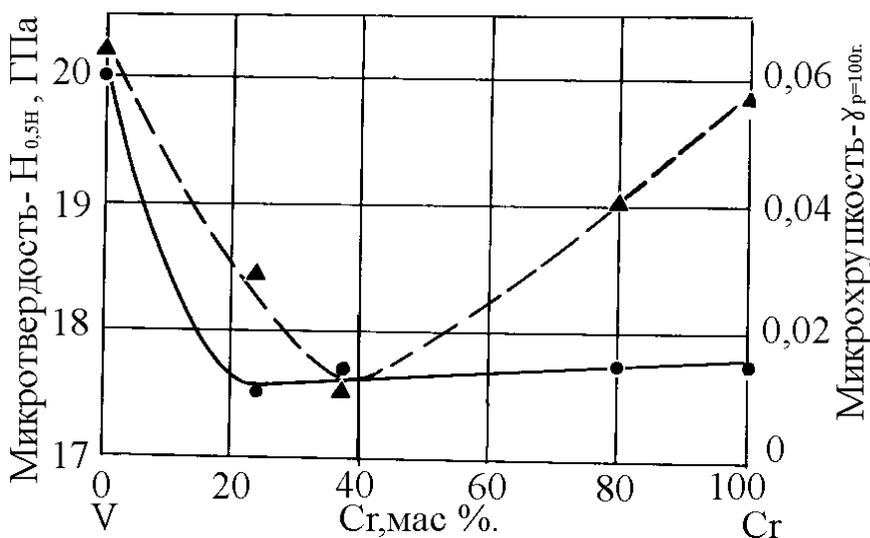


Рис. 4.17. Влияние содержания Cr и V в твердых растворах $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y$, $(V_x, Cr_{1-x})N_y$ на микротвердость и микрохрупкость покрытий на их основе: ●-микротвердость; ▲ - микрохрупкость.

определенной длине пути) при контактном давлении 0.2 МПа и скорости скольжения образцов 1.1 м/с. Число оборотов фиксировали по электронному счетчику Ф5071, внутришаговая погрешность которого не превышала 10 мкм. Измерения массы образцов проводили на

аналитических весах ВЛР–200, допускаемая погрешность взвешивания составляла ±0.5 мг.

Испытания на стойкость режущих инструментов с покрытием проводились на сверлильном станке НС–12 и на вертикально фрезерном станке с программным управлением ФП–17 МН. Стойкостные испытания метчиков из быстрорежущей стали Р18 с покрытиями проводились при нарезании резьбы (М8х1.25) в титановом сплаве ВТ–22. Критерием затупления служил износ по задней поверхности (h_3), равный 0.4 мм. Стойкостные испытания сверл диаметром 1.6 мм из стали Р18 с покрытиями проводились при обработке стали 12Х18Н10Т на станке НС–12 с числом оборотов $n=3600 \text{ мин}^{-1}$. Крите-

рием износа служила поломка сверла. Коэффициент повышения стойкости определялся как отношение стойкости образца или режущего инструмента с покрытием к их стойкости без покрытия ($K_{ст}$).

В табл. 4.11, 4.14, 4.15 и на рис. 4.18–4.20 представлены результаты испытаний износостойкости быстрорежущих сталей с покрытиями на образцах и на режущем инструменте. Износостойкость образцов и инструмента с покрытиями в 1.1–3.5 раза выше, чем без покрытия. Наибольшей износостойкостью обладают стали с многокомпонентными покрытиями на основе твердых растворов $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$ и $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y$, $(V_x, Cr_{1-x})N_y$. Это объясняется тенденцией уменьшения хрупкости при образовании твердых растворов нитридов по сравнению с хрупкостью нитридов, их образующих.

Таблица 4.13

Микрохрупкость покрытий и металлоподобных фаз [81, 183]

Марка стали	Метод нанесения покрытия	Тип покрытия или состав фазы	$Z_{p=1,0H}$	$(\partial Z / \partial P)_{p=1,0H}$	$\gamma_{p=1,0H}$
P6M5K5	КИБ	$TiN_{0.84}$	2.6	0.032	0.0832
P6M5K5	КИБ	$26CrN+74Cr_2N$	2.4	0.024	0.0576
P6M5K5	КИБ	$(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$	0.8	0.008	0.064
P6M5K5	КИБ	$VN_{0.68}$	2.2	0.028	0.0616
P6M5K5	КИБ	$89(V_x, Cr_{1-x})_2N$, $11(V_x, Cr_{1-x})N$ режим 1	1.4	0.008	0.0112
P6M5K5	КИБ	$79(V_x, Cr_{1-x})_2N$, $21(V_x, Cr_{1-x})N$ режим 2	2.65	0.011	0.0291
3X2B8Ф	ДН	Cr–B–V–Al–Si	2.6	0.03	0.072
3X2B8Ф	ДН	Cr–B–Zr	6.3	0.023	0.06
3X2B8Ф	ДН	Cr–B–Al–Y	2.0	0.025	0.05
3X2B8Ф	ДН	Cr–B–Al–Y–Si	4.0	0.016	0.064
X12M	ДН	Cr–V–B	2.4	0.024	0.06
–	–	ZrB_2^*	3.0	0.025	0.075

Примечание. ДН – диффузионное насыщение; КИБ – конденсация покрытия с ионной бомбардировкой; *при $P=90$ гс.

Анализ поверхности трения показал, что следов схватывания, налипания на образцах и инструменте не обнаружено. В первом периоде пути трения износ образцов с покрытием $TiN_{0.84}$ протекает интенсивнее по сравнению с остальными покрытиями. На кривой износа у $TiN_{0.84}$ период приработки бо-

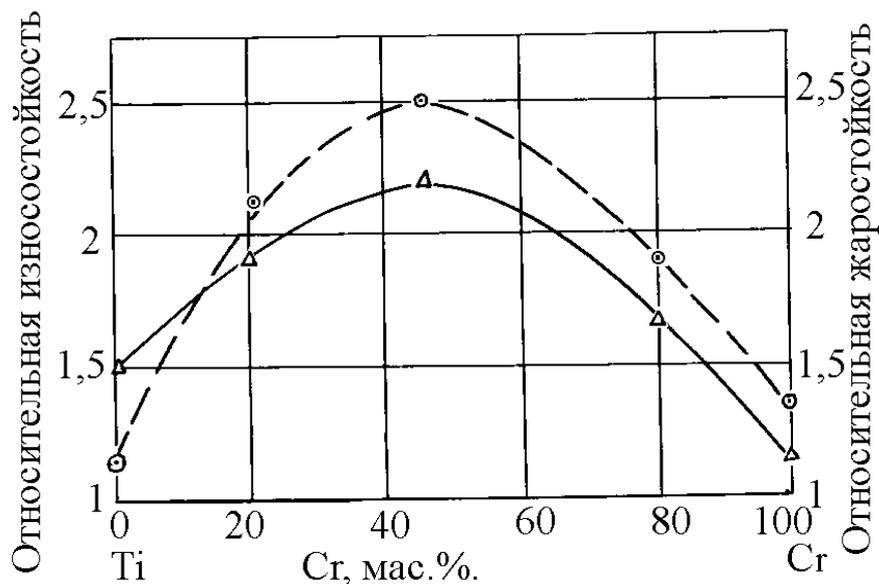


Рис. 4.18. Влияние содержания Cr и Ti в твердых растворах $(Ti_xCr_{1-x})N_y$ на износостойкость и жаростойкость покрытий на их основе: Δ -относительная износостойкость; \circ -относительная жаростойкость.

лее явно выражен (рис.4.20), чем в других случаях. Это связано с тем, что происходит интенсивное выглаживание и уменьшение шероховатости поверхности образца.

Таблица 4.14

Коэффициенты повышения стойкости метчиков из стали P18 с покрытиями на основе $TiN_{0,84}$ и $(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y$

Номер	Марка стали и покрытие	K_{CT}	K_{CTTiN}
1	P18	1	—
2	P18- $TiN_{0,84}$	1.5	1
3	P18- $(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y$	2.6	1.7

Таблица 4.15

Коэффициенты повышения стойкости сверл из стали P18 с покрытиями на основе $TiN_{0,84}$, $(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y$ и $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y + (V_x, Cr_{1-x})N_y$

Номер	Марка стали и покрытие	K_{CT}	K_{CTTiN}
1	P18	1	—
2	P18- $TiN_{0,84}$	1.8	1
3	P18- $(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y$	2.0	1.11
4			

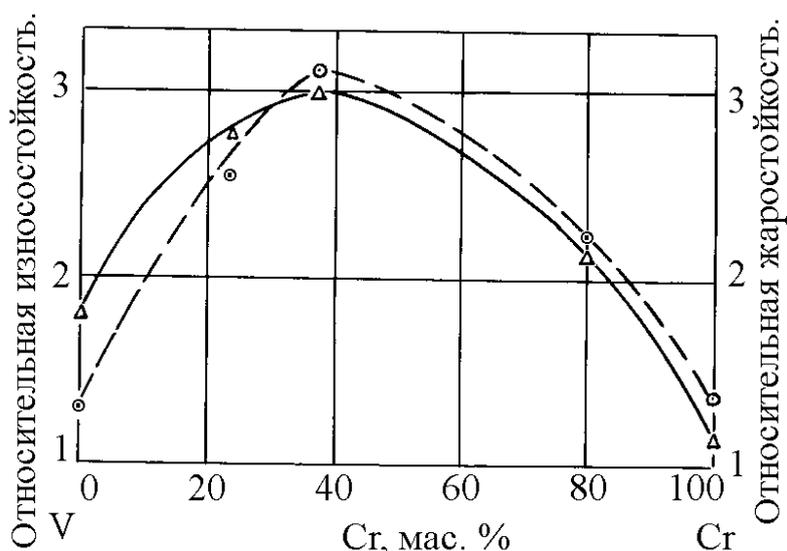
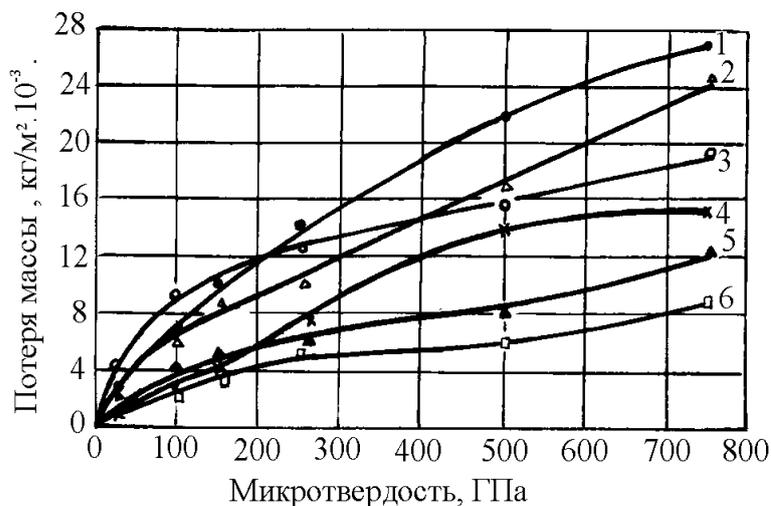


Рис. 4.19. Влияние содержания Cr и V в твердых растворах $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y$, $(V_x, Cr_{1-x})N_y$ N на износостойкость и жаростойкость покрытий на их основе: Δ -относительная износостойкость; \circ -относительная жаростойкость.

Ре-
испыта-
ков с по-
TiN_{0,84} и -



зультаты
ний метчи-
крытиями

Рис. 4.20. Зависимость потери массы стали P6M5K5 с ионно-плазменными покрытиями от длины пути трения (скорость движения образца-1.1 м/мин и удельное давление 0.2 МПа): 1 - P6M5K5; 2 - P6M5K5-Cr₂N+CrN; 3 - P6M5K5-TiN_{0,84}; 4 - P6M5K5-VN_{0,68}; 5 - P6M5K5-(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y; 6 - P6M5K5- 89(V_x,Cr_{1-x})₂N_y+11(V_x,Cr_{1-x})N_y.

(Ti_{0,55}Cr_{0,45})N_y показали, что при нарезании резьбы на титановом сплаве BT-22 наилучшие результаты обеспечивает многокомпонентное покрытие -

$(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$. Необходимо отметить, что износ зубьев метчиков происходит преимущественно по задней поверхности. Образование лунки износа на передней поверхности не обнаружено.

Результаты испытания сверл с покрытиями (табл.4.15) показали, что покрытия на основе твердого раствора $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y, + (V_x, Cr_{1-x})N_y$ обеспечивают повышение их ресурса в 2 раза по сравнению с покрытиями на основе $TiN_{0.84}$ и в 1.5 раза по сравнению с покрытиями $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$.

Окалиностойкость (жаростойкость) быстрорежущих сталей с покрытиями изучалась при температуре $600^\circ C$ с выдержкой 0.5–0.75 ч на воздухе и охлаждении вместе с печью. После каждой выдержке фиксировали изменение массы образца с помощью аналитических весов ВЛР–200.

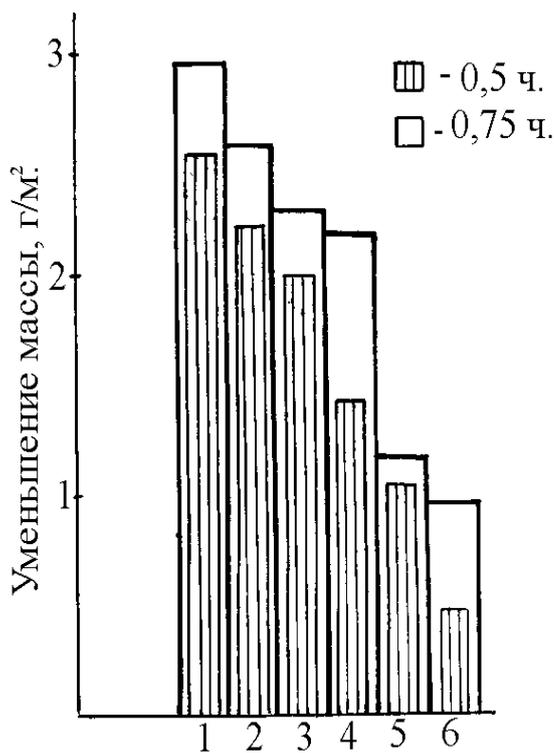


Рис.4.21. Жаростойкость быстрорежущей стали Р6М5К5 с различными покрытиями в зависимости от времени нагрева (температура нагрева- $600^\circ C$): 1-Р6М5К5; 2 – Р6М5К5- $TiN_{0.84}$; 3 – Р6М5К5 - $VN_{0.68}$; 4 – Р6М5К5- Cr_2N+CrN ; 5-Р6М5К5- $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$; 6 – Р6М5К5 - $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y, + (V_x, Cr_{1-x})N_y$.

Анализ исследований жаростойкости быстрорежущих сталей с покрытиями (табл. 4.11, рис. 4.18, 4.19, 4.21) свидетельствует о том, что все покрытия, в основном, повышают жаростойкость инструментальных материалов. Особенно заметное влияние на жаростойкость быстрорежущих сталей оказывают многокомпонентные покрытия – $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y, (V_x, Cr_{1-x})_2N_y, + (V_x, Cr_{1-x})N_y$: жаростойкость этих сталей с указанными покрытиями повышается примерно в 2.5–3 раза.

На основании проведенных исследований эксплуатационных свойств покрытий можно сделать следующие выводы:

– Эксплуатационные свойства покрытий обусловлены их фазовым составом. Если сравнивать свойства покрытий на основе двойных нитридов хрома и титана, то покрытие на основе $TiN_{0.84}$ обладает большей твердостью и износостойкостью, чем покрытие на основе нитридов хрома (74 % Cr_2N , 26% CrN), но одновременно большей хрупкостью и меньшей жаростойкостью (см. табл.4.11).

– Обобщая взаимосвязь эксплуатационных свойств с фазовым составом покрытий, отметим, что твердые растворы нитридов обладают более высокими эксплуатационными свойствами (высокие износостойкость, жаростойкость, меньшая хрупкость) по сравнению с нитридами их образующими.

Разработанные ионно–плазменные нитридные покрытия были апробированы на метчиках и сверлах при обработке титанового сплава ВТ–22 и стали 12Х18Н10Т в условиях серийного производства на Ташкентском авиационном производственном объединении им. В.П. Чкалова. Результаты испытаний метчиков с покрытиями $TiN_{0.84}$ и $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$ показали, что при нарезании резьбы на титановом сплаве ВТ–22 наилучшие результаты обеспечивает многокомпонентное покрытие $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$. Испытания сверл с покрытиями при обработке стали 12Х18Н10Т показали, что покрытие на основе трехкомпонентных нитридов хрома и ванадия $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y$, + $(V_x, Cr_{1-x})N_y$ повышает ресурс инструмента в 2 раза по сравнению с покрытием на основе $TiN_{0.84}$ и в 1.5 раза по сравнению с покрытием $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$.

4.4. Прогнозирование износостойкости инструмента с покрытиями на основе карбидов и нитридов переходных металлов

Проблема трения и изнашивания на современном этапе предполагает решение по крайней мере трех вопросов, имеющих важное теоретическое и

практическое значение. Это механика контактных взаимодействий, химические процессы в зоне трения и физика диссипативных процессов в поверхностных микрообъёмах [170, 171]. Автором [120, 162] сформулирована структурно–энергетическая теория трения, базирующаяся на термодинамике необратимых процессов, и предложено использовать в качестве критерия поверхностного разрушения энтропийный критерий деградации с учетом обратной связи функции рассеивания с параметрами системы. Ее физическая модель [120, 162] основана на следующих положениях: отношение поглощенной энергии к работе трения по трансформируемому объёму стремится к минимуму; удельная работа разрушения и объём, поглотивший предельную энергию разрушения, отнесенный к эффективному объёму, стремятся к максимуму; внутренний вклад энтропии всегда положителен, т. е. $(dS/dt) > 0$; в условиях структурной приспособляемости узел трения находится в состоянии текущего равновесия.

Адгезионно–деформационная теория трения твердых тел [77, 94, 121] дает представление о природе изнашивания, главных действующих факторах и показывает принципиальную возможность описания основных закономерностей трения. Согласно этой теории процесс трения сопровождается комплексом явлений: взаимодействие контактирующих поверхностей, физико–химические изменения поверхностных слоев трущихся пар, разрушение (изнашивание) поверхностей [77]. Из–за отсутствия исходных уравнений, содержащих связи основных влияющих факторов, для процессов моделирования авторы [77, 78] считают целесообразным использовать анализ размерностей физических параметров, характеризующих трение и изнашивание тел. Полученные при этом критериальные соотношения сравниваются и дополняются зависимостями, следующими из решения тепловой задачи теории трения [77]. В результате исследования дифференциальных уравнений, описывающих тепловые процессы, получены известные критерии подобия Фурье, Био и др.

В последние годы предпринимаются попытки создания моделей процессов трения, базирующихся на представлениях о разрушении твердых тел как о механизме термофлуктуационного распада механически напряженных атомных связей. В частности, авторами [79] на основе термофлуктуационной теории прочности разработан температурно–временной критерий поверхностного разрушения

$$zhu = \frac{\alpha ET}{\sigma} \ln(t/t_o),$$

где α – коэффициент термического расширения; E – модуль Юнга; T – абсолютная температура; σ – прочность на разрыв; t – долговечность; t_o – период колебания атомов, 10^{-13} с.

Согласно адгезионно–деформационной (молекулярно–механической) теории [94, 121, 156] трение, являясь двойственным процессом, заключается как в преодолении адгезионных связей, возникающих на площадках фактического контакта [13], так и в объемном деформировании внедряющихся друг в друга элементов рельефа трущихся тонких поверхностных слоев [163]. Диссипация энергии при различных видах внешнего трения связана с непрерывным разрывом и образованием адгезионных связей при перемещении одного тела относительно другого. Явление адгезии и деформации можно рассматривать как реализацию двух моделей трения–скольжения путем сдвига или схватывания. Сдвиговый механизм осуществляется в случае относительно малых скоростей скольжения и вызывает относительно меньший износ. Износ же путем сваривания реализуется чаще всего между чистыми металлическими поверхностями при высоких температурах, что имеет место при обработке металлов давлением, резанием, шлифованием и др. Одним из опасных повреждений поверхности трения, связанных с адгезией, является заедание, проявляющееся в виде схватывания, сваривания и др. [13]. В процессе схватывания, сваривания происходит перенос материала с одной поверхности на другую [170]. В связи с этим, весьма важным является вопрос

об оценке сопротивляемости переносу двух разных контактирующих материалов. В [126, 156] рассмотрены условия, при которых предпочтительным результатом контактирования является перенос металла с одной поверхности на другую и предложен критерий переноса металла при работе на трение поверхностей из разных материалов. Авторы [126] предполагают, что явления переноса возникают лишь при условии, когда между двумя приработавшимися контактирующими поверхностями будут происходить процессы гетеродиффузии или самодиффузии на глубине « x » не менее нескольких тысяч атомных слоев ($x \geq 10^{-7}$ м) [170]. В таком случае при известном времени контактирования t_0 двух трущихся поверхностей, можно оценить минимальное значение коэффициента диффузии D , выше которого начнутся процессы переноса $t_0 \approx \frac{x^2}{D}$.

Как известно, повышенная диффузионная активность атомов возникает уже при температуре рекристаллизации (T_p). Поскольку для большинства металлов коэффициенты диффузии при 300 К не превышают $\sim 10^{-17}$ м²/с, а в жидком состоянии составляют не менее $\sim 10^{-8}$ м²/с, то можно считать, что процессы “переноса” оказываются возможными при температурах T в интервале от температуры рекристаллизации (T_p) до температуры плавления ($T_{пл}$). При этом, переносу металлов будут благоприятствовать процессы пластической деформации, неизбежно возникающие в условиях трения и учитывающие скорость диффузии [170]. Взаимодействие материалов в твердой или жидкой фазах осуществляется за время контактирования трущихся поверхностей “ t_0 ”, после чего наступает механический разрыв в месте наименьшего сопротивления, т.е. в месте контакта по сечению одного из материалов или же продукта их взаимодействия. Возможность такого взаимодействия и последующие физико–химические процессы определяются как внешними условиями (величиной механического импульса, временем контактирования t_0 , конструкцией деталей и т.п.), так и физическими свойствами трущихся ме-

таллов и среды [151]. Полагая внешние условия постоянными, авторы [126, 156] рассмотрели влияние физических свойств трущихся материалов на процессы, обуславливающие тепловой износ [78]. величиной, характеризующей относительную сопротивляемость металла указанному взаимодействию, может служить время t_i , необходимое для разогрева материала в месте контактирования до критической температуры $T_{кр}$, выше которой может наступить перенос (при условии $t_i \leq t_o$). При $t_i \gg t_o$ вероятность переноса мала. В связи с этим весьма важно проанализировать величину t_o для материала инструмента и заготовки, находящихся в контакте при горячей обработке давлением. Материал заготовки (сталь, никелевый, титановый или медный сплавы) предварительно нагреваются до температур, значительно превышающих $T_{кр}$. Так, например, сталь нагревают до ~ 1500 К. Что же касается материала защитных покрытий на инструменте (карбиды, нитриды и др.), то t_o можно оценить по диффузионной подвижности элементов в указанных фазах при температуре контакта (1300–1500 К). Нами проведен ориентировочный расчет минимального времени контактирования t_o^{\min} поверхностей до возникновения диффузионного схватывания и переноса металла (см. табл.4.16). Видно, что время для различных фаз может колебаться от секунд до их сотых долей. Оценим величины t_i ($t_{нокр}$, $t_{мет}$), являющиеся физическими функциями трущихся материалов [126, 156].

Из соображений размерности, а также учитывая уравнения теплопроводности и граничные условия к ним [77], запишем для времени разогрева области порядка L ($L \leq l$ – размер видимого контакта):

$$t_i \approx \frac{L^2}{a} = \frac{L^2 c\rho}{\lambda},$$

где a – температуропроводность, λ – коэффициент теплопроводности, $c\rho$ – теплоемкость единицы объема.

Порядок величины L можно оценить, воспользовавшись флуктуационной теоремой, вытекающей из возможности разложения q и T в ряд Фурье,

где q – функция распределения источников, T – температурное поле. Применяя теорему Парсеваля, получаем $|\overline{\Delta T}|^2 = 4\pi(\overline{q - q_0})^2$.

Определим порядок интересующей нас величины t_i :

$$t_i = \frac{c\rho}{\lambda} \left(\frac{\lambda\sqrt{F}}{q_0} \sqrt{(\overline{T - T_0})^2} \right)^2 = c\rho\lambda \frac{L^2}{q_0^2} (\overline{T - T_0})^2$$

или $t_i \approx Bc\rho\lambda(\overline{T - T_0})^2$,

где $\sqrt{F} = L$; T_0 – температура среды; $B = \frac{F}{q_0^2}$.

Величина B имеет разные значения для различных материалов, а также меняется для одного и того же металла при изменении материала сопряженной поверхности и условий трения. Поэтому в некоторых случаях t_i следует оценивать с точностью до постоянной B . Для разнородных металлов возможны три характерных случая:

1) $t_1 \ll t_2$; 2) $t_1 \approx t_2$; 3) $t_1 \gg t_2$.

В первом случае наиболее неустойчив против крипа или плавления материал 1, а в третьем – материал 2. Как правило, при условии $t_i \leq t_0$ применение одноименных металлов менее благоприятно, чем разноименных, так как процессы крипа в местах контактирования будут развиваться одновременно и это неизбежно должно привести к схватыванию. Авторы [126, 156] показали, что при работе тяжело нагруженных зубчатых колес $t_i \approx 10^{-5}$ с, т.е. $t_i < t_0$ (см. табл.4.16). При тесном контактировании разнородных материалов происходит образование мостика схватывания, после чего при перемещении наступит разрыв по наиболее слабому месту контакта, либо по металлу 1 или 2, либо по сплаву 1–2, если последний успел образоваться диффузионным путем за время контактирования.

Таким образом, параметр t_i может характеризовать сопротивляемость износу в том смысле, что определяет способность контактирующей поверх-

ности “размягчаться” под действием выделяющегося тепла трения, или образовывать “мостики схватывания”. Авторами [126, 156] предложен критерий переноса при работе на трение поверхностей из разных металлов ($t_1 < t_2$).

Если принять, что $t_1 = t_{\text{заготовки}}$ и $t_2 = t_{\text{покрытия на инструменте}}$, то условия надежной работы покрытия будет, согласно [3, 151], выглядеть так:

$$\frac{t_{\text{II}}}{t_3} = \frac{C_{\text{II}} \rho_{\text{II}} \lambda_{\text{II}} (T_{\text{II}} - T_0)^2}{C_3 \rho_3 \lambda_3 (T_3 - T_0)^2} > 1,$$

где T_0 – температура среды, K ; T_3 и T_{II} – соответствующие температуры плавления материала заготовки и покрытия на инструменте; C_3 и C_{II} – удельная теплоемкость заготовки и покрытия, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$; ρ_3 и ρ_{II} – плотность заготовки и покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$; λ_3 и λ_{II} – коэффициент теплопроводности заготовки и покрытия, $\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$.

Нами проанализирована относительная стойкость покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов, предназначенных для инструмента, работающего в условиях теплового износа в паре со сталью, титановыми и никелевыми сплавами, а также медью. Поскольку имитировались условия высокотемпературного износа (например, износ штампов горячего деформирования, пресс-форм литья и т. д.), то температура заготовки и инструмента в области поверхности контакта (T_0 – температура среды) принималась, равной 1300 К. Результаты расчетов представлены в табл.4.18, 4.20 и на рис.4.22. Прежде всего необходимо отметить, что стойкость всех покрытий в контакте с медью ~ в 7 раз выше, чем при обработке заготовок из стали, титановых и никелевых сплавов. Это обусловлено высокой теплопроводностью меди. Далее отметим, что наибольшей износостойкостью обладают карбиды III–VI групп Периодической системы элементов, нитриды III–V групп.

Дальнейший анализ относительной износостойкости отдельных видов соединений показывает, что ее изменение в пределах Периодической системы носит в основном экстремальный характер: наибольшей износостойкостью среди идентичных соединений обладают нитриды IV группы и карбиды V группы, (см. рис. 4.22 и табл.4.17, 4.18).

Расчетные значения износостойкости соединений были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в условиях микрорезания, сухого трения скольжения, шлифования стекла. На рис.4.23 и в табл.4.19 представлены данные по износостойкости резцов из тугоплавких материалов при микрорезании сплава ВТ1 [3, 4]. Непрерывное микрорезание проводилось на установке, созданной на базе токарно–винторезного станка при следующих режимах резания: скорость микрорезания 33,6–36,4 м/с, нагрузка 2Н, подача

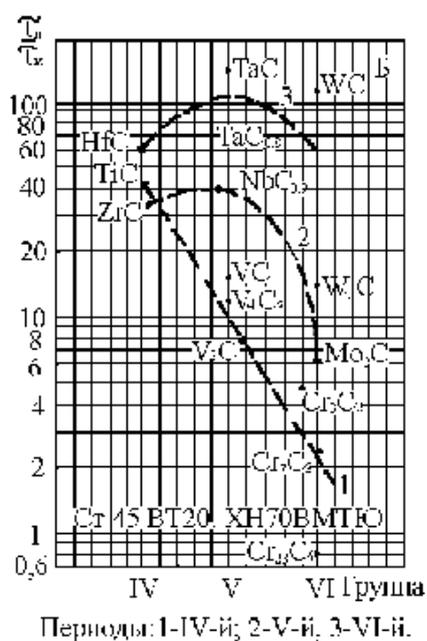


Рис.4.22. Относительная стойкость покрытий на основе карбидов

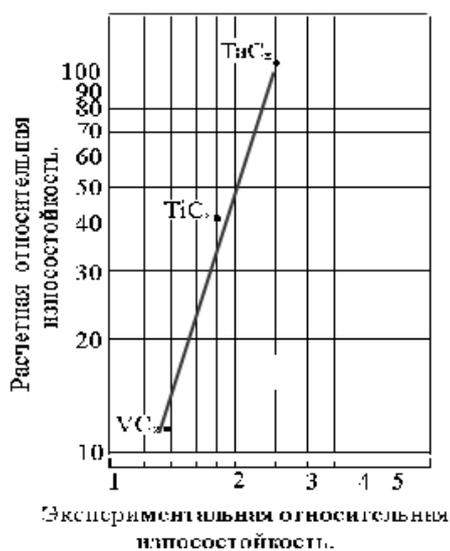


Рис.4.23. Корреляция между расчетной экспериментальной износостойкостью резцов из карбидов.

0,77 мм/об. Образцы тугоплавких материалов вырезались размером 2x2x10 мм и закреплялись в стальные калиброванные державки. Микрорезцы имели правильную геометрическую форму – конус с углом при вершине 100° и радиусом округления вершины – 20–40 мкм [3]. Автором [3] указывается, что

температура в зоне контакта тугоплавких материалов с титаном достигает 1200–1500 К. Сравнение расчетных (табл.4.17, 4.18) и экспериментальных (табл.4.19, рис.4.24) данных по износостойкости тугоплавких материалов свидетельствует о наличии линейной корреляции между ними. Хорошая сходимость с расчетными данными (табл.4.17) получена при изучении влияния карбидных покрытий на износостойкость стали У8 и твердого сплава Т15К6 [4, 43, 44, 201] в процессе продольного точения стали 20 (см. табл.4. 20, и рис.4.24). Необходимо отметить, что в [18, 43] одновременным титанована-

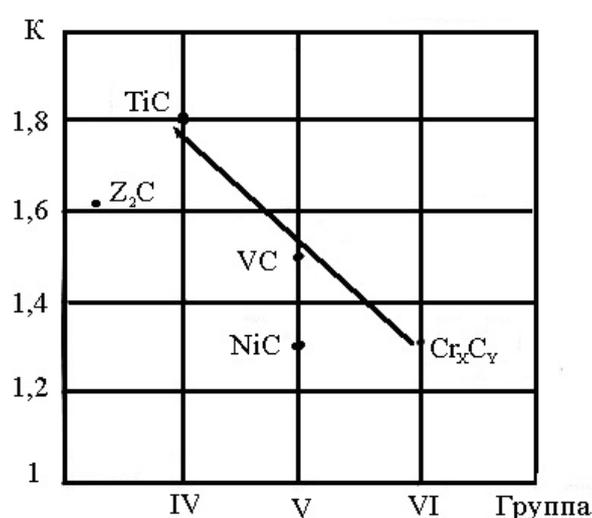


Рис.4.24. Влияние типа покрытия на коэффициент увеличения стойкости твердого сплава Т15К6 при продольном точении стали 20. Скорость резания: $V=5,3$ м/с.

дированием получали на поверхности стали У8 покрытие, состоящее из двух слоев: внешнего VC и внутреннего TiC; при этом отношение толщин слоев TiC/VC составляет 3:1 (табл. 4.20).

Установлено, что лучшей износостойкости при абразивном изнашивании обладает покрытие на основе нитрида титана по сравнению с покрытиями Cr₇C₃ и VC. Нами установлена линейная корреляция между расчетной и экспериментальной износостойкостью ионно–плазменных нитридных покрытий рис.4.25 [45, 183, 184].

Аналогичная линейная зависимость между расчетной и экспериментальной износостойкостью получена при изучении влияния нитридных покрытий на износостойкость твердосплавного инструмента ВК6 [81] при точении стали 45 (рис.4.26) в следующих режимах: скорость резания 2.5 м/с, подача 0.45 мм/об, глубина резания 1.0 мм.

Таблица 4.16

Расчет минимального времени контактирования фазы по диффузионной подвижности элементов [81, 104, 108, 210]

Диффундирующий элемент	Фаза	T, K	$D, m^2/c$	Минимальное время контактирования t_0^{\min}, C
Cr	$M_{23}C_6$	1323	$2.74 \cdot 10^{-13}$	0.036
Cr	M_7C_3	1323	$3.24 \cdot 10^{-14}$	0.31
V	$M_{23}C_6$	1323	$5.61 \cdot 10^{-16}$	17.8
V	M_7C_3	1323	$7.5 \cdot 10^{-15}$	1.3
Nb	NbC	1273	$1.55 \cdot 10^{-15}$	2.7
V	VC	1273	$8.4 \cdot 10^{-14}$	10.0
Al	Fe_3C	1323	$1.9 \cdot 10^{-12}$	0.005
Al	$\beta-Ti$	1523	$1.4 \cdot 10^{-12}$	0.007
Ti	$\beta-Ti$	1523	$4.6 \cdot 10^{-13}$	0.022
N	TiN	1573	$2.5 \cdot 10^{-14}$	0.4

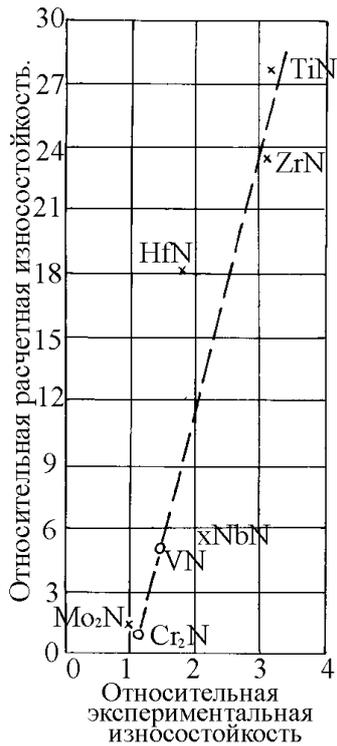


Рис.4.25. Корреляция между расчетной и экспериментальной износостойкостью быстрорежущего инструмента с нитридными покрытиями; * по данным [235].

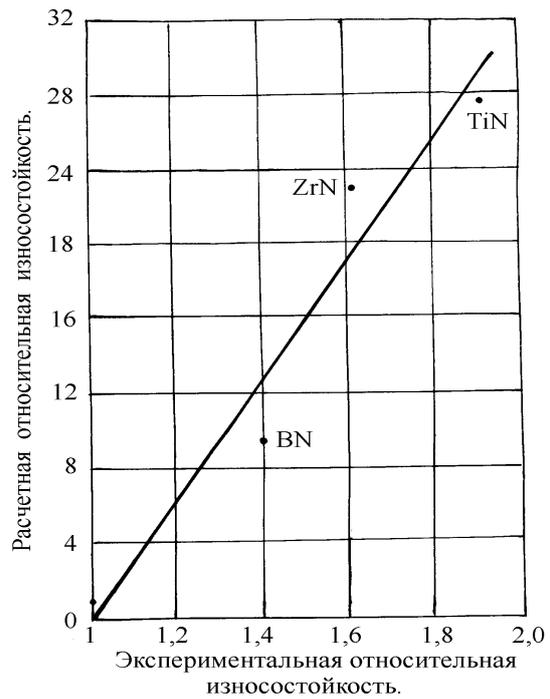


Рис.4.26. Корреляция между расчетной и экспериментальной износостойкостью твердосплавного инструмента ВК6 с нитридными покрытиями при точении стали 45.

Таблица 4.17

Теплофизические свойства и расчетная относительная износостойкость веществ

Фаза (покрытие)	$\frac{C_p}{M^3 \cdot K}$	$\frac{\lambda}{M \cdot K}$	$T_{пл}, K$	$\frac{ср\lambda\Delta T^2}{M^2 \cdot c}$	$\frac{t_n}{t_{СТ45, Ti, Ni}}$	$\frac{t_n}{t_{Cu}}$
1	2	3	4	5	6	7
TiC _{0.96}	4.4	32.2	3530	704	41	282
ZrC _{0.97}	3.53	26.2	3803	592	34.4	237
HfC	3.58	36.2	4163	1063	62	427
VC _{0.9}	4.65	22.7	2921	278	16.2	111.5
V ₄ C ₃	3.91	22.6	2921	232	13.5	93
V ₂ C	4.5	22.5	2460	136.7	8.0	54.9
NbC _{0.91}	4.02	25.3	3886	680	39.5	272
TaC _{0.96}	8.923	33.7	4258	2631	153	1053
TaC _{0.8}	8.92	14.0	4258	1093	63.5	439
Cr ₂₃ C ₆	5.14	10.3	1791	13	0.8	5.5
Cr ₇ C ₃	5.49	13.3	2055	42	2.5	17.2
Cr ₃ C ₂	5.77	15.1	2168	66	3.8	26.1
Mo ₂ C	3.64	14.3	2753	109	6.3	43
W ₂ C	4.49	18.8	3068	264	15.2	105
WC	4.22	139	3058	1818	106	729

TiN _{0,83}	5.13	25.1	3223	476.4	27.7	191
ZrN	3.86	27.2	3253	399	23.2	160
HfN	3.84	20.6	3273	308.5	18.0	124
VN _{0,75}	5.32	15.6	2323	87.1	5.0	34.5
Nb ₂ N	3.39	10.63	2573	58.4	3.4	23.4
NbN _{0,75}	4.36	15.4	2573	109	6.3	43.3
Ta ₂ N	3.91	12.1	2573	77	4.5	31.0
TaN	4.27	15.1	3360	273	16	110
Cr ₂ N	5.09	21.7*	1673	15.5	0.9	6.2
CrN	5.05	11.9*	1773	14	0.8	5.5
α-BN	4.61	9.1	3273	163.6	9.5	65.4

Примечание: * λ_{298 К}; теплофизические свойства брали из источников [44, 81, 89, 104, 108, 198, 206, 210, 215, 222, 243], а также определяли расчетом.

Таблица 4.18

Сравнительная расчетная износостойкость различных фаз

Карбиды		Нитриды	
Фаза	$\frac{t_{II}}{t_M}$	Фаза	$\frac{t_{II}}{t_M}$
–	–	BN	9.5
TiC	41	TiN	27.7
ZrC	34.4	ZrN	23.2
HfC	62	HfN	18.0
VC	16.2	VN	5.0
NbC	39.5	NbN	6.3
TaC	63.5	TaN	16
Cr ₃ C ₂	3.8	Cr ₂ N	0.9
Mo ₂ C	6.3	–	–
WC	106	–	–

Таблица 4.19

Износостойкость резцов из тугоплавких материалов при микрорезании сплава ВТ1 [3, 4]

Фаза	Износ (мкм) на пути трения 200 м	Относительная износостойкость	
		Экспериментальная	Расчетная
TiC _x	200	1.83	41
TaC _x	145	2.52	153–63.5
WC	100	3.63	106
VC _x	270	1.35	8–16.2
BN	260	1.4	9.5

Примечание: Температура в зоне контакта при шлифовании титана–1200–1500 К.

Таблица 4.20

Влияние покрытий на износостойкость стали У8 [43]

Покрытие	Микро– твердость	Микро– хрупкость,	Износ трением скольже– ния	Абразивный износ
----------	---------------------	----------------------	-------------------------------	------------------

	H _{0.49H} , ГПа	усл. ед.	$\frac{K_2}{M^{-2}} \times 10^{-2}$	относит. стойкость	$\frac{K_2}{M} 10^7$	относит. стойкость
TiC	32	0.60	0.154	2.53	0.163	2.55
VC	25.5	0.35	0.303	1.3	0.266	1.56
VC/TiC	28	0.24	0.172	2.7	0.229	1.81
Cr ₇ C ₃	23	0.34	0.390	1	0.415	1

Проведенные исследования показывают, что выбранный метод расчета относительной износостойкости пар трения, работающих в условиях схватывания и теплового износа, дает удовлетворительную линейную корреляцию с экспериментальными данными и может быть использован при выборе защитных покрытий в парах трения.

Установлена экстремальная зависимость износостойкости для карбидов в пределах периодов. Наибольшей износостойкостью среди идентичных соединений обладают карбиды V группы Периодической системы элементов.

Показано, что в большинстве случаев повышенной износостойкостью при обработке стали, сплавов титана и никеля обладают карбиды и нитриды.

Установлено, что при использовании различных покрытий их износостойкость в 6–7 раз выше в случае контакта с медью, чем при обработке стали, сплавов титана и никеля.

Покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов согласно расчетным и экспериментальным данным можно расположить по убыванию износостойкости (при обработки стали 45, титановых и никелевых сплавов) в следующей последовательности: TaC_{0.96}, WC, TaC_{0.8}, HfC, TiC_{0.96}, ZrC_{0.97}, TiN_{0.83}, ZrN, HfN, VC_{0.9}, TaN, W₂C и др.

4.5. Исследование адгезии ионно–плазменных покрытий со сталью склерометрическим методом

Методы измерения твердости царапанием находят все большее применение для оценки качества поверхностных слоев металла, обработанного раз-

личными способами: механическим, термомеханическим, химико–термическим, концентрированными потоками энергии, нанесением покрытий и др.

Склерометр позволяет проводить испытания и регистрировать в автоматизированном режиме диаграмму деформирования покрытия путем горизонтального перемещения остроконечного алмазного индентора, внедренного на заданную глубину. В процессе испытания измерительный блок склерометра взаимодействует через плату сопряжения с персональным компьютером типа IBM PC AT, где происходит обработка первичной информации и регистрация диаграммы «деформирующая нагрузка – горизонтальное перемещение индентора». По диаграмме могут быть определены: склерометрическая твердость, истинное сопротивление разрыву, относительное конечное сужение и адгезионная прочность материала покрытия.

Методика испытаний [12, 19, 20, 29, 48, 61, 62, 80, 84, 87, 127–131, 134–137, 154, 159, 209, 235, 236, 253] основана на непрерывном нагружении материала и его деформировании в упругой и упругопластической областях до предельного состояния с последующим разрушением путем горизонтального перемещения индентора, предварительно внедренного на определенную глубину.

Для получения сравнимых результатов склерометрические испытания проводятся при условии постоянства глубины внедрения царапающего наконечника в материал. Величина глубины внедрения t в нашем случае выбрана, равной 5 мкм. Выбор оптимальной глубины внедрения индентора в материал обусловлен шероховатостью поверхности, толщиной покрытия и конструктивными особенностями установки. Испытания проводились алмазной пирамидой Виккерса. Выбор оптимальной формы царапающего наконечника продиктован следующими причинами: во–первых, пирамида Виккерса является стандартным наконечником; во–вторых, как показали исследования М.П. Марковца и В.Г. Борисова [29, 128], параметры царапины (ее ширина и глу-

бина), полученные при царапании таким наконечником отличаются высокой стабильностью.

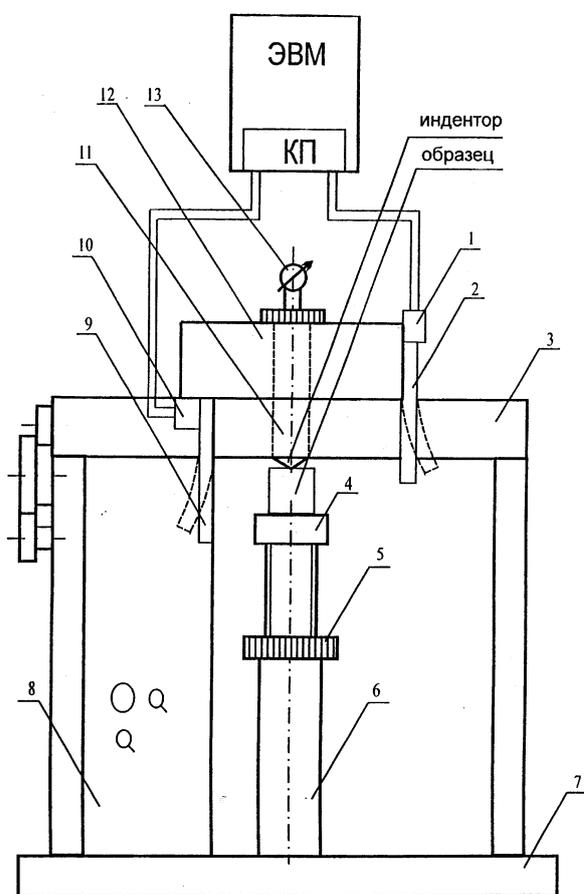


Рис.4.27. Принципиальная схема склерометра.

Прибор (рис. 4.27) состоит из основания – 7 с прикрепленной к нему траверсы – 3, подвижной каретки – 12, внутри которой жестко закреплены механизм заглубления индентора – 11 и связанный с ним индикатор – 13, регистрирующий перемещения индентора по вертикали, блока электро-механического привода с панелью управления – 8, предметного столика 4, блока регулирования высоты предметного столика – 6 и связанной с ним ручки регулирования – 5. Прибор также содержит измерительный блок, состоящий из пружины – 9 с датчиками измерения нагрузки – 10 и пружины – 2 с датчиками измерения горизонтального перемещения индентора – 1, кото-

Подготовленный образец стали с покрытием, подвергался испытаниям на разработанном лабораторном автоматизированном склерометре. В [29, 128] показано, что царапина образуется не только исключительно разрушением, но также имеет место пластическая деформация материала.

Для проведения склерометрических испытаний в автоматизированном режиме с записью диаграммы царапания в координатах «усилие царапания – длина царапины» использован прибор, принципиальная схема которого представлена на рис. 4.27. В процессе царапания на индентор действуют следующие основные силы (рис.4.28): P_v – сила вдавливания, $P_{ц}$ – сила царапания, T – сила рения, N – сила нормального давления.

рые связаны с помощью кабелей со специализированной компьютерной платой сопряжения. Испытуемый образец устанавливали на предметный столик, затем вращением ручки – 5 механизма заглабления заглабляли индентор в материал образца на глубину $t=5$ мкм. О величине заглабления индентора судили по показаниям индикатора перемещений. Затем нажатием кнопки управления включали механический электропривод, с помощью которого приводили в движение каретку с механически связанным с нею индентором. Индентор, перемещаясь горизонтально, наносил на образец царапину. Прибор связан через специализированную компьютерную плату с ЭВМ.

При горизонтальном перемещении индентора происходит деформация пружин измерительного блока и связанных с ними тензодатчиков, при этом изменяется удельное их сопротивление, а значит напряжение аналогового сигнала, поступающего в ЭВМ.

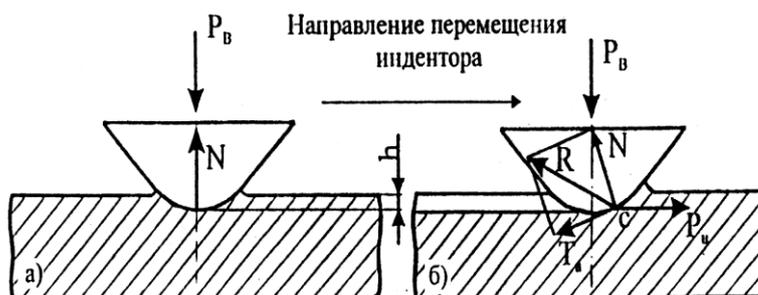


Рис.4.28. Схема царапания поверхностного слоя металла конусом Роквелла со сферическим наконечником: *а* – начальное положение индентора; *б* – основные силы, действующие при царапании.

Специализированная компьютерная плата (КП) вставляется в слот материнской платы персонального компьютера (ПК). Основной частью КП является двухканальный аналого–цифровой преобразователь (АЦП). Аналоговая часть КП выполняет функции фильтрации, коммутации входных сигналов, усиления, аналого–цифрового преобразования, а также формирования напряжения питания двух мостовых тензометрических схем. Входными измерительными преобразователями (датчиками) являются тензорезисторы, которые образуют две измерительные мостовые схемы, питаемые от компьютерно – измерительного устройства (КИУ) и расположены на чувствительных упругих элементах (плоские пружины–пластины).

Основные технические характеристики автоматизированного склерометра

Характер приложения нагрузки	Плавный
Диапазон изменения нагрузки, Н	0...100
Погрешность измерения нагрузки, %	1.0
Диапазон горизонтального перемещения индентора, мм	0...10
Погрешность измерения перемещений, %	1.5
Время однократного испытания, мин	3...5
Габаритные размеры, мм	300x200x390
Масса, кг	10
Скорость перемещения, мм/мин	2.1
Погрешность измерения твердости НGV ₅ и удельной энергии локального разрушения ω , %	3
Погрешность измерения истинного сопротивления разрыву при растяжении S_K и конечного относительного сужения ψ_K , %	10

Программное обеспечение гарантирует последовательную непрерывную запись данных двух массивов в ОЗУ ПК с последующей перезаписью на жесткий диск ПК. При этом на дисплее индицируются таблица текущих значений нагрузки и величины горизонтального перемещения индентора (длины царапины). Таким образом, данные могут быть представлены в виде массива.

В [49] проведены исследования диаграмм царапанья, выявлены характерные точки диаграмм, рассмотрено влияние формы индентора, шероховатости поверхности образца, смазки и степени наклепа материала на вид диаграмм. Исследования проводились на разработанном автоматизированном склерометре МЭИ-С2А при постоянной величине заглубления индентора

[138].

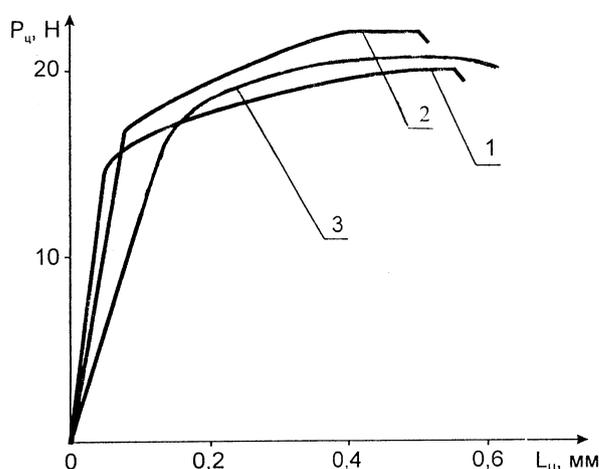


Рис.4.29. Диаграммы деформирования при царапаньи:
 1—пирамидой Виккерса,
 2—конусом Роквелла, 3 – конусом с углом раствора 45°.

Результаты исследований на стали 45 показали, что оптимальному уровню шероховатости поверхности образца отвечает значение R_a не более 0,63 мкм при глубине внедрения индентора 10 и 5 мкм. В [49] также было изучено влияние формы

царапающего наконечника на стабильность ширины царапины. Были использованы следующие наконечники: роквелловский конус с углом раствора 120° , конус – 45° и пирамида Виккерса. В результате установлено, что наиболее стабильные царапины получаются при царапании роквелловским конусом с углом раствора 120° (с радиусом скругления при вершине 0.2 мм) и пирамидой Виккерса. Эти наконечники использовались в дальнейших экспериментах. В то же время автор отмечает, что предпочтение следует отдать пирамиде, так как при царапании ребром пирамиды обеспечивается гарантированное разрушение волокон переднего наплыва по всей его высоте.

Далее проведено исследование влияния смазки на стабильность диаграмм деформирования стали 45. В качестве смазочных сред применялись растительное и машинное масла, а также вольфрам–графитовая смазка. В результате исследований было установлено, что использование смазки позволяет получить более стабильные диаграммы по сравнению с диаграммами, полученными без использования смазки. Наиболее стабильные диаграммы получились при использовании машинного масла. Применение смазки дает более ярко выраженный спад в области максимума по усилию царапания на диаграмме деформирования. Это обусловлено тем, что смазка препятствует процессу наростообразования в зоне царапания.

В процессе изучения влияния наклепа на вид диаграмм царапания автором [49] было установлено, что величина максимального усилия царапания $P_{ц}^{max}$ практически не зависит от степени предварительного наклепа, а критическая длина царапины $L_{ц}^{max}$, соответствующая началу спада нагрузки, уменьшается. Независимость $P_{ц}^{max}$ от степени наклепа связано с тем, что несмотря на увеличение предела прочности испытываемого материала при увеличении степени наклепа, его запас пластичности уменьшается, а значит, уровень сопротивления материала разрушению также достигает предельного значения, характеризуемого $P_{ц}^{max}$. Уменьшение $L_{ц}^{max}$ с ростом степени предва-

рительного наклепа связано с уменьшением запаса пластичности материала, израсходованного при наклепе. Процесс деформирования материала по предлагаемому методу испытания проходит следующие основные стадии. Предварительный наклеп при вертикальном внедрении индентора на заданную глубину. При последующем горизонтальном перемещении индентора наклепанный материал снова деформируется боковой поверхностью индентора, впереди него постепенно нарастает наплыв, который достигает предельной высоты при достижении максимального усилия царапанья $P_{ц}^{max}$ (см. рис. 4.5). В этот момент происходит локальное разрушение металла в вершине наплыва, в результате чего снижается усилие царапанья, которое может проявляться на диаграмме плавно или в виде небольшого срыва в зависимости от свойств поверхностного слоя материала. При дальнейшем перемещении индентора усилие царапанья снова несколько возрастает, затем стабилизируется. По полученным диаграммам царапанья можно количественно оценить некоторые показатели механических свойств материала, характеризующие его способность сопротивляться разрушению, при этом не требуется измерения геометрических параметров царапины. С этой целью с позиций синергетики в [49] были рассмотрены некоторые точки неустойчивости упругой и упругопластической деформации при растяжении, вдавливании и царапаньи. Параметры, соответствующие этим точкам, контролируют переход деформируемого твердого тела от упругой деформации к упругопластической, равномерной деформации – к сосредоточенной, предразрушения – к окончательному разрушению. Наличие указанных точек на диаграммах деформирования при различных видах нагружения позволяет более обоснованно выявить связь между различными механическими характеристиками и предложить наиболее простые способы их определения. Примером такой характерной точки является точка на диаграмме царапанья с координатами $P_{ц}^{max}$ и $L_{ц}^{max}$, после достижения которой происходит локальное разрушение предельно деформируемого металла в вершине наплыва.

Важная характеристика при царапании НГ – твердость. Под твердостью понимается отношение максимального усилия царапанья P_u^{max} к половине боковой поверхности индентора, предварительно внедренного на заданную глубину: $HG = P_u^{бок} / 0,5F_{бок}$. Ее физический смысл заключается в том, что она характеризует сопротивление локальному разрушению поверхностного слоя материала при указанных условиях испытания. В качестве индентора в работе использовалась пирамида Виккерса (HGV_t) с углом между гранями 136° . Скорость перемещения индентора равна 2.1 мм/мин.

В общем виде твердость, определенная методом царапанья, обозначается и определяется следующим образом (индексы $c\phi$ и n в формулах 4.1 обозначают соответственно сферическую поверхность и поверхность пирамиды):

$$HGB_{R/t} = \frac{P_u^{max}}{0,5F_{бок}^{c\phi}}; \quad HGV_t = \frac{P_u^{max}}{0,5F_{бок}^n} \quad (4.1, a)$$

$$\text{или } HGB_{R/t} = \frac{2P_u^{max}}{\pi Dt}; \quad HGV_t = \frac{4P_u^{max} \sin \frac{\alpha}{2}}{b^2}, \quad (4.1, б)$$

где b – ширина царапины (линия BD на рис. 4.30), D – диаметр сферической части конуса Роквелла, равный 0.4 мм, t – глубина внедрения индентора (линия АК на рис.4.30). С учетом того, что ширина канавки b связана с глубиной t следующим геометрическим соотношением $b = 2\sqrt{2} \cdot t \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$,

и подставив его в (4.1,б), $HGV_t = \frac{P_u^{max} \sin \frac{\alpha}{2}}{2t^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}}$ получим выражение для HGV_t .

В частном случае, $HGV_t = 3,7 \frac{P_u^{max}}{b^2} = 3,7 \frac{P_u^{max}}{8t^2 \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}}$ если угол $\alpha = 136^\circ$ (угол ГАН на рис. 4.30), имеем:

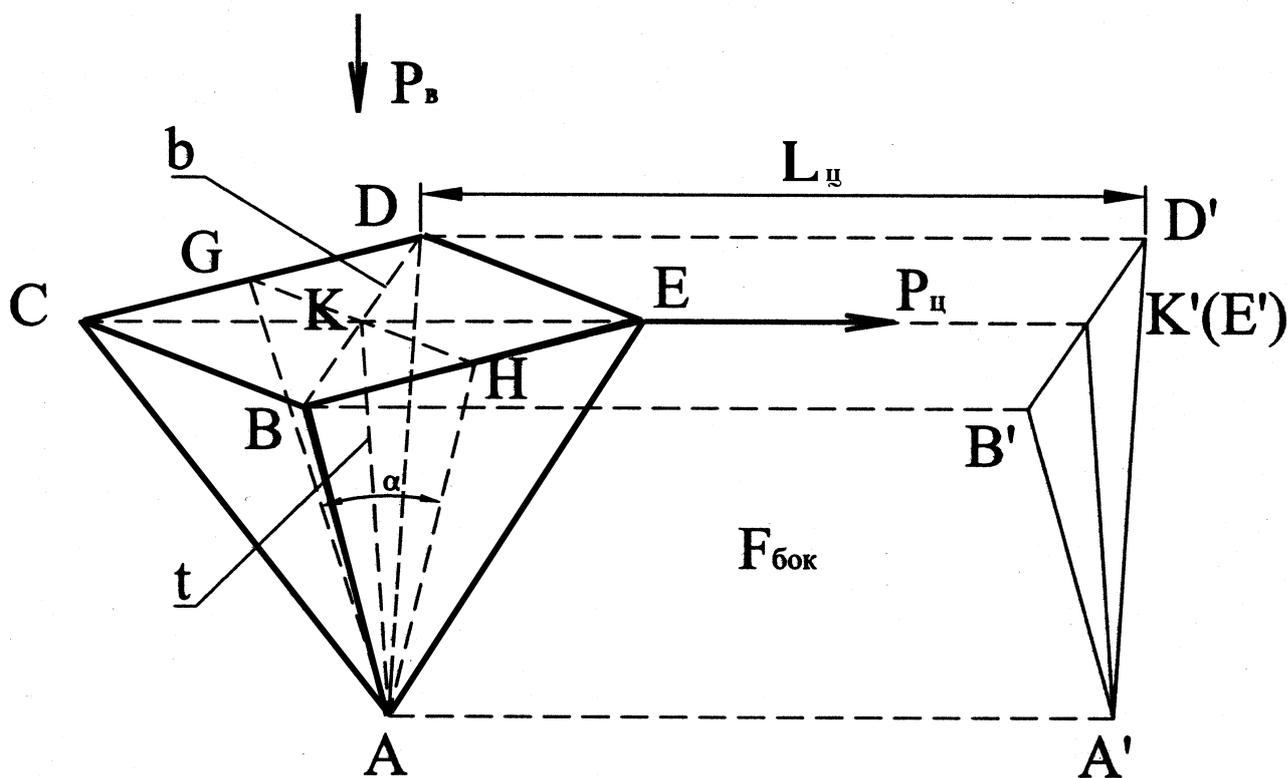


Рис.4.30. Параметры пирамиды Виккерса и области царапания.

или окончательно
$$HGV_t = 0,076 \frac{P_u^{\max}}{t^2}.$$

Размерность величин HGB и HGV совпадает с размерностью напряжений и может быть выражена в Н/мм^2 (МПа) или кг/мм^2 .

В [49] между истинным сопротивлением разрыву при растяжении S_K и склерометрической твердостью HGV_5 была установлена устойчивая корреляция (рис. 4.31): $S_K = 0,0337 HGV_5 - 829,04$. Автором [49] показано, что чем больше пластичность у рассматриваемого материала, тем больше критическая длина царапины $L_{ц}^{\max}$. Это связано с тем, что и при растяжении, и при царапании в момент разрушения происходит исчерпание запаса пластичности материала. Сопоставление величины относительной критической длины царапины, представляющей собой отношение $L_{ц}^{\max}$ к глубине внедрения инден-

тора t , с конечным относительным сужением ψ_k для исследуемых материалов позволило выявить следующую закономерность: $\psi_k = 0,0076(L_{ц}^{max}/t)^{0,881}$ (рис.4.5).

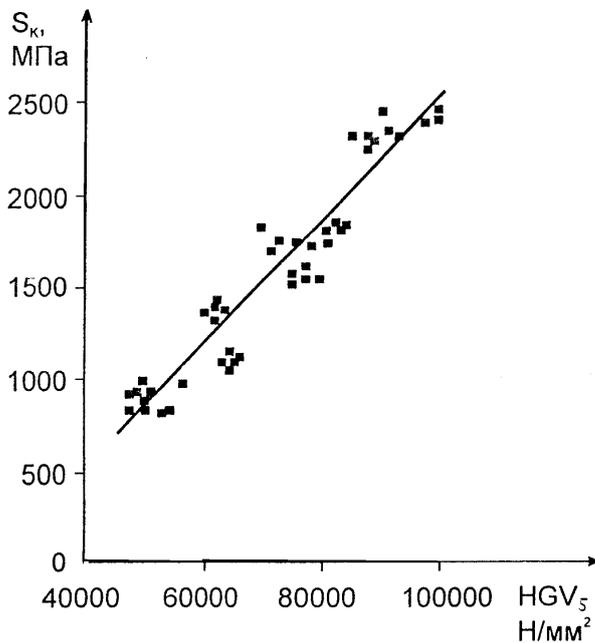


Рис.4.31. Связь истинного сопротивления разрыву S_k с твердостью при царапаньи HGV_5 .

равный произведению площади поперечного сечения царапины F_{ABD} ($F=0,5bt$) на длину царапины L_y^{max} (см. рис. 4.28).

Как следует из литературного обзора, важнейшими критериями адгезионной прочности материала покрытия при её оценке склерометрическим методом являются максимальное усилие царапанья P_y^{max} , истинное сопротивление разрыву S_k и удельная энергия локального разрушения ω . В данном параграфе представлены результаты исследования механических свойств и адгезионной прочности ионно-плазменных покрытий на основе ниобия, циркония, нитрида циркония, титана и его сплавов (Ti-5,6V-1Al, Ti-15Co-6,6Cr), сформированных на хромозотистой нержавеющей стали X24A1.

Другой важной механической характеристикой поверхностного слоя материала является удельная энергия локального разрушения ω , которую определяют по следующей формуле: $\omega = W/V$, где W – абсолютная энергия разрушения [Н·м (Дж)], которую можно оценить количественно по площади, ограниченной диаграммой царапанья (см. рис.4.45); $V = FL_y^{max}$ – объем материала, вытесненный при царапаньи,

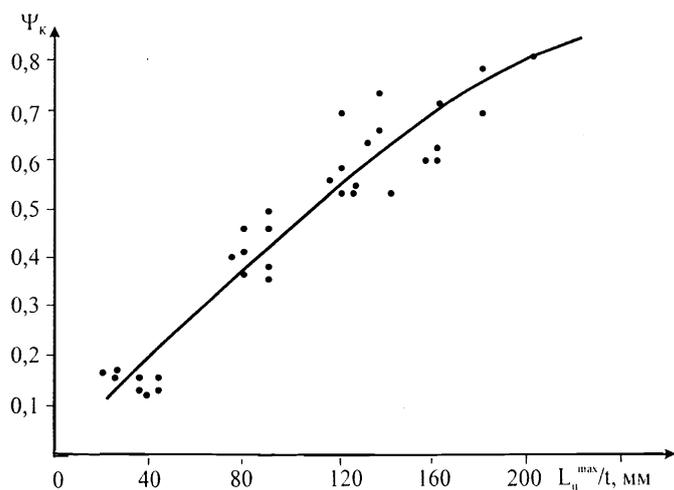


Рис.4.32. Связь относительного конечного сужения Ψ_k с относительной длиной царапины L_n^{max}/t (коэффициент корреляции равен 0,912) [49].

В качестве материала катода при формировании покрытий использовались ниобий (99%Nb, 0,9%Fe, по 0,05% Co, Cr и Ti), цирконий (иодидный, кованный и отожженный), чистый титан BT1-00 и его сплав BT-6 (Grade 5 ASTM) и комохром CoMoCr (виталлиум, ASTM F-799-96, UNSR31537). Составной катод содержит (с учетом соотношения площадей поверхности) 70%

BT-6 и 30% CoMoCr.

Химический состав материала катодов и покрытий на основе титана, по данным микрорентгеноспектрального анализа, представлен в табл. 4.22–4.25.

Таблица 4.22

Химический состав (мас.%) титанового сплава BT-6 (Grade 5 ASTM)

№ плавки*	Al	V	Zr	Fe	Si	O	N	H	C	Ti
89316-1	5.7	3.9	<0.028	0.27	0.007	0.2	0.016	0.0017	0.017	Ост
89314-2	5.6	4.2	<0.03	0.39	0.015	0.2	0.016	0.0016	0.020	Ост

*Материал плавки 89316-1 использован для изготовления катода BT-6; материал плавки 89314-2 использован для изготовления составного катода BT-6 + CoMoCr.

Таблица 4.23

Химический состав (мас.%) кобальтового сплава

типа CoMoCr (виталлиум, ASTM F-799-96, UNSR31537)

Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	N	Co
		Равно или меньше						
26-30	5-7	1,0	0,75	0,35	1,0	1,0	0,25	Ост.

Таблица 4.24

Химический состав поверхностного слоя образца хромозотистой стали с покрытием Ti- 5,6V- 1Al *

Элемент	Содержание, мас.%**	Содержание, ат.%
Al	1.054 (1)	1.857
Si	0.406 (0.4)	0.687
Ti	92.957 (93)	92.246
V	5.583 (5.6)	5.210

*Катод – ВТ6; ** – усредненный состав на площади 60x60мкм.

Формируемое на хромотитистой стали покрытие (Ti– 5,6V–1Al) на основе сплава ВТ–6 (материал катода) по химическому составу отличается от последнего (см. табл. 4.22) повышенным содержанием ванадия и кремния и пониженным – алюминия.

Таблица 4.25

Химический состав (мас.%) покрытия (Ti – 15Co – 6,6 Cr) *

Элемент	Al	Si	Mo	Ti	Cr	Co
Средн.	1.24	1.18	0.58	75.4	6.6	15

*Катод – ВТ6–CoMoCr.

Согласно диаграмме состояния Ti – Co (см. рис.4.49), химическому составу покрытия (Ti – 15Co – 6,6 Cr) может соответствовать следующий фазовый состав: Ti₂Co + α–Ti с преобладанием интерметаллида. В то же время, при быстром охлаждении вместо α–Ti, вероятно, может образоваться мартенсит α’.

По данным рентгеноструктурного анализа, покрытия на основе титана (Ti– 5,6V– 1Al, Ti – 15Co– 6,6 Cr) являются рентгеноаморфными фазами.

Анализ механических свойств и адгезии покрытий с подложкой проводился на склерометре МЭИ–С2 с автоматической записью диаграммы царапанья.

Результаты исследования (табл.4.26 и рис.4.34) показали, что наибольшей адгезионной прочностью обладают покрытия на основе сплава (Ti – 15Co – 6,6 Cr), Zr и ZrN, а наименьшей – на основе сплава (Ti– 5,6V–1Al) и Nb. По уменьшению адгезионной прочности сцепления с основой все исследованные покрытия можно выстроить в следующей последовательности:

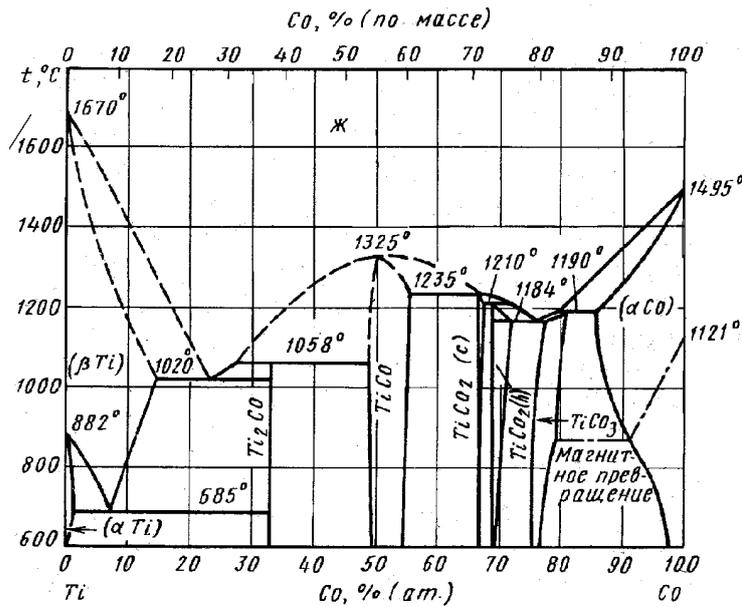


Рис. 4.33. Диаграмма состояния Ti – Co.

сплав (Ti–15Co–6,6 Cr), Zr , ZrN, Ti, Nb, сплав (Ti– 5,6V–1Al).
 Покрытия на основе (Ti–15Co–6,6Cr) Zr и ZrN обладают большей твердостью HGV₅ при царапани (см. табл. 4.26) по сравнению со сталями 30ХГСА и 35ХВФЮА. По величине удельной энергии ω локального разрушения поверхности царапаньем сталь 35ХВФЮА уступает лишь покрытию (Ti–15Co–6,6Cr), а сталь 30ХГСА сравнима с покрытиями на основе Nb и сплава (Ti–5,6V–1Al). В табл. 4.26 и на рис. 4.34 представлены результаты обработки экспериментальных данных и диаграммы царапанья.

сплав (Ti–15Co–6,6 Cr), Zr , ZrN, Ti, Nb, сплав (Ti– 5,6V–1Al).

Покрытия на основе (Ti–15Co–6,6Cr) Zr и ZrN обладают большей твердостью HGV₅ при царапани (см. табл. 4.26) по сравнению со сталями 30ХГСА и 35ХВФЮА. По величине удельной энергии ω локального разрушения поверхности

Таблица 4.26

Результаты определения твердости и удельной энергии локального разрушения ионно – плазменных покрытий при царапани пирамидой Викерса

Материал покрытия	Максимальное усилие царапанья $P_{ц}^{max}$, Н	Максимальная длина царапанья $L_{ц}^{max} \cdot 10^3$, м	Твердость при царапаньи HGV_{5} , Н/мм ² (МПа)	Истинное сопротивление разрыву $S_{к}$, МПа	Конечное поперечное сужение $\Psi_{к}$, %	Абсолютная энергия разрушения $W \cdot 10^3$, Дж (Нм)	Удельная энергия локального разрушения ω , ГДж/м ³
Zr	32.5	0.27	97566	2490	33.5	8.775	510
ZrN	30.5	0.18	92124	2312	33.5	5.490	478
Nb	27.5	0.15	82669	2004	19.3	4.125	431
Ti	29.3	0.20	88214	2185	24.9	5.860	460
Ti-5,6V-1Al	26.7	0.17	78841	1879	19.3	4.539	419
Ti-15Co-6.6Cr	37.6	0.20	112440	2976	24.9	7.520	590
35ХВФЮА	25	–	75510	–	–	–	569
30ХГСА	29.3	–	88347	–	–	–	423

Примечание: $b = 2,8 \cdot 5 \cdot \text{tg}68 = 14 \cdot 1,82 = 25,5 \text{ мкм}$. $F_{ABD} = 0,5bt = 63,75 \text{ мкм}^2 = 0,6375 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$.

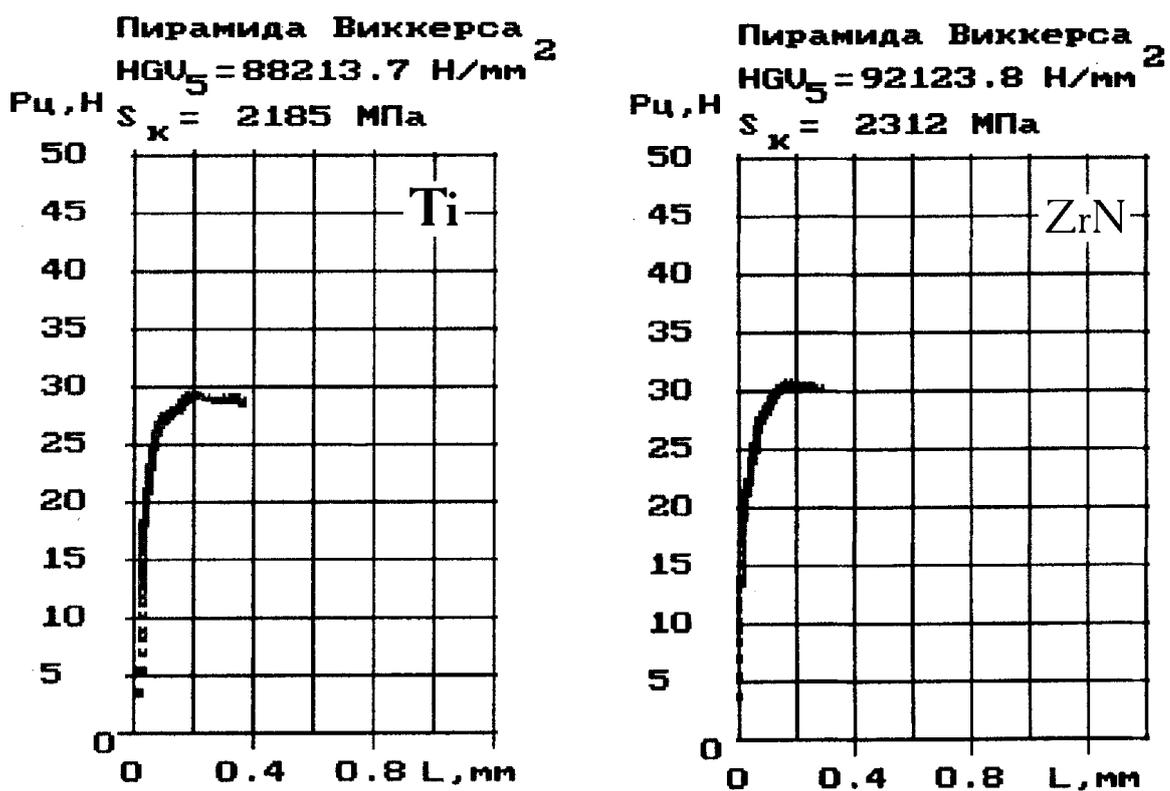


Рис. 4.34. Диаграммы царапанья для стали с покрытиями на основе Ti и ZrN.

Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние легирования титана хромом на состав и физико-химические свойства многокомпонентных покрытий на основе нитридов титана и хрома. Выбор хрома в качестве легирующего элемента обусловлен его влиянием на свойства титана, а также специфическими свойствами нитрида хрома. При легировании титана 8–10% Cr достигается максимум твердости сплава, что объясняется наличием метастабильной ω -фазы. Это приводит к снижению относительного удлинения и поперечного сужения сплавов до 4 и 8% соответственно. Однако при дальнейшем повышении содержания хрома до 20% они значительно возрастают до $\delta = 20\%$ и $\psi = 48\%$. Сплавы титана с 10 и 20% Cr при температурах 600 – 700°C по жаропрочности во много раз превосходят чистый титан. Жаростойкость титана также существенно повышается при легировании хромом, начиная с 5 до 20%. Сплав титана с 11% Cr коррозионностоек происходит в 65% растворе кипящих азотной или соляной кислот.

2. Показано, что нитриды титана и хрома образуют непрерывный ряд твердых растворов. Нитрид хрома CrN – весьма стойкий в химическом отношении соединение. Он не растворяется в щелочах и с большим трудом взаимодействует с кислотами. Нитрид CrN более устойчив против действия кислот, чем нитрид Cr₂N.

В системе титан–хром–азот обнаружены следующие фазы: (Ti,Cr)N, Cr₂N; TiCr₂; β (Ti, Cr) и (Cr, Ti).

В данной работе исследовано влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый состав многокомпонентного покрытия на основе нитридов титана и хрома. Термодинамический расчет показал, что в интервале температур 200–500°C при всех исследованных давлениях (0.04–0.28 Па) и скоростях осаждения (0.2–1.0 мкм/мин) покрытие состоит только из твердого раствора (Ti,Cr)N_x. При температуре 600°C наряду с (Ti,Cr)N_x появляется фаза Cr₂N. Ее количество в основном зависит от давле-

ния. При высоком давлении (0,28 Па) количество Cr_2N не превышает одного процента. Уменьшение давления до 0,11 Па и 0,04 Па приводит к значительному повышению содержания Cr_2N в покрытии (17 и 27 мас. % соответственно). Фазовый состав покрытия мало зависит от скорости его осаждения (например, содержание хрома при давлении азота 0,28 Па находится в пределах ~34–35 мас.%, при изменении скорости осаждения от 0,2 до 1,0 мкм/мин). В то же время качественный состав покрытия регламентируется температурой подложки.

На химический состав твердого раствора $(\text{Ti,Cr})\text{N}$ оказывают влияние прежде всего температура, а также давление азота. Причем тенденция к изменению фазового состава проявляется при температуре свыше 500°C . Так, если при 500°C содержание TiN и CrN в твердом растворе приблизительно равно (~52 мас.% CrN и ~48 мас.% TiN), то при 700°C содержание CrN снижается до 21–8 мас. %, а содержание TiN увеличивается до 79 – 92 мас.% в зависимости от давления азота. Первые значения соответствуют давлению 0,28 Па, а последние – 0,04 Па.

При росте температуры свыше 500°C покрытие становится гетерофазным, включающим наряду с твердым раствором $(\text{TiCr})\text{N}$ либо динитрид хрома – Cr_2N при (600°C), либо хрома – Cr (при 700°C).

Фазовый рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы показывают, что покрытие в основном состоит из твердого раствора $(\text{Ti,Cr})\text{N}_{0,47}$ с решеткой ГЦК типа NaCl .

3. Показано, что ванадий и хром образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. В системе V-Cr-N образуются твердые растворы на базе моонитридов ванадия и хрома – $(\text{V,Cr})\text{N}$ и на базе динитридов ванадия и хрома – $(\text{V,Cr})_2\text{N}$. Область гомогенности твердого раствора на базе V_2N и Cr_2N (при температуре 800°C) находится в пределах $(\text{V,Cr})\text{N}_{0,42-0,5}$. Введение ванадия в азотосодержащие сплавы хрома приводит к заметному повыше-

нию их прочности, твердости как при нормальной, так и повышенных температурах.

Исследовано (с использованием метода термодинамического моделирования) влияние температуры подложки, давления азота и скорости осаждения на фазовый состав нитридных покрытий при совместном напылении ванадия и хрома. Расчет показал, что при одинаковых скоростях осаждения хрома и ванадия ($V_{Cr}/V_V=1$) соотношение VN и CrN приблизительно равно 49.23 и 50.76 мас.% соответственно (при 0.27 Па и 200–400°С), то при соотношении скоростей осаждения $V_{Cr}/V_V=0,7$ количество VN в твердом растворе (V,Cr)N увеличивается на 15 мас.%. Это объясняется уменьшением потока ионов хрома в процессе формирования покрытия. При этом фазовый состав остается качественно постоянным. При температуре 510°С в покрытии наряду с (V, Cr)N появляется твердый раствор (V, Cr)₂N, количество которого мало зависит от величины давления азота.

Микрорентгеноспектральным и фазовым рентгеноструктурным анализами установлено, что в случае $V_{Cr}/V_V=1$ покрытие содержит 34 мас.% хрома, 56 мас.% ванадия и 10 мас.% азота. При этом фазовый состав покрытия следующий: 89 % (V, Cr)₂N, 11 % (V, Cr)N. При соотношении скоростей напыления хрома и ванадия $V_{Cr}/V_V=0,7$ существенно изменяется химический состав покрытия: возрастает концентрация ванадия с 56 до 68.6 % и уменьшается содержание хрома в покрытии с 34 до 22.4 мас.%; содержание азота изменяется незначительно – уменьшается с 10 до 9 мас.%. При этом соотношение фаз в покрытии меняется в сторону уменьшения доли твердого раствора нитридов ванадия и хрома – (V, Cr)₂N: 79 % (V, Cr)₂N; 21 % (V, Cr)N. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными показывает их хорошее соответствие.

4. Исследованы эксплуатационные свойства ионно–плазменных покрытий, содержащих нитриды титана, хрома, ванадия и твердые растворы на их основе. В зависимости от легирования изучены микротвердость, микрохруп-

кость, износостойкость и окалиностойкость (жаростойкость) образцов с покрытиями. Установлено, что микротвердость ($H_{0.05N}$) исследованных покрытий изменяется в пределах 16–30 ГПа. Среди изученных покрытий самой высокой твердостью обладает нитрид титана– $TiN_{0.84}$ (26–30 ГПа). Легирование TiN хромом [$(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$] уменьшает его твердость до 20–22 ГПа. Аналогичная тенденция снижения микротвердости наблюдается и при легировании нитрида ванадия ($VN_{0.68}$) хромом. Микротвердость покрытия на основе нитридов хрома (74 % Cr_2N , 26 % CrN) колеблется в пределах 16–20 ГПа.

Исследования микрохрупкости покрытий основе нитридов хрома, титана, ванадия и твердых растворов $(Ti_xCr_{1-x})N_y$, $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y + (V_x, Cr_{1-x})N_y$, показали, что наибольшей хрупкостью обладает $TiN_{0.84}$. Легирование TiN_x хромом уменьшает хрупкость покрытия. Микрохрупкость нитрида ванадия находится на уровне значений для нитридов хрома. В то же время легирование нитрида ванадия хромом приводит к резкому снижению микрохрупкости.

Износостойкость образцов и инструмента с покрытиями в 1.1–3.5 раза выше, чем без них. Наибольшей износостойкостью обладают стали с многокомпонентными покрытиями на основе твердых растворов $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$ и $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y + (V_x, Cr_{1-x})N_y$. Это объясняется тенденцией уменьшения хрупкости при образовании твердых растворов нитридов по сравнению с хрупкостью нитридов, их образующих.

Анализ исследований жаростойкости быстрорежущих сталей с покрытиями при температуре 600°С показал, что существенно (в 2.5 – 3 раза) повышают жаростойкость многокомпонентные покрытия – $(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y$, $(V_x, Cr_{1-x})_2N_y + (V_x, Cr_{1-x})N_y$.

5. Известно, что при обработке резаньем происходит адгезия (схватывание) инструмента с обрабатываемой деталью и перенос материала с поверхности инструмента на деталь и наоборот. Процессы “переноса” реализуются при температурах выше температуры рекристаллизации. Величиной, харак-

теризующей относительную сопротивляемость металла, указанному взаимодействию, может служить время t_i , необходимое для разогрева материала в месте контактирования до критической температуры $T_{кр}$, выше которой может наступить перенос. Условие надежной работы покрытия выражается следующим образом:

$$\frac{t_{II}}{t_3} = \frac{C_{II} \rho_{II} \lambda_{II} (T_{II} - T_0)^2}{C_3 \rho_3 \lambda_3 (T_3 - T_0)^2} > 1,$$

где $t_3 - t_i$ заготовки, $t_{II} - t_i$ покрытия на инструменте; T_0 – температура среды, K ; T_3 и T_{II} – соответствующие температуры плавления материала заготовки и покрытия на инструменте; C_3 и C_{II} – удельная теплоемкость заготовки и покрытия, $\frac{Дж}{кг \cdot K}$; ρ_3 и ρ_{II} – плотность заготовки и покрытия, $кг/м^3$; λ_3 и λ_{II} – коэффициент теплопроводности заготовки и покрытия, $\frac{Вт}{м \cdot K}$

Проанализирована относительная стойкость покрытий на основе, карбидов и нитридов переходных металлов, предназначенных для инструмента, работающего в условиях теплового износа в паре со сталью, титановыми и никелевыми сплавами, а также медью. Поскольку имитировались условия высокотемпературного износа, то температура заготовки и инструмента в области поверхности контакта (T_0 – температура среды) принималась равной 1300 К.

Показано, что в большинстве случаев повышенной износостойкостью при обработке стали, сплавов титана и никеля обладают карбиды и нитриды переходных металлов и в первую очередь нитриды IV группы и карбиды V группы.

Проведенные исследования показывают, что выбранный метод расчета износостойкости пар трения дает хорошее соответствие с экспериментальными данными о повышении износостойкости инструмента из стали У8 и твердого сплава Т15К6 за счет нанесения карбидных покрытий в процессе

продольного точения стали 20, также износостойкости твердосплавного инструмента ВК6 с нитридными покрытиями при точении стали 45.

Покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов, согласно расчетным и экспериментальным данным, можно расположить по убыванию износостойкости (при обработки стали 45, титановых и никелевых сплавов) в следующей последовательности: $TaC_{0.96}$, WC , $TaC_{0.8}$, HfC , $TiC_{0.96}$, $ZrC_{0.97}$, $TiN_{0.83}$, ZrN , HfN , $VC_{0.9}$, TaN , W_2C и др.

6. Исследованы склерометрическим методом механические свойства и адгезионная прочность ионно–плазменных покрытий, сформированных на аустенитной хромозотистой нержавеющей стали X24A1. Методика испытаний основана на непрерывном нагружении материала и его деформировании в упругой и упругопластической областях до предельного состояния с последующим разрушением путем горизонтального перемещения индентора, предварительно внедренного на определенную глубину. В процессе испытания происходит регистрация диаграммы «деформирующая нагрузка – горизонтальное перемещение индентора». По диаграмме могут быть определены: склерометрическая твердость, истинное сопротивление разрыву, относительное конечное сужение и адгезионная прочность материала покрытия.

Определены механические свойства и адгезионная прочность ионно–плазменных покрытий на основе ниобия, циркония, нитрида циркония, титана и его сплавов ($Ti-5.6V-1Al$, $Ti-15Co-6.6Cr$), сформированных на хромозотистой стали X24A1. Показано, что по уменьшению адгезионной прочности сцепления с основой все исследованные покрытия можно выстроить в следующей последовательности: сплав ($Ti-15Co-6.6Cr$), Zr , ZrN , Ti , Nb , сплав ($Ti-5.6V-1Al$).

**Глава 5. РАСЧЕТНО–ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ИОННО–
ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ.
ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ФАЗ НА
НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В СИСТЕМЕ
«ПОКРЫТИЕ–ПОДЛОЖКА»**

Качество и надежность работы покрытий, формируемых ионно–плазменным методом, в значительной мере зависит от остаточных напряжений в системе «покрытие–подложка». Поэтому разработка метода прогнозирования величины и знака остаточных напряжений в покрытии и подложке представляет большой практический интерес.

При плазменном напылении в вакууме тепловые явления и остаточные напряжения играют наиболее существенную роль в процессе формирования покрытий, поскольку знак и величина напряжений оказывает большое влияние на адгезию покрытия с основой. Покрытия могут разрушаться как в процессе напыления, так и после него. Избежать подобных явлений и получить покрытия с заданными физико–механическими свойствами можно путем управления их составом и технологическим режимом формирования. Для прогнозирования оптимальных напряжений в покрытиях используются как экспериментальные, так и расчетные методы их определения. Расчетные методы позволяют, используя известные данные по физико–механическим свойствам покрытий (модуль упругости, коэффициенты термического расширения и Пуассона), оперативно определять величину и знак остаточных напряжений в покрытии и подложке.

Согласно [15, 16], для любого процесса плазменного напыления в вакууме основными факторами, влияющими на формирование покрытий, их физико–механические и эксплуатационные свойства, являются подготовка поверхности изделий к напылению, энергия напыляемых частиц, температура

конденсации и остаточные напряжения. Причем тепловые явления и остаточные напряжения играют наиболее существенную роль при формировании покрытий. Покрытия могут разрушаться как в процессе напыления, так и после него. Избежать подобных явлений и получить покрытия с заданными физико–механическими свойствами можно путем управления их составом и технологическим режимом формирования.

Ряд работ [15, 16, 23, 111] посвящен разработке методов определения остаточных напряжений и изучению природы их формирования в конструкционных материалах под воздействием различных видов обработки. Важной областью является изучение остаточных напряжений в многокомпонентных и многослойных покрытиях. Использование многокомпонентных и многослойных покрытий позволит расширить области их применения, в том числе благодаря возможности варьирования напряженным состоянием в системе «покрытие–подложка». Не менее важной также является задача изучения остаточных напряжений в покрытиях нестехиометрического состава, так как нитриды, образующиеся из элементов IV–VIA групп Периодической системы, имеют широкую область гомогенности.

Механизм возникновения остаточных напряжений можно интерпретировать следующим образом. Предположим, что формирующаяся часть покрытия состоит из бесконечно малых объемов, каждый из которых свободно деформируется вследствие протекающих в нем физико–механических процессов. Эти деформации получили название первоначальных [23]. В реальных условиях из–за взаимодействия элементарных объемов друг с другом первоначальная деформация проходит стесненно, т.е. приводит к возникновению напряжений. Такие напряжения (без учета температурных напряжений) получили название кристаллизационных. При дальнейшей деформации системы в результате снятия всех внешних воздействий в материале останутся напряжения, которые являются остаточными.

Изменение температуры при осаждении (конденсации) покрытий приводит к тепловому расширению системы «покрытие–подложка». Однако из-за наличия основы, различного химического состава (следовательно, структуры и свойств) покрытия и подложки, а также возможного градиента температуры по сечению тепловое расширение проходит стесненно, т.е. возникают напряжения. Появление напряжений также обусловлено присутствием примесей, инородных включений, границ блоков. После окончания процесса формирования покрытий на подложке, последняя охлаждается до температуры окружающей среды, что вызывает возникновение напряжений, связанных с градиентом температур. С учетом изложенного, весьма важным является изучение характера температурных напряжений, возникающих в ионно-плазменных покрытиях в процессе их формирования.

Рассмотрим методику расчета температурных напряжений в многослойных покрытиях, формирующихся ионно-плазменным методом. В [59] предложен метод расчета температурных напряжений в трехслойной оболочке. Указанная методика усовершенствована для определения напряжений в 10–ти слоях и многокомпонентных покрытиях, которая учитывает различные сочетания материалов, как подложки, так и защитных слоев. Учитываются не только механические характеристики материалов (модуль упругости и коэффициент Пуассона), но и теплофизические свойства (коэффициент линейного расширения). При расчете может задаваться в широких пределах толщина каждого слоя, его температура и физико-механические свойства.

Для упрощения расчетов температурных напряжений в многослойном покрытии, если это не противоречит технологии формирования покрытий, делаются следующие допущения:

1. Температура каждого слоя и подложки равны между собой. Это предположение делается с учетом возможности современных установок вакуумного напыления обеспечить регулирование величины и энергии потока падающих частиц таким образом, чтобы энергия тепловых клиньев, возникаю-

щих на поверхности изделия, успевала рассеиваться до подлета следующего иона. При этом температура поверхности не будет резко возрастать и существенно отличаться от температуры в подложке. Это подтверждают расчеты, выполненные в [15, 57, 93, 168, 234];

2. Модули упругости, коэффициенты Пуассона и линейного расширения могут быть различными в каждом слое.

В [59] показано, что при некоторых, достаточно общих условиях напряженное состояние в многослойных покрытиях можно считать плоским. Там же доказана инвариантность температурных напряжений и деформаций относительно направлений ($\sigma_{ix} = \sigma_{iy} = \sigma_i$, $\varepsilon_{ix} = \varepsilon_{iy} = \varepsilon_i$).

Условие совместной работы слоев 1, 2 и равновесия элемента оболочки 3 приводят к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n, \\ \sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2 + \dots + \sigma_n h_n = 0. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Выразим ε через σ из обобщенного закона Гука:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = \frac{1}{E_i} (\sigma_i - \mu_i \sigma_i) + \alpha_i \Delta T_i = \frac{1 - \mu_i}{E_i} \sigma_i + \alpha_i \Delta T_i \\ i=1, \dots, n. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Подставив (5.2) в 1-е уравнение (5.1), получим:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \mu_i}{E_i} \sigma_i + \alpha_i \Delta T_i = \frac{1 - \mu_1}{E_1} \sigma_1 + \alpha_1 \Delta T_1 \\ i=2, \dots, n. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Дополнив (5.3) тождеством $\varepsilon_i = \varepsilon_1$, перепишем (5.3) следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{1 - \mu_i}{E_i} \sigma_i + \alpha_i \Delta T_i = \frac{1 - \mu_j}{E_j} \sigma_j + \alpha_j \Delta T_j, \\ i=1, \dots, n. \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\text{или } \sigma_i = \frac{E_i}{1 - \mu_i} \left(\frac{1 - \mu_j}{E_j} \sigma_j + (\alpha_j \Delta T_j - \alpha_i \Delta T_i) \right). \quad (5.5)$$

Помножим каждое уравнение системы (5.5) на h_i и просуммируем по числу слоев:

$$\sum_i \sigma_i h_i = \sum_i \left[\frac{E_i h_i}{1 - \mu_i} \left(\frac{1 - \mu_j}{E_j} \sigma_j + (\alpha_j \Delta T_j - \alpha_i \Delta T_i) \right) \right]. \quad (5.6)$$

Правая часть уравнения (5.6) равна нулю (см. 2-е уравнение (5.1)).

$$\text{Тогда } \frac{1 - \mu_j}{E_j} \sigma_j \cdot \sum_i \frac{E_i h_i}{1 - \mu_i} = \sum_i \frac{E_i h_i \alpha_i \Delta T_i}{1 - \mu_i} - \sum_i \frac{E_i h_i}{1 - \mu_i} \alpha_j \Delta T_j. \quad (5.7)$$

Отсюда следует:

$$\sigma_j = \frac{E_j}{1 - \mu_j} \left[\frac{\sum_i \frac{E_i h_i \alpha_i \Delta T_i}{1 - \mu_i}}{\sum_i \frac{E_i h_i}{1 - \mu_i}} - \alpha_j \Delta T_j \right], \quad (5.8)$$

где $E_j, \mu_j, \alpha_j, \Delta T_j$ – модуль упругости, коэффициент Пуассона, коэффициент линейного расширения, разность конечной и начальной температур слоя, в котором определяются остаточные напряжения σ_j ; $E_i, \mu_i, \alpha_i, \Delta T_i, h_i$ – модуль упругости, коэффициент Пуассона, коэффициент линейного расширения, разность температур и толщина для слоя с этим номером; $\Delta T_j = T_k - T_n$; $\Delta T_i = T_k - T_n$, T_k, T_n – конечная и начальная температура (температура осаждения). Это справедливо для напряжений в любом слое с номером j от 1 до n .

На основе полученных решений нами была составлена программа на языке «Фортран» для расчета остаточных напряжений в многослойных покрытиях (учитывая и подложку), а также рассчитаны остаточные напряжения для покрытий на основе Ti, Zr, Nb, TiN, ZrN и NbN. Расчеты остаточных напряжений в покрытиях на основе нитридов титана, циркония и ниобия производились с учетом наличия подслоя соответствующих металлов, образующих эти нитриды.

Рентгенографические методы широко используются для определения остаточных макронапряжений [35, 239], которые основаны на измерении деформации решетки (ε) при действии остаточных макронапряжений. Последние, как известно, приводят к однородному изменению межплоскостного расстояния для плоскостей (НКЛ) от d_0 до $d_0 + \Delta d$. Поэтому

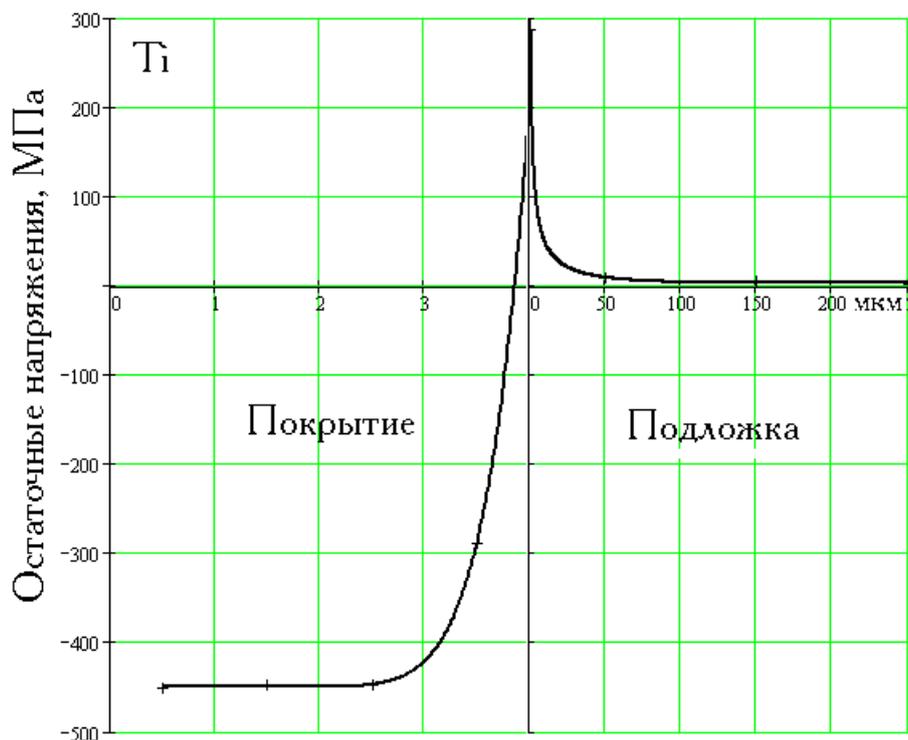
$$\varepsilon = \Delta d / d_0 = \operatorname{ctg} \theta_0 \Delta \theta = \operatorname{ctg} \theta_0 (\theta - \theta_0), \quad (5.9)$$

где θ_0 – дифракционный угол линии (НКЛ), соответствующий состоянию без напряжений; $\Delta \theta$ – смещение дифракционной линии (НКЛ) при наличии макронапряжений. Макронапряжения рассчитываются в рамках выбранной модели упруго напряженного состояния исследуемого поверхностного слоя, учитывая величину деформации решетки. Толщину анализируемого слоя (h^*) можно рассчитать для данных условий рентгеновской съемки и исследуемого материала [82]. Поскольку h^* обычно не превышает 10–20 мкм, то считают, что главное напряжение σ_3 , действующее по нормали к поверхности образца, равно нулю, и расчет напряжений ведут в рамках модели плосконапряженного состояния.

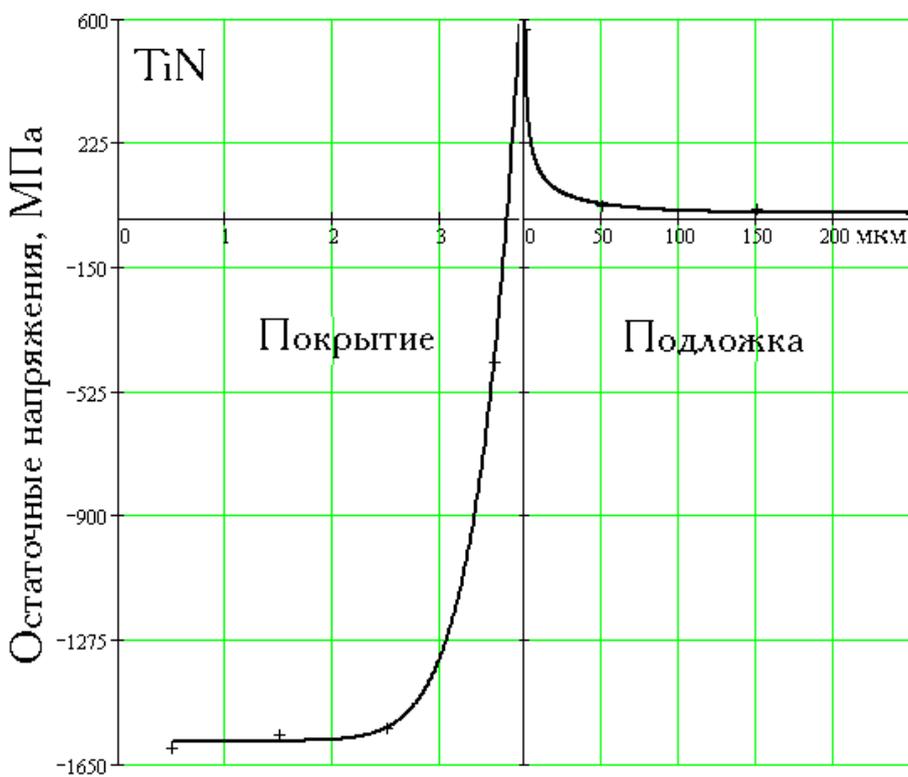
Таблица 5.1

Физико–механические свойства элементов IV–VIA групп Периодической системы и их нитридов, а также сталей [115, 132, 198, 202, 206, 207, 223, 224]

Элемент, соединение	Коэффициент термического расширения α , 10^{-6} K^{-1}	Модуль упругости E , ГПа	Коэффициент Пуассона μ
Ti	9.2	103	0.36
Zr	4.82	68–94	0.32–0.35
Hf	5.6	83	0.37
V	8.75	147	0.35
Nb	7.08	110	0.39
Ta	6.58	177	0.35
Cr	6.25	186	0.31
P6M5K5	–	220	–
P18	10–11	228	–
12X18H10T	16.6	198	0.30



a



б

Рис.5.1. Расчетные остаточные напряжения в покрытиях на основе: *a* – титана и *б* – нитрида титана.

Очевидно, что для определения ε необходимо провести съемки исследуемого образца и эталона (образца без напряжений). Последний обычно получают посредством высокотемпературного отжига образца из исследуемого материала с последующим медленным охлаждением. Однако изготовление эталона, необходимого для определения макронапряжений в покрытии, затруднено по следующим причинам.

Во-первых, из-за различия коэффициентов термического расширения основы (подложки) и покрытия в последнем при охлаждении от высоких температур всегда будут формироваться остаточные макронапряжения. Величину остаточных тангенциальных напряжений в покрытии можно оценить следующим образом [114]:

$$\sigma = E_{\text{п}} \cdot \Delta\alpha \cdot (T_{\text{кр}} - T_0) / (1 - \mu_{\text{п}}) \quad (5.10)$$

где $E_{\text{п}}$ и $\mu_{\text{п}}$ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала покрытия; $\Delta\alpha = (\alpha_{\text{п}} - \alpha)$ – разница коэффициентов линейного расширения (КЛР) покрытия и основы; $T_{\text{кр}}$ – температура, ниже которой не происходит релаксации напряжений в покрытии; T_0 – температура, при которой измеряются макронапряжения.

Таким образом, изготовить эталон путем отжига образца с покрытием, в общем случае, невозможно.

Эталон можно приготовить путем отжига образца из материала с составом (химическим и фазовым), эквивалентным составу покрытия. Однако это чрезвычайно затруднено, так как химический и фазовый составы покрытия зависят от режимов его нанесения и, соответственно, практически всегда отличаются от составов испаряемого (напыляемого) материалов [150]. Поэтому последние непригодны для изготовления эталонов, а изготавливать каждый раз новые эталоны металлургическим способом практически невозможно. Таким образом, для определения макронапряжений в покрытиях целесообразно иметь методику, не предполагающую съемку эталона.

Рентгенографическое определение остаточных напряжений возможно провести в рамках следующих предположений. Как уже указывалось, из-за малой толщины анализируемого слоя можно считать главное напряжение $\sigma_3 = 0$. Кроме того, пусть плоскость, в которой лежат главные напряжения σ_1 и σ_2 , совпадает с плоской поверхностью исследуемого образца. Тогда деформация решетки в направлении, составляющем углы φ и ψ с главными осями e_1 и e_3 равна

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = (1 + \mu_{\Pi}) \cdot \sin^2 \psi \cdot \sigma_{\varphi} / E_{\Pi} + \varepsilon_{\perp}, \quad (5.11)$$

где $\sigma_{\varphi} = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$ – напряжение, лежащее в плоскости образца под углом φ к оси e_1 ; $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_3$ – деформация вдоль нормали к поверхности образца.

Отметим, что ось e_3 совпадает с нормалью к поверхности образца и, следовательно, угол ψ отсчитывается от этой нормали. Оси e_1 и e_2 лежат в плоскости поверхности образца, причем система координат e_1 – e_2 – e_3 является ортогональной и «правой».

В покрытиях после их нанесения величину σ_{φ} можно считать независимой от φ . Тогда переходя к дифракционным углам и учитывая, что $\operatorname{tg} \theta_0 \approx \operatorname{tg} \theta$, можно получить

$$\theta_{\psi} = (1 + \mu_{\Pi}) \sin^2 \psi \cdot \sigma \cdot \operatorname{tg} \theta_0 / E_{\Pi} + \varepsilon_{\perp} \operatorname{tg} \theta_0 + \theta_0. \quad (5.12)$$

Таким образом, зависимость θ_{ψ} (или $2\theta_{\psi}$) от $\sin^2 \psi$ является линейной (поэтому данный метод часто называют методом “ $\sin^2 \psi$ ”):

$$2\theta_{\psi} = A + B \sin^2 \psi \quad (5.13)$$

и значение σ можно рассчитать следующим образом

$$\sigma = 2E_{\Pi} \operatorname{ctg} \theta \cdot B / (1 + \mu_{\Pi}). \quad (5.14)$$

Различные случаи отклонения зависимости (5.13) от линейной рассмотрены в [245].

Таким образом, для определения σ необходимо провести ряд съемок при различных углах ψ . Величину ψ можно менять путем поворота образца вокруг вертикальной оси гониометра, причем $\psi = 0$ град соответствует условиям фокусировки по Брэггу–Брентано. Для уменьшения влияния дефокусировки на параметры дифракционной линии целесообразно поворачивать образец в сторону больших углов [231]. Для съемки необходимо выбирать линию (НКЛ) с большим углом θ , поскольку по геометрическим причинам величина этого угла ограничивает возможное изменение угла ψ ($\psi \leq \theta$). Реально $\psi \leq \theta - (10 \div 15)$ град. [207].

Съемки проводятся при дискретном изменении угла ψ . Для каждого ψ определяется положение центра тяжести линии ($2\theta_c$) и статистическая ошибка его определения. Затем строится зависимость (5.13) и методом наименьших квадратов находится значение параметра «В» и ошибка его определения.

Таким образом, точность определения величины Δ_B , прежде всего, зависит от точности определения угла $(\theta_\psi)_i$. При использовании современных рентгеновских дифрактометров, оснащенных компьютерами, вполне достижима точность определения $(\theta_\psi \approx 0.01-0.02$ град). Кроме того, точность определения величины σ зависит от точности используемых значений упругих постоянных E и μ . Последний вопрос детально рассмотрен в работах [190]. Дефокусировка может привести к заметному смещению линии. Для учета этого явления проводится съемка какого-либо образца без напряжений при выполнении двух условий: $v^* \approx v$ и $\theta^* \approx \theta$, где v^* и v – линейные коэффициенты ослабления рентгеновских лучей в образце без напряжений и исследуемом образце; θ^* и θ – дифракционные углы их линий. Отметим, что отличие v^* и v может вполне достигать 10–20 %, а разница θ^* и θ – нескольких градусов. Очевидно, что указанные образцы могут иметь различный химический состав. Ясно, что обсуждаемые условия заметно менее строгие, чем требования к упомянутому выше эталону, и реализовать их нетрудно.

Как указывалось выше, для точного определения величины остаточных напряжений в выражении (5.12) необходимо использовать «рентгеновские» упругие постоянные, найденные с помощью соответствующего рентгеновского исследования. «Рентгеновские» упругие постоянные могут существенно зависеть от индексов анализируемого отражения (индексов отражающей плоскости) и их значения часто заметно отличаются от величин, определенных по результатам механических испытаний больших поликристаллических образцов. Например, в [35] приводятся следующие значения модулей для чистого Fe:

(hkl)	E, ГПа	μ
110	218	0.289
211	179	0.327
310	153	0.352

Проблемы определения значения «рентгеновских» упругих постоянных детально обсуждается в [35]. Отмечается, что эти значения могут измениться после сильных деформаций. Указывается также на влияние текстуры и особенностей строения тонких пленок.

В табл.5.2 представлена характеристика образцов с ионно–плазменными покрытиями. Определение макронапряжений в покрытии проводили методом « $\sin^2\psi$ » в рамках модели плосконапряженного состояния. Съемку осуществляли на дифрактометре ДРОН–4 при быстром вращении образца в собственной плоскости с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ –излучения, монохроматизированного отражением от графита на дифрагированном пучке. Угол ψ изменяли поворотом образца вокруг оси гониометра в сторону “отраженного” пучка. Угловое положение центра тяжести определяли после аппроксимации профиля линии функцией «псевдофойгт». Поправку на сдвиг линии из–за отклонения плоскости образца от оси гониометра вводили по результатам съемки ненапряженного эталона из Ni или Al при тех же значениях угла ψ . Ее величина не превышала 0.01^0 в 2θ . В табл., приведенных ниже, углы $2\theta_\psi$ приведены с

учетом поправки. Анализ образцов с Nb–покрытием проводился по линии – (112). Результаты представлены в табл.5.3. График зависимости (5.12) показан на рис. 5.2 (для образца Nb (а)) и для Nb (б)). С учетом значений $E=110$ ГПа, $\mu=0.39$, величина остаточных напряжений составляет $\sigma = -1266 \pm 72$ МПа (в образце Nb (а)) и -1446 ± 62 МПа (в образце Nb (б)). Отметим, что значение σ в обоих образцах следует признать близкими. Таким образом, величина остаточных напряжений в образцах с Nb–покрытием составляет около -1300 МПа (-130 кг/мм²).

Таблица 5.2

Характеристика образцов из хромозотистой стали с покрытиями

Образец	Характеристика образцов	Фазовый состав	Толщина, мкм
Nb	Сталь X21A1. Термообработка – закалка 1200°C, отпуск 400°C. Катод Nb. Среда формирования покрытия – вакуум, продолжительность – 20 мин	Покрытие Nb (оцк) с текстурой (110), подложка γ -Fe + α -Fe (следы)	1.7–2.0
Nb	Сталь X21A1. Термообработка – закалка 1200°C. Катод Nb. Среда формирования покрытия – вакуум, продолжительность – 20 мин		
Ti	Сталь X24A1. Термообработка – закалка 1200°C. Катод VT1–00. Среда формирования покрытия – вакуум, продолжительность – 12 мин	Покрытие α -Ti * с текстурой (100), подложка γ -Fe + α -Fe?	3.3–3.9*
TiN	Сталь X24A1. Термообработка – закалка 1200°C. Катод VT1–00. Среда формирования покрытия — N ₂ , продолжительность – 12 мин	–	–
Zr	Сталь X24A1. Термообработка – закалка 1200°C, отпуск 400°C. Катод Zr. Среда формирования покрытия – вакуум, продолжительность – 10 мин	Покрытие α -Zr (с текстурой) + ZrC ? Подложка γ -Fe + α -Fe	4
ZrN	Сталь X24A1 Термообработка – закалка 1200°C. Катод Zr. Среда формирования покрытия – N ₂ , продолжительность – 11 мин	Покрытие ZrN, подложка γ -Fe	0.8–1

* Данные для катода из VT–6.

Таблица 5.3

Зависимость 2θ от ψ с Nb - покрытием

Образец	Значение угла 2θ				
	$\psi=0^0$	$\psi=10^0$	$\psi=20^0$	$\psi=30^0$	$\psi=35^0$
Nb (1)	81.87±0.03	81.97±0.02	82.11±0.02	82.31±0.02	82.42±0.03
Nb (2)	81.91±0.03	81.88±0.02	82.13±0.02	82.31±0.02	82.47±0.02

Образец с Zr-покрытием, анализируемая линия—(110). Результаты представлены в табл.5.4, а график зависимости (5.12) показан на рис. 5.4. С учетом значений модулей $E \approx 80$ ГПа (в [207] приводятся значения 68 – 94 ГПа) и $\mu = 0.33$ (в таблице $\mu = 0.32-0.35$) величина σ составляет -163 ± 75 МПа (-16.3 ± 7 кг/мм²).

Таблица 5.4

Зависимость 2θ от ψ с Zr - покрытием

Образец	Значение угла 2θ				
	$\psi=0$	$\psi=10$	$\psi=15$	$\psi=20$	$\psi=25$
Zr	66.80 ± 0.02	66.81 ± 0.02	66.82 ± 0.01	66.83 ± 0.01	66.84 ± 0.01

Таблица 5.5

Зависимость 2θ от ψ с Ti - покрытием

Образец	Значение угла 2θ			
	$\psi=0$	$\psi=5$	$\psi=10$	$\psi=15$
Ti	40.68 ± 0.01	40.69 ± 0.01	40.71 ± 0.02	40.78 ± 0.03

Результаты анализа образца с Ti-покрытием $-(100)$, приведены в табл.5.5, а график зависимости (5.12) на рис. 5.5.

Учитывая значения $E = 10300$ кг/мм² (103 ГПа), $\mu = 0.36$, остаточные напря-

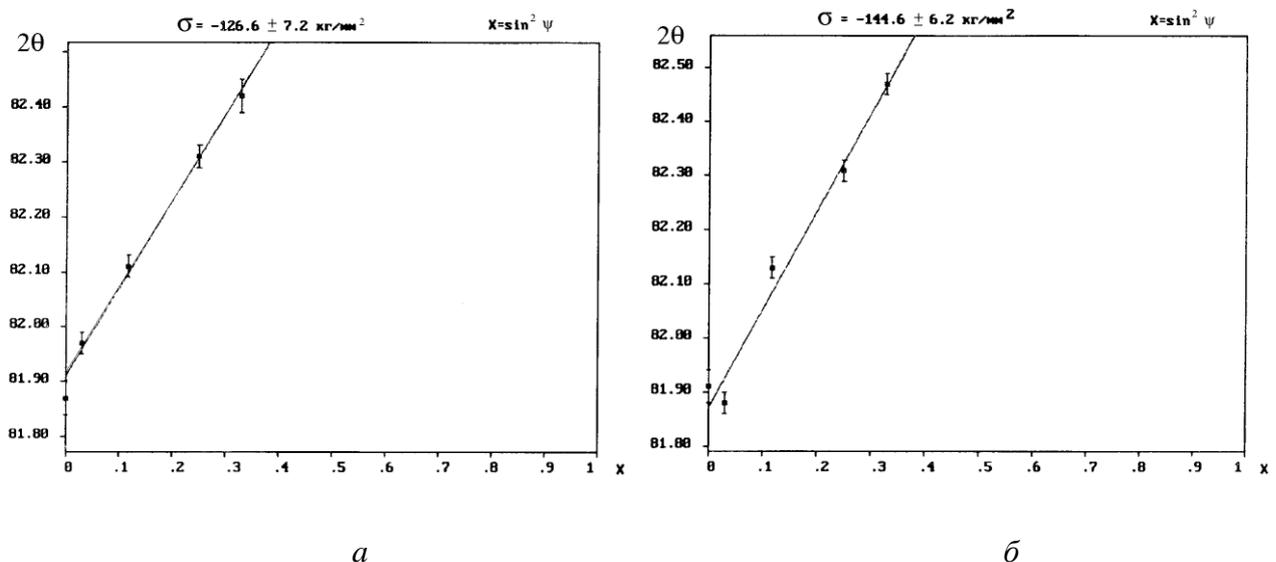


Рис. 5.2. Зависимость 2θ от ψ : -образцы с Nb - покрытием-1(a) и 2(б).

жения равны -2427 ± 748 МПа. Слишком высокое значение σ может быть обусловлено рядом причин, в частности:

1. Использованием «нерентгеновского» значения E .

2. Большой ошибкой измерения угла 2θ , что, в свою очередь, вызвано малой толщиной покрытия и посему использованием для анализа линии (110), расположенной под малыми дифракционными углами.

3. Неадекватностью модели «плосконапряженного состояния».

Образцы с покрытиями из ZrN и TiN. Нестехиометрический состав нитрида титана по данным Оже-спектроскопии – $\text{TiN}_{0,84}$. Анализируемая линия – (220). Данные съемки приведены в табл. 5.6, а графики зависимости (5.12) на рис. 5.6 и 5.7 соответственно.

В образце с покрытием TiN толщина последнего была настолько мала, что дифракционные линии покрытия зарегистрировать невозможно. Учитывая значения $E_{\text{ZrN}} = 400$ ГПа ($40\,000 \text{ кг/мм}^2$), $E_{\text{TiN}} = 440$ ГПа ($44\,000 \text{ кг/мм}^2$) и $\mu = 0.25$ (в обоих случаях), остаточные макронапряжения составили для ZrN $\sigma = -39 \pm 235$ МПа (напряжения очень малы), а для TiN $\sigma = -4457 \pm 944$ МПа. Как и в случае с Ti-покрытием, слишком высокое значение σ в покрытии TiN может быть обусловлено рядом причин, в частности:

1. Использованием неточного, в том числе «нерентгеновского», значения E . Например, в [248] приводится значение $E = 80$ ГПа. С этим значением величина σ окажется более чем в 5 раз ниже. В [246, 249] приведены значения модулей, по рентгеновским данным и по результатам механических испытаний. Указано, что «рентгеновские» и механические модули могут различаться в 1,5 раза. Причем в [249] величина E для TiN составляет 250–273 ГПа, а в [246] – 452–730 ГПа. В то же время, в обеих работах величина остаточных напряжений по результатам рентгеновских измерений составляла от 2340 до 3420 МПа, что с учетом всего сказанного можно признать близким к данным настоящей работы.

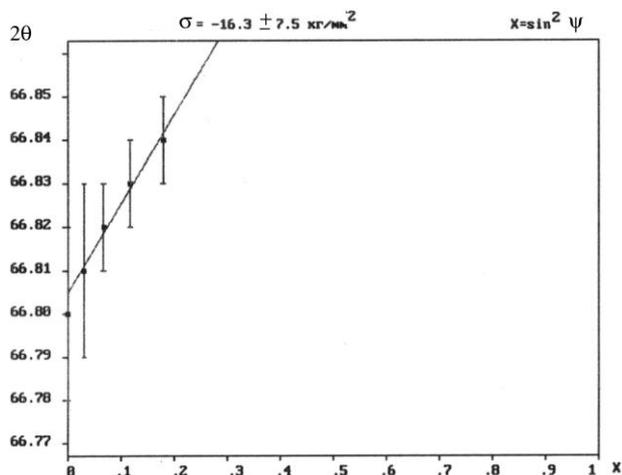


Рис. 5.4. Зависимость 2θ от ψ : - образец с Zr - покрытием

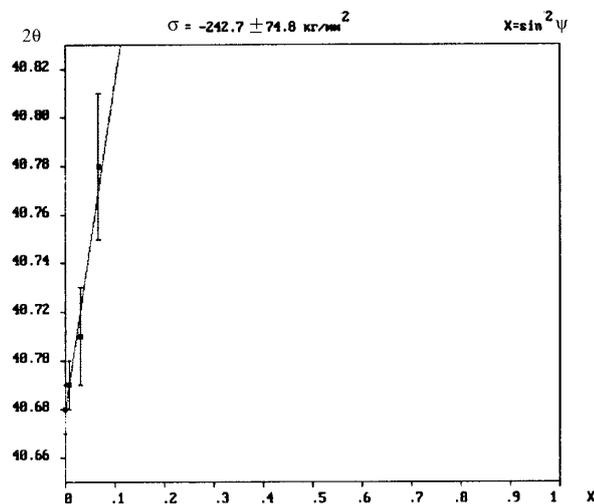


Рис. 5.5. Зависимость 2θ от ψ : - образец с Ti - покрытием

Таблица 5.6

Зависимость 2θ от ψ с $\text{TiN}_{0,84}$ и ZrN – покрытиями

образец.	Значение угла 2θ				
	$\psi=0$	$\psi=10$	$\psi=20$	$\psi=25$	$\psi=30$
ZrN	67.18 ± 0.005	67.19 ± 0.005	67.19 ± 0.01	67.18 ± 0.01	–
$\text{TiN}_{0.84}$	$72.62 \pm 0.07^*$	$72.66 \pm 0.06^*$	$72.75 \pm 0.05^*$	$72.83 \pm 0.04^*$	$72.89 \pm 0.04^*$

*Большая погрешность определения угла в покрытии TiN связана с малой интенсивностью линий, т.е. с малой толщиной покрытия.

Следует учесть, что фаза TiN имеет широкую область гомогенности и не исключено, что коэффициент E существенно зависит от точного состава этой фазы.

2. Относительно большой ошибкой измерения угла 2θ , что, в свою очередь, вызвано малой толщиной покрытия и посему использованием для анализа линии, расположенной под «средними» дифракционными углами;

3. Неадекватностью модели «плосконапряженного состояния». Этот вопрос требует более детального изучения, в частности, с использованием более толстых покрытий (≥ 10 мкм).

В то же время, отрицательный знак напряжений во всех случаях не вызывает сомнений. Это объясняется различием коэффициентов линейного

расширения покрытия и стальной подложки. Величина $\Delta\alpha=(\alpha_{\text{п}} - \alpha)$ во всех рассмотренных случаях отрицательная.

Во всех рассмотренных случаях расчетные и экспериментально определенные напряжения являются сжимающими, а в подложке – растягивающими. Максимальные растягивающие напряжения находятся в поверхностном слое подложки. Удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеру напряженного состояния получена на образцах с покрытиями на основе на основе Zr, Nb и $\text{TiN}_{0,84}$ (табл. 5.7). Следует отметить, что со снижением температуры конденсации покрытий величина оста-

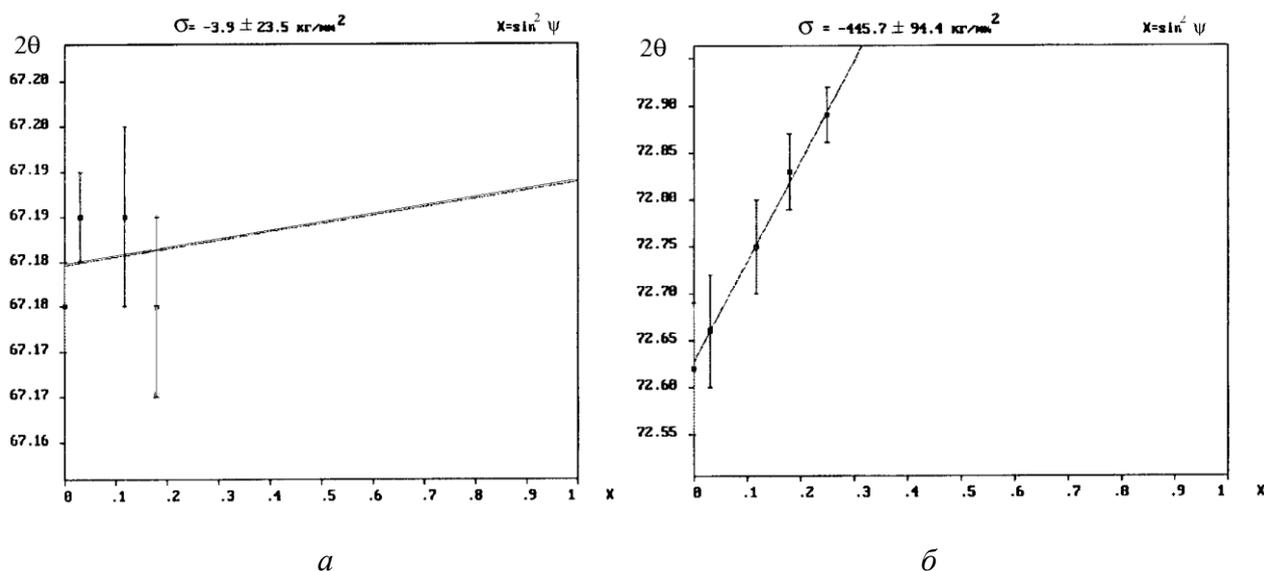


Рис. 5.6. Зависимость 2θ от ψ : а - ZrN – и б- $\text{TiN}_{0,84}$ покрытиями.

точных напряжений в них уменьшается (рис. 5.8).

Существенное влияние на величину остаточных напряжений оказывает нестехиометрический состав нитридных покрытий, причем это подтверждается как расчетными, так и экспериментальными данными. В частности, у образцов с покрытиями на основе нитрида титана величина сжимающих напряжений возрастает с уменьшением содержания азота в нитриде (рис. 5.9). При формировании покрытий на основе нитрида циркония зависимость величины сжимающих напряжений от содержания азота в нитриде имеет

экстремальный характер: максимальные сжимающие напряжения характерны для нитрида состава $ZrN_{0.86}$, а минимальные – для $ZrN_{0.75}$ и $ZrN_{1.0}$ (рис. 5.10).

Таблица 5.7
Расчетные и экспериментальные остаточные напряжения в покрытиях

Пок- рытие	Расчетные напряжения, МПа для T_k , °C				Экспериментальные напряжения, МПа	
	200	300	400	550	Данные РСА	Лит. данные
Ti	-214	-332	-451	-630	-2427±748	–
Zr	-211	-329	-446	-624	-163±75	–
Nb	-308	-480	-651	-908	-1300±65	–
TiN	-760	-1138	-1606	-2244	-4457±944	-1200...-2100±90 [213] -700...-1200 [15]
ZrN	-895	-1397	-1889	-2635	-39±235	-480±90 [239] -700...-1000 [15]
NbN	-758	-1179	-1600	-2232	–	–

Примечание: Толщина покрытий 2–4 мкм.

Таблица 5.8
Расчетные остаточные напряжения в ионно–плазменных покрытиях

Покрытие	Температура подложки и покрытия, °C	Остаточные напряже- ния, МПа
Ti	400	-452
TiN _{0.68}	550	-5250
TiN _{0.78}	550	-5107
TiN _{0.82}	550	-4696
TiN _{0.85} *	550	-4472
TiN _{0.89}	550	-3845
TiN _{0.98}	550	-3250
TiN	550	-2244
ZrN _{0.77}	550	-2321
ZrN _{0.86}	550	-2623
ZrN	550	-2162

Примечание: Экспериментальные остаточные напряжения в покрытиях на основе TiN_{0.84} -4457±944 МПа.



Рис. 5.8. Влияние температуры формирования покрытий на остаточные напряжения в покрытиях на основе ниобия.

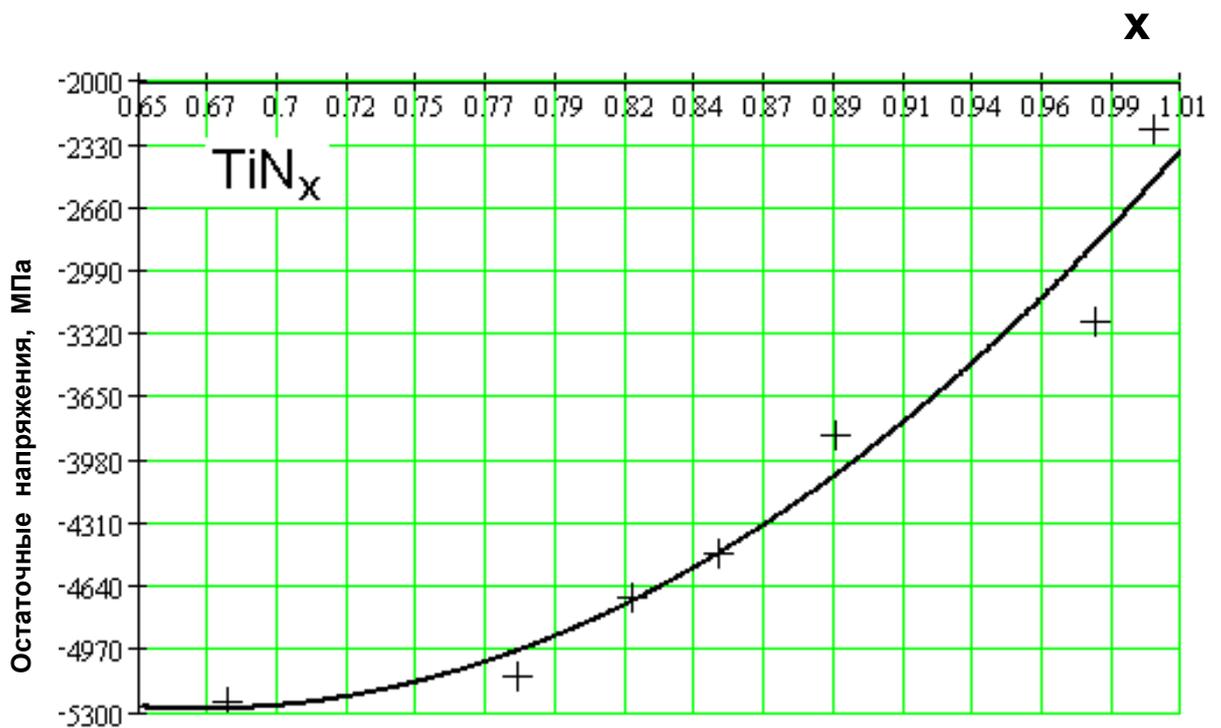


Рис. 5.9. Влияние нестехиометрии на остаточные напряжения в покрытиях на основе нитрида титана.

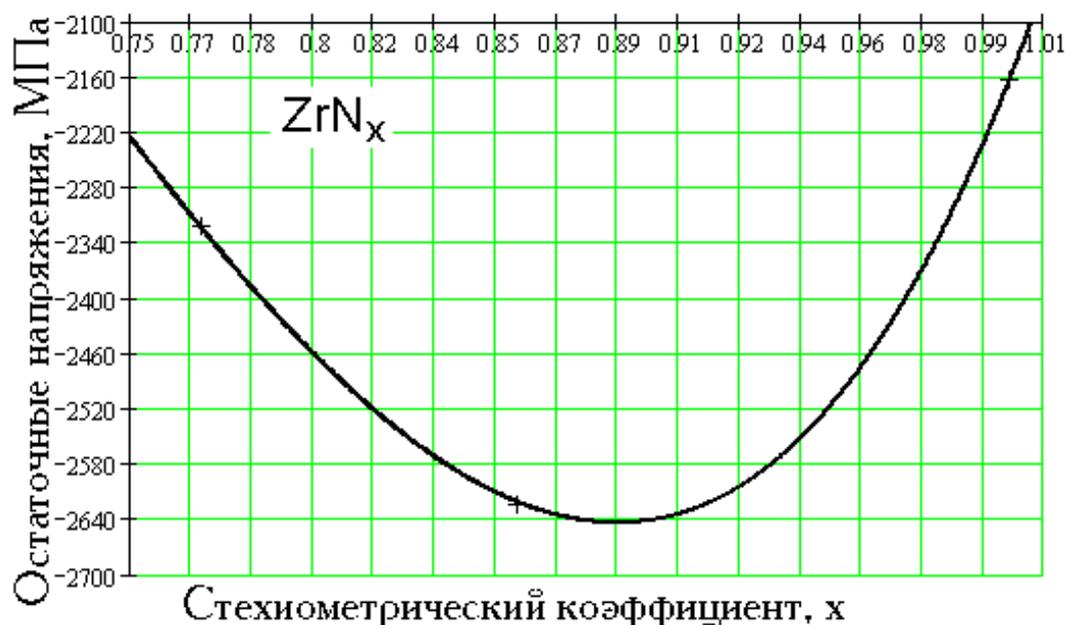


Рис. 5.10. Влияние нестехиометрии на остаточные напряжения в покрытиях на основе нитрида циркония.

Выводы по главе 5

1. Показано, что при плазменном напылении в вакууме тепловые явления и остаточные напряжения играют существенную роль в процессе формирования покрытий, поскольку знак и величина напряжений оказывает большое влияние на адгезию покрытия с основой. Для прогнозирования оптимальных напряжений в покрытиях используются как экспериментальные, так и расчетные методы их определения. Расчетные методы позволяют, используя известные данные по физико-механическим свойствам покрытий (модуль упругости, коэффициенты термического расширения и Пуассона), оперативно определять величину и знак остаточных напряжений в покрытии и подложке. Поэтому разработка метода прогнозирования величины и знака остаточных напряжений в покрытии и подложке представляет большой практический интерес.

2. В данной главе предложена усовершенствованная методика расчета напряжений в многослойных покрытиях (10 и более слоев), учитывающих различные сочетания материалов как подложки, так и защитных слоев. При расчете напряжений σ_j могут задаваться в широких пределах толщина каждого слоя, его температура и физико–механические свойства.

На основе полученных решений составлена программа на языке «Фортран» для расчета остаточных напряжений в многослойных покрытиях.

Рассчитаны остаточные напряжения в покрытиях на основе Ti, Zr, Nb, TiN_x , ZrN_x и NbN. Расчеты остаточных напряжений в нитридных покрытиях проводились с учетом наличия подслоя соответствующих металлов, образующих эти нитриды.

3. Рентгенографическим методом проведено экспериментальное определение остаточных макронапряжений. Макронапряжения определялись в рамках выбранной модели упругонапряженного состояния исследуемого поверхностного слоя, с учетом величины деформации решетки. При толщине слоя, не превышающей 10–20 мкм, напряжения определяли в рамках модели плосконапряженного состояния.

Исследованы образцы с покрытиями на основе ZrN и $TiN_{0.84}$. Нестехиометрический состав нитрида титана (по данным Оже–спектроскопии) – $TiN_{0.84}$. Остаточные макронапряжения составили для покрытий ZrN $\sigma = -39 \pm 235$ МПа, а для $TiN_{0.84}$ $\sigma = -4457 \pm 944$ МПа. Расчетные значения остаточных напряжений для $TiN_{0.85}$ составляют –4472 МПа.

Результаты исследования показывают, что во всех рассмотренных случаях расчетные и экспериментально определенные напряжения являются сжимающими, а в подложке – растягивающими. Максимальные растягивающие напряжения находятся в поверхностном слое подложки.

Получена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеру напряженного состояния на образцах с покрытиями

на основе $\text{TiN}_{0.84}$, Zr и Nb. Установлено, что со снижением температуры конденсации покрытий величина остаточных напряжений в них уменьшается.

4. Показано, что существенное влияние на величину остаточных напряжений оказывает химический состав (наличие нестехиометрии) нитридных покрытий, причем это подтверждается как расчетными, так и экспериментальными данными. В частности, у образцов с покрытиями на основе нитрида титана величина сжимающих напряжений возрастает (по абсолютной величине) от -2244 до -5250 МПа с уменьшением содержания азота в нитриде от $\text{TiN}_{1.0}$ до $\text{TiN}_{0.68}$. При формировании покрытий на основе нитрида циркония зависимость величины сжимающих напряжений от содержания азота в нитриде имеет экстремальный характер: максимальные сжимающие напряжения характерны для нитрида состава $\text{ZrN}_{0.86}$, а минимальные – для $\text{ZrN}_{0.75}$ и $\text{ZrN}_{1.0}$.

Глава 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ИОННО–ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ И КАРБИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ВАНАДИЯ И ХРОМА

Функциональные характеристики ионно–плазменных покрытий определяются их структурой, химическим и фазовым составом. Эти характеристики покрытий регламентируются универсальными технологическими параметрами процесса КИБ, такими как: давление реакционного газа, температура подложки и скорость осаждения покрытий. Эти параметры позволяют прогнозировать режимы формирования покрытий оптимального состава с заданными свойствами.

В то же время при формировании покрытий на установках КИБ различных конструкций, в качестве основных регулирующих параметров процесса (наряду с отмеченными выше) принимаются: ток разряда, потенциал смещения, индукция магнитного поля, продолжительность напыления и др., числовые значения которых различаются в зависимости от конструктивных особенностей установок и могут быть универсальными лишь в рамках определенной модификации установок [2, 9–11, 15, 17, 21, 22, 24, 30, 36–41, 55, 83, 86, 92, 109, 140, 145, 148, 149, 157, 167, 218, 228, 229, 237, 241, 247].

Технологический процесс подготовки образца (режущего инструмента) перед нанесением покрытия включает ряд последовательных операций:

- механическая очистка заключается в удалении механических загрязнений: остатков окалины и ржавчины, крупных скоплений смазочного материала. Окалины и ржавчины удаляются с помощью наждачной бумаги;

- шлифование поверхностей образца производится на полировальной установке с применением наждачных бумаг разной зернистости. (ГОСТ 6456–75);

– полирование на алмазной пасте. (ГОСТ 9206–70) с разной зернистостью: 60/40; 28/20 – для грубого полирования и 3/2 или 2/1 – для тонкого полирования. Полирование производится на полировальной установке с водяным охлаждением;

– обезжиривание образцов (режущего инструмента) в трихлорэтилене производится в стеклянном сосуде под вытяжным вентилятором;

– ультразвуковая очистка на установке «Серьга». В качестве моющих средств применяется ТМС (техническое моющее средство). Продолжительность очистки составляет 5–15 мин в зависимости от загрязненности поверхности;

– промывка в стеклянном сосуде с горячей водой 60–80°C;

– сушка в струе горячего воздуха;

– промывка и протирка каждого образца (режущего инструмента) этиловым спиртом – ректификатом (ГОСТ 5962–67) или в ацетоне непосредственно перед загрузкой в камеру.

Покрытия на быстрорежущую сталь наносились на ионно–плазменной установке. Стенки вакуумной камеры перед напылением прогревались горячей водой. Горячая вода циркулирует в рубашке вакуумной камеры. Температура камеры составляла 60–70°C. Нагревание стенок вакуумной камеры снижает адсорбцию водяного пара из окружающей среды на этапе загрузки и выгрузки образцов (режущего инструмента) из камеры; это способствует уменьшению продолжительности цикла откачки камеры перед очередным циклом нанесения покрытий, а также позволяет удалить с поверхности подложки летучие продукты, остающиеся после механической и химической обработок. Прогрев камеры проводился до давления 10^{-4} мм рт. ст. Предварительное давление в вакуумной камере составляло $4\div 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Ионно–плазменный метод нанесения покрытий включает следующие этапы:

– формирование плазменного потока частиц испаряемого вещества (титана, хрома и ванадия). Для управления плазменным потоком применяется фокусирующая магнитная катушка;

– ионная бомбардировка или ионная очистка поверхности режущего инструмента (образца) ионами титана хрома и ванадия. На этом этапе между катодом и подложкой создавалась высокое напряжение ($U_{с.и.б.}$ – потенциал смещения в процессе ионной бомбардировки). Очистка поверхности образца (режущего инструмента) достигалась при $U_{с.и.б.} = 800–1000$ В. В результате ионной бомбардировки в высоком вакууме происходит разогрев поверхностного слоя образца.

Нанесение покрытия на обработанную поверхность осуществлялось при потенциале смещения $U_c = 50–150$ В. Контроль температуры поверхности образца в интервале температур от 200 до 700°C проводился с помощью пирометра. Точность измерения составляла $\pm 25^\circ\text{C}$.

При формировании покрытий в камере ионно–плазменной установки, необходимо соблюдать следующие условия:

– обрабатываемые режущие инструменты (образцы) перед загрузкой в вакуумную камеру должны пройти операции очистки;

– обрабатываемые изделия необходимо расположить в вакуумной камере таким образом, чтобы покрываемая поверхность находилась перпендикулярно направлению плазменного потока;

– при ионной очистке установить на подложке напряжение 100–500В. По мере снижения частоты появления микродуг, необходимо плавно поднимать напряжение на подложке до 1000В. За изменением частоты появления микродуг наблюдают визуально и по показаниям амперметра. Об окончании процесса очистки судят по отсутствию микродуг. Давление в вакуумной камере при ионной очистке должно составлять $6.65 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Ток стабилизирующей катушки ~ 1 А, а ток фокусирующей катушки – 0.15–0.2А.

Продолжительность ионной очистки зависит от вида инструмента, его массы и величины температуры.

Перед загрузкой режущего инструмента (образца) в вакуумную камеру необходимо сделать следующие работы:

1. Очистить камеру: удалить остатки масла в камере и в трубопроводе; удалить пылинки с помощью пылесоса; протереть камеру бензином БР–1 («галоша»); проветрить.

2. Прогреть колпак камеры до температуры 60–70°C и одновременно откачать камеру до давления $P=10^{-4}$ мм рт. ст.

3. Откачать камеру до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В холостом режиме установить регулирующие параметры процесса напыления. Ток дуги и ток магнитной катушки. Необходимо проработать на холостом ходу, изменяя напряжение на подложке от 50 до 1000 В. Эту операцию повторить для каждого источника плазмы и соответственно установить режимы процесса напыления с учетом материала катода (например, для титана, хрома, ванадия и др.).

Технологические параметры процесса КИБ при осаждении износостойких покрытий на сверла с Ø16 следующие:

1. При осаждении трехкомпонентного нитридного покрытия на основе хрома и титана: предварительное давление в вакуумной камере $P=6 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., ток дуги на хромовом катоде $I_{д(Сr)}=125A$, ток катушки $I_{к(Сr)}=0.6A$, ток дуги на титановом катоде $I_{д(Тi)}=135A$, ток катушки $I_{к(Тi)}=0.5A$, потенциал смещения $U_c=70B$, давление азота в вакуумной камере $P_{N_2}=3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

2. При осаждении покрытий на основе нитридов хрома и ванадия: ток дуги на хромовом катоде $I_{д(Сr)}=90A$, ток катушки $I_{к(Сr)}=0.2A$, ток дуги на ванадиевом катоде $I_{д(V)}=0.6A$. Ионную очистку производили при $U_{с.и.б.}=300B$, продолжительность очистки $\tau=20$ с, потенциал смещения при осаждении покрытия $U_c=70-80B$, давление азота $P_{N_2}=2.2-3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Технологические режимы при осаждении покрытий на метчиках (8x1.25) методом КИБ следующие: ток дуги на хромовом катоде $I_{д(Сr)}=90$ А,

ток катушки $I_{k(Cr)}=0.6$ А, ток дуги на титановом катоде $I_{d(Ti)}=120$ А, ток катушки $I_{k(Ti)}=0.8$ А, напряжение на подложке при ионной очистке $U_{ио}=350$ В., продолжительность очистки $\tau_{ио}=1' 15''$, потенциал смещения при осаждении покрытий $U_c=1000$ В, давление азота $P_{N_2}=2.6-3.0 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Технологические параметры метода КИБ при осаждении покрытий на основе нитридов ванадия и хрома на концевых фрезах $\varnothing 30$ из материала Р6М5К5 следующие: давление в камере при ионной очистке $P=5.2 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст., ток дуги на хромовом катоде $I_{d(Cr)}=95$ А, ток катушки $I_{k(Cr)}=0.2$ А, ток дуги на ванадиевом катоде $I_{d(V)}=100$ А, ток катушки $I_{k(V)}=0.6$ А, продолжительность ионной очистки $\tau_{ио}=1' 20''$; потенциал смещения $U_c=150$ В.

Микротвердость карбидов на основе титана, циркония и гафния изменяется в зависимости от состава – линейно. С увеличением количества углерода в карбидах, микротвердость их повышается, высокая микротвердость соответствует карбидам предельного состава $\sim MeC_{1.0}$ (где $Me=Ti, Zr, Hf$). Анализ концентрационных зависимостей микротвердости VC_x и NbC_x показывает, что кривая микротвердости для карбида ниобия имеет экстремальный характер, и высокой твердостью характеризуются карбиды ниобия в интервале $NbC_{0.76}-NbC_{0.82}$, а у карбидов ванадия – нестехиометрический карбид $VC_{0.87}$.

На р–Т– диаграмме системы Ti–C (рис. 3.7), начиная с давления 0.02 Па, в интервале температур от 200 до ~ 400 °С фазовый состав покрытий $TiC_{1.0}+C$. В пределах 0.02–0.04 Па количество углерода минимально. Отсюда следует, что процесс формирования покрытий на основе карбидов титана необходимо провести по следующим режимам: $p=0.02-0.04$ Па, $t=200-400$ °С, при этом покрытие имеет предельно высокую твердость, $H_\mu=31-32$ ГПа.

Таким образом, можно определить области и назначить технологические параметры ионно–плазменного процесса для формирования покрытий на основе карбидов циркония, гафния, ванадия и ниобия и др. через давления реакционного газа (Па), температуру процесса (°С) и соотношение потоков газа и металла, а не через ток разряда (I_p), потенциал смещения (U_c) и др., по-

сколькo неизвестно, на какой установке в производстве будет осуществляться осаждение покрытий. Последние же параметры (I_p , U_c), зависят от конструктивных особенностей установок, и поэтому их использование ограничивается типом установок.

Технологические режимы формирования оптимальных составов покрытий на основе карбидов и нитридов циркония и титана с высокой микротвердостью представлены в табл. 6.1 и 6.2.

Таблица 6.1
Режимы формирования ионно–плазменных покрытий на основе циркония

Состав покрытия		Zr	ZrN	ZrC
Ионная очистка	Напряжение, В	650–700	650–700	650–700
	Ток, А	0.5–0.7	0.5–0.7	0.5–0.7
	Напряжение смещения, В	100	100	100
	Ток смещения, мА	100	100	100
	Давление аргона, мм рт. ст.	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
	Продолжительность очистки, мин	10	10	10
Напыление	Материал катода	Zr	Zr	Zr
	Ток дуги, А	72–75	75	77–78
	Напряжение дуги, В	40	40	40
	Ток смещения, мА	500	500	500
	Напряжение смещения, В	20	20	20
	Реакционный газ	–	N ₂	C ₂ H ₂
	Давление реакционного газа, Па	0.001	1.06–0.004	0.011–0.014
	Продолжительность напыления, мин	12	12	12

Разработан технологический процесс формирования покрытий на основе карбидов и нитридов титана, циркония с использованием (р–Т) – диаграмм.

Разработанные ионно–плазменные нитридные покрытия были апробированы на метчиках и сверлах при обработке титанового сплава ВТ–22 и стали 12x18Н10Т в условиях серийного производства в Государственном акционерном обществе Ташкентского авиационного производственного объединения им. В. П. Чкалова (ГАО ТАПО им. Чкалова).

Таблица 6.2

Режимы формирования ионно–плазменных покрытий на основе титана

Термообработка		Ti	TiN	TiC
Ионная очистка	Напряжение, В	700	700	700
	Ток, А	0.6	0.6	0.6
	Напряжение смещения, В	100	100	100
	Ток смещения, мА	100	100	100
	Давление аргона, мм рт.ст.	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
	Продолжит. Очистки, мин	10	10	10
Напыление	Материал катода	Ti	Ti	Ti
	Ток дуги, А	70–73	70–73	70–73
	Напряжение дуги, В	40	40	40
	Ток смещения, мА	500	500	500
	Напряжение смещения, В	10	10	10
	Реакционный газ	–	N ₂	C ₂ H ₂
	Давл. реакц. газа (вакуум), Па	0.001	0.4–0.04	0.02–0.04
	Продолжительность напыления, мин	12	12	12

На сверла Ø1.6 из быстрорежущей стали P18 наносились двухкомпонентные нитридные покрытия –TiN, трехкомпонентные (Ti,Cr)N и (V,Cr)₂N+(V,Cr)N. Сверление отверстий на материале 12X18H10T проводилось на станке НС–12 при n=3600 об/мин и ручной подаче. В качестве смазочно–охлаждающей жидкости использовалась олеиновая кислота. В результате испытания установлено, что сверла с покрытием (Cr–Ti)N работают лучше, чем с покрытием из TiN на стали 12X18H10T.

Стойкость сверл с (Cr,Ti)N и TiN покрытиями в среднем 1.8–2 раза выше серийных, а (V,Cr)₂N+(V,Cr)N – 3.5 раза.

При нарезании резьбы на каретках закрылков 1.7601. 1351. 510. –810.000 из материала ВТ–22 определялась износостойкость метчиков с ионно–плазменными покрытиями (Cr,Ti)N. Установлено, что износостойкость метчиков с покрытиями в среднем 2.6 раза выше, чем без покрытия.

Трехкомпонентные нитридные покрытия на основе ванадия и хрома наносились на концевые фрезы Ø30 из быстрорежущей стали P6M5K5. Изно-

состойкость концевых фрез с покрытиями 2.5–3 раза выше, чем без покрытия при обработке самолетных деталей из титанового сплава ВТ–22.

Выводы по главе 6

1. Показано, что свойства покрытий регламентируются универсальными технологическими параметрами процесса КИБ, такими как: давление реакционного газа, температура подложки и скорость осаждения. Установлено, что эти параметры позволяют прогнозировать режимы формирования покрытий оптимального состава с заданными свойствами. Широко используемые (наряду с отмеченными выше) при формировании покрытий регулирующие параметры процесса: ток разряда, потенциал смещения, индукция магнитного поля, продолжительность напыления и др. могут быть универсальными лишь в рамках определенной модификации установок поскольку числовые значения их могут различаться в зависимости от конструктивных особенностей установок.

2. Разработан технологический процесс формирования одно – и многокомпонентных карбидных и нитридных покрытий с заданными свойствами на режущем инструменте (сверла, метчики, фрезы).

3. Разработанные ионно–плазменные нитридные покрытия апробированы на метчиках и сверлах при обработке титанового сплава ВТ–22 и стали 12Х18Н10Т в условиях серийного производства в Государственном акционерном обществе Ташкентского авиационного производственного объединения им. В. П. Чкалова. Установлено, что стойкость сверл с $(Cr,Ti)N$ – и TiN – покрытиями, в среднем 1.8–2 раза выше серийных, а с покрытием $(V,Cr)_2N+(V,Cr)N$ – в 3.5 раза.

При нарезании резьбы на каретках закрылков из сплава ВТ–22 установлено, что износостойкость метчиков с ионно–плазменными покрытиями на основе $(Cr,Ti)N$, в среднем, 2.6 раза выше, чем без покрытия.

Показано, что износостойкость концевых фрез из быстрорежущей стали P6M5K5 с многокомпонентными покрытиями на основе нитридов ванадия и хрома в 2.5–3 раза выше, чем без покрытия при обработке самолетных деталей из титанового сплава BT–22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что при разработке ионно–плазменных покрытий новых составов для режущих инструментов наряду с легированием (по металлической составляющей) необходимо учитывать влияние нестехиометрии (по неметаллической составляющей) на эксплуатационные свойства материала покрытия, поскольку концентрация неметалла (углерода, азота) в карбидах и нитридах оказывает существенное влияние на величины коэффициента термического расширения α_t , модуля упругости E , коэффициента Пуассона μ и, следовательно, на напряженное состояние в поверхностном слое инструмента.

2. Разработана модель процесса вакуумного ионно–плазменного напыления, заключающаяся в определении фазового и химического составов покрытий, а также установлении взаимосвязи между технологическими параметрами процесса КИБ и составом покрытий. Для расчета фазового состава покрытий, формируемых ионно–плазменным напылением, применен термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем (метод Гиббса), базирующийся на программном комплексе АСТРА. Исходными данными при моделировании процесса ионно–плазменного напыления являются давление реакционного газа в камере, скорость осаждения покрытия и температура подложки. Проведены расчетно–экспериментальные исследования фазового и химического состава покрытий на основе нитридов титана, циркония, ванадия и хрома. Установлено, что расчетный и экспериментальный фазовые составы покрытий на основе нитридов титана и циркония при ионно–плазменном напылении имеют качественно и количественно близкие значения. Разработаны p – T – диаграммы, позволяющие прогнозировать фазовый и химический состав покрытий с оптимальными свойствами в зависимости от давления газа и температуры процесса при заданной скорости осаждения.

3. Расчетом и экспериментом (методами рентгеноструктурного анализа и Оже–спектроскопии) установлено, что на фазовый и химический состав ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, циркония, ванадия и хрома оказывают существенное влияние давление азота и температура. Так, при давлении азота в вакуумной камере $P=1.06$ Па и температуре подложки $200\text{--}300^\circ\text{C}$ покрытие, по данным эксперимента, состоит из нитрида титана сверхстехиометрического состава $\text{TiN}_{1.17}$. (расчет – $\text{TiN}_{1.20}$). С уменьшением давления азота до 0.008 Па и ниже покрытие содержит фазу – $\text{TiN}_{0.83}$ ($\text{TiN}_{0.84}$ – расчет).

При формировании покрытий на основе нитрида циркония установлено, что в пределах давлений $1.06\text{--}0.04$ Па в интервале температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ расчетный фазовый и химический состав покрытия на основе нитрида циркония – $\text{ZrN}_{0.90}$, а экспериментальный – $\text{ZrN}_{0.88}$. С уменьшением давления азота в вакуумной камере с 0.04 до 0.004 Па и ниже, при тех же температурах осаждения, покрытие, согласно расчету, содержит фазу $\text{ZrN}_{0.84}$, а по экспериментальным данным – $\text{ZrN}_{0.82}$.

Согласно данным фазового рентгеноструктурного и химического анализов, покрытие на основе нитрида ванадия, сформированное при давлении азота 0.28 Па и температуре подложки 550°C состоит из VN_x с параметром решетки $a=0.4123$ нм. Полученное покрытие содержит 84 мас.% V и 16 мас.% азота, что соответствует нестехиометрическому составу нитрида ванадия – $\text{VN}_{0.68}$.

Исследован фазовый состав покрытия при ионно–плазменном напылении нитридов хрома. Расчетом установлено, что при давлении 0.28 Па покрытие, в зависимости от температуры подложки, состоит из CrN ($525\text{--}527^\circ\text{C}$), $\text{Cr}_2\text{N}+\text{CrN}$ ($528\text{--}529^\circ\text{C}$) и Cr_2N ($530\text{--}550^\circ\text{C}$). С уменьшением давления азота расширяется температурный интервал существования динитрида хрома. Фазовый рентгеноструктурный анализ покрытия совместно с химиче-

ским анализом по азоту позволил установить, что покрытие содержит три фазы: 74 % Cr_2N , 26 % CrN и следы хрома.

4. Рентгеноструктурным анализом установлено, что покрытие на основе карбида титана, сформированное на стали Р6М5К5, содержит фазу TiC (с решеткой типа В1 и периодом $a = 0.4331 \pm 0.0010$ нм). Размер кристаллитов фазы TiC , определенный из уширения дифракционных линий, очень мал – $D \leq 10$ нм. Покрытие имеет очень высокодисперсную микроструктуру или является аморфным. Максимум этой «диффузной» линии не совпадает по положению с линиями фазы TiC стехиометрического состава.

Методом спектроскопии Оже–электронов установлено, что покрытие на основе TiC_x , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 1.1 Па, содержит 70 мас. % TiC и 30 мас. % C (расчет – 71.3 мас.% $\text{TiC}_{1.0}$ + 28.7 мас.% C), а сформированное при давлении ацетилена 0.004 Па, содержит 83 мас. % TiC и 17 мас. % C (расчет – 82.4 мас.% $\text{TiC}_{0.60}$ + 17.6 мас.% C).

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), углерод в покрытии $\text{TiC}_x + \text{C}$ находится в алмазоподобном состоянии.

Экспериментально установлено, что покрытие на основе ZrC_x , нанесенное при давлении ацетилена 0.7 Па, содержит в мас. %: 70.7% ZrC и 29.3% C , а при давлении ацетилена 0.007–0.008 Па оно состоит только из нестехиометрического карбида – $\text{ZrC}_{0.78}$.

5. Термодинамическим расчетом показано, что нитриды титана и хрома в покрытиях образуют при температурах до 500°C , давлениях (0.04–0.28 Па) и скоростях осаждения (0.2–1.0 мкм/мин) непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}_x$ на базе моонитридов. Фазовым рентгеноструктурным и микрорентгеноспектральным анализами установлено, что покрытие в основном состоит из твердого раствора $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{N}_{0.47}$ с решеткой ГЦК типа NaCl .

Расчет показал, что при росте температуры свыше 500°C покрытие становится гетерофазным, включающим наряду с твердым раствором $(\text{TiCr})\text{N}$ либо динитрид хрома – Cr_2N при (600°C), либо хрома – Cr (при 700°C).

6. Показано, что в системе V–Cr–N образуются твердые растворы на базе моно- и динитридов ванадия и хрома – (V,Cr)N и (V,Cr)₂N. Термодинамический расчет показал, что если при одинаковых скоростях осаждения хрома и ванадия ($V_{Cr}/V_V=1$) соотношение VN и CrN приблизительно равно 49.23 и 50.76 мас.% соответственно (при 0.27 Па и 200–400 °С), то при соотношении скоростей осаждения $V_{Cr}/V_V=0.7$ количество VN в твердом растворе (V,Cr)N увеличивается на 15 мас.%.

Микрорентгеноспектральным и фазовым рентгеноструктурным анализами установлено, что в случае $V_{Cr}/V_V=1$ покрытие содержит 34 мас.% хрома, 56 мас.% ванадия и 10 мас.% азота и имеет фазовый состав – 89 % (V, Cr)₂N, 11%(V, Cr)N. При соотношений скоростей напыления хрома и ванадия $V_{Cr}/V_V=0.7$ существенно изменяется химический состав покрытия: возрастает концентрация ванадия с 56 до 68.6 % и уменьшается содержание хрома в покрытии с 34 до 22.4 мас.%; содержание азота изменяется незначительно – уменьшается с 10 до 9 мас.%. Соотношение фаз в покрытии меняется в сторону уменьшения доли твердого раствора на базе динитридов ванадия и хрома: 79 % (V, Cr)₂N; 21 % (V, Cr)N. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными показывает их хорошее соответствие.

7. Исследована зависимость эксплуатационных свойств ионно-плазменных покрытий, содержащих нитриды титана, хрома, ванадия и твердые растворы на их основе, от легирования. Установлено, что микротвердость ($H_{0.5H}$) исследованных покрытий изменяется в пределах 16–30 ГПа. Среди изученных покрытий самой высокой твердостью обладает нитрид титана–TiN_{0.84} (26–30 ГПа). Легирование TiN хромом [(Ti_{0.55}Cr_{0.45})N_y] уменьшает его твердость до 20–22 ГПа. Аналогичная тенденция снижения микротвердости наблюдается и при легировании нитрида ванадия (VN_{0.68}) хромом. Микротвердость покрытия на основе нитридов хрома (74 % Cr₂N, 26 % CrN) колеблется в пределах 16–20 ГПа.

Исследования микрохрупкости покрытий на основе нитридов хрома, титана, ванадия и твердых растворов $(\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}_y$, $(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{N}_y+(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}_y$, показали, что наибольшей хрупкостью обладает $\text{TiN}_{0.84}$. Легирование нитридов титана и ванадия хромом уменьшает микрохрупкость покрытия.

Износостойкость образцов и инструмента с покрытиями в 1.1–3.5 раза выше, чем без них. При этом наибольшей износостойкостью обладают стали с многокомпонентными покрытиями на основе твердых растворов $(\text{Ti}_{0.55}\text{Cr}_{0.45})\text{N}_y$ и $(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{N}_y+(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})\text{N}_y$. Эти покрытия на быстрорежущей стали при температуре 600°C существенно (в 2.5 – 3 раза) повышают её жаростойкость.

8. Исследовано влияние состава покрытий на стойкость режущего инструмента, работающего в условиях схватывания с обрабатываемой деталью при температурах, выше которых может наступить перенос. Величиной, характеризующей относительную сопротивляемость металла указанному взаимодействию, выбрано время t_i , необходимое для разогрева материала в месте контактирования до критической температуры. Условие надежной работы инструмента с покрытием: $[t_i \text{ покрытия на инструменте} / t_i \text{ заготовки}] > 1$.

Показано, что в большинстве случаев повышенной износостойкостью при обработке стали, сплавов титана и никеля обладают карбиды и нитриды переходных металлов и в первую очередь нитриды IV группы и карбиды V группы. Установлено, что выбранный метод расчета дает хорошее соответствие с экспериментальными данными о повышении износостойкости инструмента из сталей У8, Р6М5К5, твердых сплавов Т15К6 и ВК6 за счет нанесения карбидных и нитридных покрытий в процессе резания сталей 20 и 45.

Показано, что покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов, согласно расчетным и экспериментальным данным, можно расположить по убыванию износостойкости (при обработки стали 45, титановых и

никелевых сплавов) в следующей последовательности: $TaC_{0.96}$, WC , $TaC_{0.8}$, HfC , $TiC_{0.96}$, $ZrC_{0.97}$, $TiN_{0.83}$, ZrN , HfN , $VC_{0.9}$, TaN , W_2C и др.

9. Склерометрическим методом определены механические свойства и адгезионная прочность ионно–плазменных покрытий на основе ниобия, циркония, нитрида циркония, титана и его сплавов ($Ti-5.6V-1Al$, $Ti-15Co-6.6Cr$), сформированных на хромозотистой стали X24A1. Показано, что по уменьшению адгезионной прочности с основой все исследованные покрытия можно выстроить в следующей последовательности: сплав ($Ti-15Co-6.6Cr$), Zr , ZrN , Ti , Nb , сплав ($Ti-5.6V-1Al$).

10. Предложена усовершенствованная методика расчета напряжений в многослойных покрытиях (с использованием программы на языке «Фортран»), учитывающая различные сочетания материалов как подложки, так и защитных слоев. Рассчитаны остаточные напряжения в покрытиях на основе Ti , Zr , Nb , TiN_x , ZrN_x и NbN .

Определение остаточных макронапряжений в покрытиях рентгенографическим методом показало, что они в покрытиях на основе ZrN_x и $TiN_{0.84}$ являются сжимающими и равны соответственно $\sigma = -39 \pm 235$ МПа и $\sigma = -4457 \pm 944$ МПа. Получена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных по характеру напряженного состояния на образцах с покрытиями на основе $TiN_{0.84}$, Zr и Nb . Показано, что существенное влияние на величину остаточных напряжений оказывает химический состав (наличие нестехиометрии) нитридных покрытий: у образцов с покрытиями на основе нитрида титана величина сжимающих напряжений возрастает (по абсолютной величине) от -2244 до -5250 МПа с уменьшением содержания азота в нитриде от $TiN_{1.0}$ до $TiN_{0.68}$. При формировании покрытий на основе нитрида циркония зависимость величины сжимающих напряжений от содержания азота в нитриде имеет экстремальный характер: максимальные сжимающие напряжения характерны для нитрида состава $ZrN_{0.86}$, а минимальные – для $ZrN_{0.75}$ и $ZrN_{1.0}$.

11. Показано, что свойства покрытий регламентируются универсальными технологическими параметрами процесса КИБ, такими как: давление реакционного газа, температура подложки и скорость осаждения. Установлено, что эти параметры позволяют прогнозировать режимы формирования покрытий оптимального состава с заданными свойствами.

Широко используемые (наряду с отмеченными выше) при формировании покрытий регулирующие параметры процесса: ток разряда, потенциал смещения, индукция магнитного поля, продолжительность напыления и др. могут быть универсальными лишь в рамках определенной модификации установок.

12. Разработан технологический процесс формирования одно – и многокомпонентных карбидных и нитридных покрытий с заданными свойствами на режущем инструменте (сверла, метчики, фрезы). Разработанные ионно–плазменные нитридные покрытия апробированы на метчиках и сверлах при обработке титанового сплава ВТ–22 и стали 12Х18Н10Т в условиях серийного производства в Государственном акционерном обществе Ташкентского авиационного производственного объединения им. В. П. Чкалова.

Установлено, что стойкость сверл с $(Cr,Ti)N$ – и TiN – покрытиями, в среднем, 1.8–2 раза выше серийных, а с покрытием $(V,Cr)_2N+(V,Cr)N$ – в 3.5 раза. Износостойкость метчиков с ионно–плазменными покрытиями на основе $(Cr,Ti)N$ (при нарезании резьбы на каретках закрылков из сплава ВТ–22) в среднем, 2.6 раза выше, чем без покрытия.

Показано, что износостойкость концевых фрез из быстрорежущей стали Р6М5К5 с многокомпонентными покрытиями на основе нитридов ванадия и хрома в 2.5–3 раза выше, чем без покрытия при обработке самолетных деталей из титанового сплава ВТ–22.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Августиник А. И., Орданьян С. С., Фищев В. Н., Кудряшева Л. В.**// Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т.9 №7. С. 1169 – 1171; №8. С. 1358 – 1361.
2. **Агафонов В. Д., Гутикова Н. Н.** Комбинированное упрочнение режущего инструмента нанесением покрытий методом КИБ с последующим эпиламированием // Двигателестроение. 1989. №4. С. 36–37.
3. **Адамовский А. А.** Исследование абразивных свойств и взаимодействия тугоплавких инструментальных материалов с обрабатываемыми поверхностями: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1975. 27с.
4. **Адамовский А. А., Карюк Г. Г.** Влияние характера связи в бескислородных тугоплавких соединениях на их свойства в процессах абразивной обработки// Физико–химические свойства тугоплавких соединений и сплавов: Сб. научных работ. Киев: Институт сверхтвердых материалов, 1981. С. 107–114.
5. **Айвазов М. И., Резчикова Т. В., Дегтярова В. Ф.** Синтез твердых растворов в системах TiN–CrN и VN–CrN // Неорганические материалы. 1975. Т.11. №2. С. 242–244.
6. **Андриевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.** Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232с.
7. **Андриевский Р. А., Уманский Я. С.** Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 239с.
8. Анализ поверхности методами Оже– и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. **Д. Бриггса и М. П. Сиха.** М., Мир, 1987. 598с.

9. **Андреев А. А., Гаврилко И. В., Кунченко В. В., Локошко В. В. Сопрыкин Л. И.** Исследование некоторых свойств конденсатов Ti-N₂, Zr-N₂, полученных осаждением плазменных потоков в вакууме (способ КИБ) // Физика и химия обработки материалов. 1980. №3. С.64–67.

10. **Андриевский Р. А., Белоконь И.А., Кылосов Н. П., Фуксман З. Х.** Композиционные покрытия на основе нитрида титана // Современные методы наплавки, упрочняющие защитные покрытия и используемые материалы: 4 Укр. респ. науч.–техн. конф. 20–22 ноябрь., 1990: Тез. докл. Харьков, 1990. С.144.

11. **Андриевский Р. А., Анисимова И. А., Анисимов В. П.** Формирование структуры и микротвердость многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов Ti, Zr, Nb и Cr// Физика и химия обработки материалов. 1992. № 2.С.99–103.

12. **Аукштакальнис П.С.** Некоторые вопросы процесса деформации в зоне конического отпечатка при определении механических характеристик стали. Автореферат дисс. ... канд.техн.наук. Каунас, 1956. 25 с.

13. **Бакли Д.** Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. М.: Машиностроение, 1986. 360с.

14. **Бананов С. С.** Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд–во Сиб. отд. АН СССР, 1962.

15. **Барвинок В. А.** Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990. 384с.

16. **Барвинок В. А.** Оптимизация технология получения покрытий плазменными и ионно–плазменными вакуумными методами// Проблемы машиностроения и автоматизации. 1993. №6. С.21–23.

17. **Барвинок В. А., Богданович В. И., Бунова Г. З.** Основы управления технологическим процессом нанесения плазменных покрытий в вакууме// Прогрессивные методы в технологии производства авиадвигателей. Куйбышев. 1986. С.76–84.

18. **Бельский Е. И., Ситкевич М. В., Траймак Н. С.** Упрочнение литых и деформированных инструментальных сталей. Минск: Наука и техника, 1982. 280с.

19. **Беляев С.Е., Понарьина Т.К.** Упрощенный метод определения механических свойств конструкционных сталей. //Сб. статей «Методы контроля металлов и сплавов». 1951. М.: Оборонгиз. С.81–92.

20. **Беляев С.Е., Панарьина Т.К.** Упрощенные методы определения механических свойств конструкционных сталей.//Заводская лаборатория 1951. 17, №6. С.723–728.

21. **Береснев В. М., Толок В. Т., Савченко И. А.** Вакуумно–плазменные композиционные покрытия на основе тугоплавких соединений // Современные методы наплавки, упрочняющие защитные покрытия и используемые материалы. 4 Укр. респ. науч.–техн. конф. 20–22 ноябрь., 1990: Тез. докл. Харьков, 1990. С. 97–98.

22. **Бецофен С. Я., Петров Л. М., Лазарев Э. М., Коротков Н. А.** Структура и свойства ионно–плазменных покрытий TiN // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 3. С.158–165.

23. **Биргер И.А.** Остаточные напряжения. М.: Машгиз. 1963.232с.

24. **Бобина М. Н., Лоскутов В. Ф., Назаренко Е. И.** Повышение свойств карбидных покрытий на основе ниобия путем легирования их ванадием // Защитные покрытия на металлах. 1990. Вып. 24. С. 68–70.

25. **Болгар А. С., Литвиненко В. Ф.** Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 284 с.

26. **Болгар А.С., Литвиненко В.Ф., Тимофеева И.И.** Термодинамические свойства и прочность химической связи моонитридов переходных металлов// Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев, 1977. С.116–121.

27. **Бологов Д.В., Демин М.А., Карпман М.Г., Козлов И.А., Лихачева Т.Е., Сайдахмедов Р.Х.** Исследование микрохрупкости покрытий, формиру-

емых ионно–плазменным методом// Материалы VIII международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». Ярополец. 11–15 февраля 2002. С.142–147.

28. **Большев Л. Н., Смирнов Н. В.** Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1965. 474 с.

29. **Борисов В.Г.** Исследование зависимости между характеристиками твердости и пластичности металлов. Дисс. канд. техн. наук. М., 1968. 134с.

30. **Брень В. Г., Кунченко В. В., Локошко В. В., Маштакова Г. С., Падалка В. Г., Сопрыкин Л. И.** Износостойкие нитридосодержащие покрытия на основе сплавов молибдена, полученные методом КИБ //Защита металлов. 1981. Т. 17. №3. С. 284–289.

31. **Букатов В. Г., Рымашевский Г. А., Федоров В. Б.** //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т.7. №3. С. 519 – 520.

32. **Бякова А. В., Васильев А. И., Власов А. А.** Об износостойкости покрытий из нитрида титана в условиях фреттинг–коррозии // Трение и износ. 1992. Т.13. №4. С. 674–682.

33. **Бякова А. В.** Влияние структурного состояния покрытий из нитрида титана на их прочность // Сверхтвердые материалы. 1992. №5. С. 30–37.

34. Вакуумная техника: справочник / **Фролов Е. С., Минайчев В. Е., Александрова А. Т.** и др. Под общ. ред. **Фролова Е. С., Минайчева В. Е.** М.: Машиностроение, 1992. 480 с.

35. **Васильев Д.М., Трофимов Б.Б.** Современное состояние рентгенографического способа измерения макронапряжений // Зав. лаборатория, 1984, № 7. С.20–29.

36. **Верещака А. С., Третьяков И. П.** Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. 192 с.

37. **Верещака А. С., Волин Э. М., Вахид Х.** Режущие инструменты с композиционными покрытиями для обработки различных конструкционных материалов// Вестник машиностроения. 1984. №8. С. 32–35

38. **Верещака А. С., Козачкин М. П., Сулейманов И. У., Кузин В. В.** К вопросу о диагностике состояния твердосплавных инструментов с покрытием в условиях использования ГПС // Вестник машиностроения, 1988. №9. С 40–44.

39. **Верещака А. С., Кириллов А. К.** Работоспособность инструмента с комплексной поверхностной обработкой при протягивании слоисто-композиционных материалов // Поверхностный слой, точность и эксплуатационные свойства деталей машин. М.: 1990. С. 23.

40. **Верещака А. С., Деревлев П. С.** Повышение производительности фрезерования конструкционных сталей твердосплавным инструментом с покрытием//Высокопроизводительность конструкционного режущего инструмента. М.: МДНТП. 1976. С. 112–119.

41. **Вершина А. К., Изотова С. Д., Пителько А. А.** Влияние технологических параметров процесса осаждения из сепарированного плазменного потока TiN – покрытий на их защитные свойства // Физика и химия обработки материалов. 1991. №3. С. 65–68.

42. **Вишневская И. А., Кудряшева Л. В., Орданьян С. С.** // ТВТ. 1980. Т. 18. №3. С. 523 – 531.

43. Влияние покрытий из карбида титана и ванадия на износостойкость стали / **В. Г. Пермяков, А. Т. Сердитов, А. В. Бякова, В. Ф. Лоскутов.** Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 1983, №1. С.113–115.

44. Влияние карбидных покрытий на стойкость твердосплавного режущего инструмента / **А. В. Бякова, В. Г. Хижняк, В. Ф. Лоскутов, С. Б. Барин**// Защитные покрытия на металлах. Киев; Наукова думка, 1983, вып.17. С.37–40.

45. **Внуков Ю. М.** Повышение износостойкости быстрорежущих инструментов на основе исследования условий их трения с обрабатываемыми

материалами и реализация новых технологических возможностей. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. М.: 1992. 45 с.

46. **Войтович Р. Ф., Пугач Э. А.** Окисление тугоплавких соединений. (Справочник) М.: Metallurgy, 1978. 112 с.

47. **Вол А. Е.** Строение и свойства двойных металлических систем Т. 1. М.: Гос. изд. физ.–матем. литер., 1959. 756 с. Т.2., 1962. 983 с.

48. **Волков П.В., Ширяев А.Е., Поручиков А.В., Бусуркин Д.В., Матюнин В.М.** Экспресс–контроль механических свойств и структуры сварных соединений паропроводов ТЭС. //Тезисы докл. научно–технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». М.: МЭИ, 1999. Т.2.С.336.

49. **Волков П.В.** Метод локальной экспресс–оценки механических свойств поверхностных слоев машиностроительных материалов. Дисс....канд. технич. наук. М.: МЭИ–ТУ, 2000. 166 с.

50. **Геллер Ю. А., Рахштадт А. Г.** Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи. 6–е изд. М.: Metallurgy, 1989. 456 с.

51. **Гинье А.** Рентгенография кристаллов. Теория и практика, пер. с фран. Под ред. Н. В. Белова. М.: Изд–во физ. мат. литературы, 1961. 604 с.

52. **Глазов В.М., Вигдорович В.Н.** Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Metallurgy, 1969. 248с.

53. **Гольдшмит Х. Дж.** Сплавы внедрения. Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1971. 424 с.

54. **Голубец В. М., Шуйко Я. В.** Стойкость вакуумных ионно–плазменных покрытий против коррозионно–механического разрушения // Защитные покрытия на металлах. 1991. Вып.25 С. 66–69.

55. **Голубец В. М., Процик В. Г., Шуйко Я. В., Врублевский В. В.** Защитные свойства стали 40Х с покрытием из нитрида титана // Физико–химическая механика материалов. 1983. №3. С. 105–106.

56. **Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.** Рентгенографический и электронно – оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 2–е изд., 366 с.
57. **Готт Ю.В.** Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат. 1978. 271с.
58. **Гриднев В. Н., Иванченко В. Г., Сульженко В. К.** Термодинамический расчет фазовых равновесий в сплавах Cr–V–N // *Металлы*. 1983. №3. С. 209–212.
59. **Грищенко С.Е., Рудис М.А., Чевела О.Б.** О термостойкости многослойных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. 1969. №4. С.39–45.
60. **Гусев А. И.** Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
61. **Давиденков Н.Н.** Некоторые проблемы механики материалов. Л.: Лениздат, 1943. 156с.
62. **Давиденков Н.Н., Беляев С.Е., Марковец М.П.** Получение основных механических характеристик стали с помощью измерения твердости. // *Заводская лаборатория*. 1945. №10. С. 1595–1597.
63. **Диаграммы состояния металлических систем Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** Под ред. Л. А. Петровой. М.: **ВИНИТИ**, 1989. Вып. 33. С. 214–215.
64. **Диаграммы состояния металлических систем // Н. И. Ганина, Л. С. Гузей, В. Н. Кузнецов и др.** М.: **ВИНИТИ**, 1998. Вып. 39. С. 70–71.
65. **Диаграммы состояния двойных металлических систем.** Справочник. Т.3. Кн.1/ Под общ. ред. **Н.П. Лякишева**. М.: Машиностроение, 1999.–880с.
66. **Диаграммы состояния металлических систем / Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** Под. ред. Л. А. Петровой. М.: **ВИНИТИ**, 1988, Вып. 32. С. 192–194.

67. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНТИ, 1976. Вып. 20. С. 90–91.
68. Диаграммы состояния металлических систем // **С. П. Алисова, П. Б. Будберг.** Под ред. **Н. В. Агеева.** М.: ВИНТИ, 1973. Вып. 17. С. 58.
69. Диаграммы состояния металлических систем // **Н. И. Ганина, Л. С. Гузей, Е. А. Колмакова** и др. М.: ВИНТИ. 1993. Вып. 38. 356 с.
70. Диаграммы состояния металлических систем / **И. Г. Ерошенкова, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева.** Под ред. **Н. В. Агеева, Л. А. Петровой.** М.: ВИНТИ, 1985. Вып. 28. 584 с.
71. Диаграммы состояния металлических систем / **Н. И. Ганина, Е. А. Колмакова, В. Н. Кузнецов** и др. М.: ВИНТИ, 1999. Вып. 40. 632 с.
72. Диаграммы состояния металлических систем / **Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** М.: ВИНТИ, 1991. Вып. 35, часть 1. С. 217–218.
73. Диаграммы состояния металлических систем // **И. Г. Ерошенкова, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** Под ред. **Н. В. Агеева.** М.: ВИНТИ, 1978. Вып. 22. С. 76–77.
74. Диаграммы состояния металлических систем // **С. П. Алисова, П. Б. Будберг.** Под ред. **Н. В. Агеева.** М.: ВИНТИ, 1976. Вып. 19. С. 77–78.
75. Диаграммы состояния металлических систем **И. Г. Ерошенкова, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** Под ред. **Н. В. Агеева.** М.: ВИНТИ, 1980. Вып. 24. С. 73–74.
76. Диаграммы состояния металлических систем / **Н. И. Ганина, А. М. Захаров, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова.** Под ред. **Л. А. Петровой.** М.: ВИНТИ, 1989. Вып. 33. Ч.2. 670 с.
77. **Дроздов Ю. Н., Павлов В. Г., Пучков В. Н.** Трение и износ в экстремальных условиях. Справочник. М.: Машиностроение, 1986. 224с.
78. **Дроздов Ю. Н.** Определение интенсивности изнашивания деталей машин. Вестник машиностроения, 1980, №6, С. 12–15.

79. **Дроздов Ю. К., Фролов К. В.** Теоретико–инвариантный метод расчета интенсивности поверхностного разрушения твердых тел при трении// Поверхность: физика, химия, механика, 1982. №5. С. 138–146.
80. **Дрозд И.С.** Новое число твердости и основные механические свойства стали. //Заводская лаборатория. 1958. Т.24, №8. С. 1002–1007.
81. **Дубинин Г. Н.** Диффузионное насыщение поверхности сплавов металлами: Автореф. дис... докт. техн. наук. М.: 1967. 60 с.
82. **Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д.** Рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя (обзор)//Заводская лаборатория. 2000, № 5. С.24–35
83. **Иванченко Л. А., Паскал В. В., Литовченко Н. А., Гусарева О. Ф., Пилиповский С. Ю., Фролов Г. А.** Исследование структуры и физико–химических свойств карбонитрида титана переменного состава//Физика и химия обработки материалов. 1992. №4 С. 83–87.
84. **Измаилов Ф.И.** Исследование характеристик пластичности металлов по склерометрическим испытаниям. Дисс. канд. техн. наук. М., 1971. 176с.
85. **Икорникова Н.Ю.** Методика исследования микрохрупкости корунда. В кн. Микротвёрдость. Труды совещания по микротвёрдости 21–23 ноября 1950г./ Институт машиноведения и Всесоюзное научное инженерно – техническое общество приборостроения. М. Изд–во АН СССР 1951.С.211–225.
86. **Житомирский В. Н., Козак В. М., Кравченко О. В., Уличный Л. К.** Упрочнение деталей машин и режущего инструмента путем нанесения высокотвердых нитридных покрытий // Физико–технологические проблемы поверхности металлов. Л., 1985. С. 150–154.
87. **Зайцев Г.П., Смолич С.А.** Определение параметров пластичности металлов методом вдавливания конусов. //Заводская лаборатория. 1950.Т.16, №11. С.1355–1361.
88. **Захаров А. М.** Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.

89. **Зиновьев В. Е.** Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия, 1984. 200 с.

90. **Кадырбекова М.М., Кадырбекова К.К., Сайдахмедов Р.Х.** Защитные вакуумные покрытия // Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники. VI Республиканская научно–практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г.: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 28–30.

91. **Кальнер В. Д., Зильберман А. Г.** Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

92. **Кальнер В. Д., Ковригин В. А., Ярембаш И. Е.** Структура и свойства нитридных покрытий на инструментальных сталях // Металловедение и термическая обработка металлов. 1980. №9. С.56–58.

93. **Каминский М.А.** Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов. М.: Мир. 1967. 506с.

94. **Карагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С.** Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. 528с.

95. **Карпман М. Г., Фетисов Г. П., Сайдахмедов Р. Х., Тибрин Г. С.** Прогнозирование и экспериментальное исследование фазового состава ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана и хрома // Металловедение и термическая обработка металлов. 1993. №3. С. 37–38.

96. **Карпман М. Г., Фетисов Г. П., Сайдахмедов Р. Х., Тибрин Г. С.** Термодинамическое прогнозирование и экспериментальное исследование фазового состава ионно–плазменных покрытий на основе нитридов ванадия и хрома // Физика и химия обработки материалов. 1993. №5. С. 117–120.

97. **Карпман М. Г., Сайдахмедов Р. Х., Фетисов Г. П., Тибрин Г. С.** Прогнозирование фазового состава нитридных покрытий, формируемых ионно–плазменным методом // Доклады АН России. 1993. Т. 332, №3. С. 312–313.

98. **Карпман М. Г., Сайдахмедов Р. Х., Фетисов Г. П.** Термодинамический расчет фазового состава нитридных ионно–плазменных покрытий // В кн.: 1 собрание металлосведов России: тезисы докладов Пенза. Изд. ПДНТП. 1993. Ч. 2. С.41–42.

99. **Карпман М. Г., Усманов К. Б., Сайдахмедов Р. Х.** Исследование некоторых свойств ионно–плазменных покрытий // Вопросы проектирования самолетов и технологических процессов их изготовления. Ташкент. 1994. С. 49–53.

100. **Карпман М. Г., Фетисов Г. П., Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К.** Микрохрупкость ионно–плазменных покрытий на быстрорежущей стали // Вопросы проектирования самолетов и технологических процессов их изготовления. Ташкент. 1994. С. 38–40.

101. **Карпман М. Г., Фетисов Г. П., Сайдахмедов Р. Х., Тибрин Г. С.** Структура и свойства ионно–плазменного покрытия на основе нитридов хрома // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 3. С. 152–153.

102. **Карпман М. Г., Фетисов Г. П., Сайдахмедов Р. Х.** Износостойкое ионно–плазменное покрытие и способ получения износостойкого покрытия // Патент РФ № 20025543 от 30. 12. 94 г.

103. **Карпман М. Г., Сайдахмедов Р. Х., Фетисов Г. П.** Оценка микрохрупкости двух – и терхкомпонентных нитридных ионно–плазменных покрытий // Заводская лаборатория. 1994. № 6. С. 40–41.

104. **Карпман М. Г., Соколова Н. Х.** Исследование диффузии хрома и ванадия в поверхностных слоях стали 5ХНМ. Известия АН СССР: Металлы, 1985, №6, С.162–166.

105. **Карпман М.Г., Соколова Н.Х.** Исследование микрохрупкости диффузионных покрытий на инструментальных сталях. – Технология легких сплавов, 1982, №7. С.65– 66.

106. **Карпман М. Г., Сайдахмедов Р. Х., Фетисов Г. П.** Функциональные многокомпонентные покрытия на инструментальных

сталиях // Материалы VII Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». Москва. 2001. С.77.

107. **Кацев П. Г.** Статические методы исследования режущего инструмента. М.: Машиностроение, 1974. 239 с.

108. **Кипарисов С. С., Левинский Ю. В.** Внутреннее окисление и азотирование сплавов. М.: Metallurgy, 1979. 200с.

109. **Киселев М. Д., Крылов Е. А.** Пути создания установки с микропроцессором // Плазменно–вакуумные покрытия (оборудование, технология, свойства покрытий). М.: НИИАТ автопром. 1985. С. 10–15.

110. **Ковалев А. И., Щербединский Г. В.** Современные метода анализа поверхности металлов и сплавов. М.: Metallurgy. 1989. 161с.

111. **Коваленко А.Д.** Термоупругость. Киев: Виша школа. 1975. 216с.

112. **Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В.** и др. Константы взаимодействия металлов с газами: Справ. изд. М.: Metallurgy, 1987. 368 с.

113. **Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А.** Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh metallov i spлавов. М.: МИСИС, 1999. 416с.

114. **Коломыцев П.Т.** Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Metallurgy, 1991. 237 с.

115. Конструкционные материалы ядерных реакторов / **Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И.** М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.

116. **Корнилов И. И.** Титан. Источники, составы свойства, металлохимия и применение. М.: Наука, 1975. 310 с.

117. **Корнилов И. И.** О твердых растворах металлических соединений // Докл. АН СССР. 1951. Т.81, №4. С. 597–600.

118. **Корнилов И. И.** Metalлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964. 182 с.

119. **Корнилов И. И.** ЖНХ, 1958, Т. III, №2, С. 360.

120. **Костецкий Б. И.** Структура и поверхностная прочность материариалов при трении // Проблемы прочности, 1981. №3. С. 90–98.
121. **Крагельский И. В.** Молекулярно–механическая теория трения. В кн.: Трение и износ в машинах. Т. 3. М. Л.: Изд. АН СССР, 1949. С. 178–183.
122. **Кугай Л. Н., Корнилова В. И., Назарчук Т. Н., Боровинская И.П.** // Порошковая металлургия, 1980, №9. С. 58 – 60.
123. **Кубашевский О., Олкокк С. Б.** Металлургическая термохимия /Пер. с англ. под ред. Л. А. Шварцмана. М.: Металлургия, 1982. 390 с.
124. **Куликов И. С.** Термическая диссоциация соединений М.: Металлургия, 1969. 576 с.
125. **Левинский Ю. В.** р–Т–х–Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. изд. в 2–х книгах. Кн. 1. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
126. **Любарский И. М., Палатник Л. С.** Металлофизика трения. М.: Металлургия, 1976. 176с.
127. **Марковец М.П.** Упрощенные методы определения механических свойств по твердости. //Заводская лаборатория. 1954. Т. 20, №8. С.963–969.
128. **Марковец М.П.** Определение механических свойств по твердости. М.: Машиностроение, 1979. 192 с.
129. **Марковец М.П.** О зависимости между твердостью и другими механическими свойствами металлов (обзор). Исследования в области измерения твердости. //Труды метрологических институтов СССР. 1967. Вып.91 (151). С.25–33
130. **Марковец М.П.** Методика определения характеристик пластичности по твердости конструкционных сталей. //Заводская лаборатория. 1961. Т.27, №11. С.1395–1400.
131. **Марковец М.П.** О методике определения характеристик пластичности безобразцовым методом. //Заводская лаборатория. 1963. Т.29, №8. С.978–980.

132. Марочник сталей и сплавов/ **В.Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин** и др.. Под общ. ред. **В.Г. Сорокина**. М.: Машиностроение, 1989. 640с.

133. Материаловедение и термическая обработка стали: Справ. Изд. В 3–х томах. // Под ред. **Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г.** 4–е изд., Т. 1. Методы испытаний и исследования. В 2–х кн. 1.М.: Металлургия, 1991. 304 с.

134. **Матюнин В.М., Семенов В.Ф., Волков П.В., Юдин П.Н.** Автоматизированный неразрушающий экспресс–контроль механических характеристик металла. // Международный форум автоматизации–98: Доклады международной конференции «Информационные средства и технологии». М.: Станкин, 1998. Т.2. С.20–27.

135. **Матюнин В.М., Волков П.В., Бусуркин Д.В.** Испытания материалов царапанием.// Технология металлов. 2000. №2 С. 27–30.

136. **Матюнин В.М., Юдин П.Н., Волков П.В.** Автоматизированная оценка физико–механических свойств наплавленных слоев металла. //Материалы Российской научно–технической конференции «Современные проблемы сварочной науки и техники». Воронеж, 1997. С.60–61.

137. **Матюнин В.М., Волков П.В.** Методы и средства неразрушающей экспресс–диагностики металла изделий после восстановительной обработки. //Тезисы Всероссийского семинара «Восстановление и упрочнение деталей – современный высокоэффективный способ повышения надежности машин. М.: ВВЦ, 1998. С.64–67.

138. **Матюнин В.М.** Методы и средства безобразцовой экспресс–оценки механических свойств конструкционных материалов. М.: Изд. МЭИ, 2001. 94с.

139. **Матюнин В. М., Волков П. В., Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Костина М. В.** Определение механических свойств и адгезионной прочности ионно–плазменных покрытий склерометрическим методом // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2002. №3. С. 36–39.

140. **Мацевитый В. М., Борушко М. С., Береснев В. М., Романова Л. М., Удовенко Е. С.** Структура и механические свойства вакуумно–плазменных покрытий TiCN // Черная металлургия. 1984. №3. С. 83–86.

141. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Справочное пособие в трех томах. Под общ. ред. **А. Т. Туманова**. Физические методы исследования материалов. Т.1. Под ред. **С. Т. Кишкина**. М.: Машиностроение, 1987. 554 с.

142. **Миркин Л. И.** Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. М.: Наука, 1981. 496 с.

143. **Миркин Л. И.** Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. М.: Наука, 1976. 328 с.

144. **Моисеев В. Ф., Фукс–Рабинович Г. С., Досбаева Г. К., Скворцов В. Н.** Вязкость и пластичность ионно–плазменных покрытий из нитрида титана // Заводская лаборатория. 1990. №1. С. 57–59.

145. **Моисеев В. Ф., Лякишев В. А., Маштакова Г. С.** Структура и свойства плазменно–вакуумных покрытий // Поверхностные методы упрочнения металлов и сплавов в машиностроении. М.: 1983. С.69–73.

146. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. 2–е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1993. 304 с.

147. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Физико–химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 192 с.

148. **Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Иванов И. А., Томченко А. А., Ивашева В. И., Мочайло Е. В., Коньков В. М.** О некоторых особенностях вакуумного электродугового нанесения покрытий из сплава Ti–Si; в среде азота // Электронная обработка материалов. 1990. №1. С. 13–14.

149. **Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В., Мочайло Е. В.** О некоторых особенностях формирования вакуумных электродуговых

покрытий в условиях прохождения реакции прямого синтеза // Физика и химия обработки материалов. 1990. №1. С.60–63.

150. **Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Ягодкин Ю.Д.** и др. Влияние технологических параметров процесса осаждения на структуру ионно-плазменных покрытий // Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц: Тез. докл. III конф., Томск, 1994, Ч.2. Томск, ИСЭ СО РАН. С.146–149

151. Надежность и долговечность машин / **Костецкий Б. И., Носовский И.Г., Бершадский Л. И., Караулов А. К.** Киев: Техника, 1975. 408с.

152. **Нешпор В. С., Ероньян М. А., Петров А. Н.** // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. №5. С. 884 – 888.

153. Огнеупоры для космоса. Справочник **Дж. Р. Хейг, Дж. Ф. Линч, А. Рудник, Ф. С. Хоулден и У. Х. Дакуорт.** Пер. с англ. М.: Металлургия, 1967. 266 с.

154. **Одинг И.А., Биринлеп П.Р.** Метод испытания металлов снятием стружки. //Заводская лаборатория. 1940. № 9. С.1149–1154.

155.**Ольшина А.** Влияние давления газов в камере на свойства покрытий, получаемых методом ионно-плазменного напыления в импульсном режиме // Автоматическая сварка.1989. №3. С. 73–74.

156. **Палатник Л. С., Любарский И. М., Любченко А. П.** Некоторые вопросы физики износа металлов.//Износ и износостойкость: Антифрикционные материалы. М.: Изд. АН СССР, 1960. Т.1. С.46–53.

157. **Палатник Я. С., Фукс М. Я., Косевич В. М.** Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320с.

158. **Панасюк А. Д., Фоменко В. С., Глебова Г. Г.** Стойкость неметаллических материалов в расплавах. Справочник Киев. Наукова думка 1986.

159. Патент РФ№2143106, GO I N 3/42. Способ определения механических характеристик материалов. /**Матюнин В.М., Волков П.В.**–6с.

160. **Паулинг Л.** Природа химической связи (перев. с англ.). Гозхимиздат, 1947. 65 с.
161. **Пилянкевич А.Н.** Заводская лаборатория, 1960, № 1. С. 88–90.
162. Поверхностная прочность материалов при трении / Под ред. **Б. И. Костецкого.** Киев: Техника, 1976. 292 с.
163. **Польцер Г., Майсснер Ф.** Основы трения и изнашивания / Пер. с нем. под ред. Добычина М.Н. М.: Машиностроение, 1984. 264с.
164. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. изд. / **Андриевский Р. А., Спивак И. И.,** Челябинск. Metallургия. Челябинское отделение. 1989. 368 с.
165. **Рисованный В. Д., Клочков Е. П., Пономаренко В. Е.** Гафний в ядерной технике. Димитровград: НИИАР, 1993. 143 с.
166. **Розанов Л. Н.** Вакуумная техника: Учеб. для Вузов по спец. "Вакуумная техника". 2–е изд. М.: Высш. шк., 1990. 320 с.
167. **Розенберг О. А., Немировский Я. Б., Шейкин С. Е., Васюк З. Г.** Применение износостойких покрытий на рабочих элементах деформирующих протяжек // Сверхтвердые материалы. 1987. №1. С. 36–41.
168. **Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н.** Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение. 1976. 367с.
169. **Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С.** Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Metallургия, 1975. 416 с.
170. **Рыбаков Л. М., Куксенова Л. И.** Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212с.
171. **Рыбаков Л. М., Куксенова Л. И.** Metalловедение в науке о трении и изнашивании. Metalловедение и термическая обработка металлов, 1985, №5, С. 16–23.
172. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Усманов К. Б., Фетисов Г. П.** Исследование структуры и свойств ионно–плазменного покрытия на основе

нитрида титана // Физика и химия обработки материалов. 1993. №2. С. 155–156

173. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.** Термодинамическое прогнозирование фазового состава ионно–плазменных покрытий//Тезисы докладов научно–теоретической и технической конференции проф., препод., асп. и научных работников. Ташкент. 1994. С.113.

174. **Сайдахмедов Р. Х.** Прогнозирование процесса вакуумного ионно–плазменного напыления // Узбекский химический журнал. 1999. № 5–6. С. 98–101.

175. **Сайдахмедов Р.Х., Карпман М.Г., Ковалев А.И., Вайнштейн Д.Л.** Прогнозирование фазового состава ионно–плазменных покрытий на основе карбидов титана и циркония // Научные технологии. 2002. №5. С.35–40.

176. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.** Многокомпонентные покрытия, формируемые ионно–плазменным методом. Ташкент: Фан, 1999. 132 с.

177. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.** Многокомпонентные нитридные ионно–плазменные покрытия на основе титана, ванадия и хрома // Металловедение и термическая обработка металлов. 1993. №9. С. 8–10.

178. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Усманов К. Б., Фетисов Г. П.** Ион–плазма усули билан олинган титан нитрид копламасининг тузилиши ва хоссалари // Проблемы выработки электрической энергии и вопросы энерготехнологии в машиностроении и других отраслях народного хозяйства Республики Узбекистан. Тез. докл. респ. науч–тех конференции. Ташкент, 1992. С. 77–78.

179. **Сайдахмедов Р.Х.** Прогнозирование фазового состава ионно–плазменных покрытий на основе карбидов титана // Передовые технологии и

методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники. VI Республиканская научно – практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г.: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 7–8.

180. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.** Ионно–плазменные нитридсодержащие покрытия на основе титана, хрома и ванадия // Вестник машиностроения. 1993. № 8. С. 38–39.

181. **Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К., Терешко В. Ф.** Экспериментальные исследования свойств покрытий, полученных ионно–плазменным методом // Суюкликлар, куп фазали аралашмалар ва туташ мухитларда тулкинларни таркалишининг долзарб муаммолари. Тошкент: 1999. Т.2. С. 604–605.

182. **Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К.** Влияние легирования на структуру и свойств покрытий формируемых ионно–плазменным методом // Истеъдод. 1999. № 5–6. С. 32–35.

183. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П.** Влияние покрытий на долговечность инструмента в условиях изнашивания схватыванием при высоких температурах // Вопросы проектирования самолетов и технологических процессов их изготовления. Ташкент. 1994. С. 41–46.

184. **Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Гольцов В. А.** Износостойкость инструмента с различными покрытиями при его работе в условиях схватывания и высоких температур // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 6. С. 137–139.

185. **Сайдахмедов Р. Х., Королев Е. К.** Разработка алгоритма выбора защитных покрытий для режущего и технологического инструмента// Вестник Таш ГТУ. 2000. № 1. С. 51–52.

186. **Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К.** Прогнозирование некоторых свойств покрытий, формируемых ионно–плазменным методом // Изв. вузов. Техн. науки. 2000. № 1–2. С. 186–187.

187. Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К. Выбор защитных износостойких покрытий для режущего инструмента // Истеъдод. 1999. №5–6. С. 30–32.

188. Сайдахмедов Р. Х., Кадырбекова К. К. Ион–плазма жараёнининг технологик параметрларини копламанинг фазавий ва кимёвий таркибига таъсири // Изв. вузов. Техн. науки. 2000. №1–2. С. 57–59.

189. Сайдахмедов Р. Х. Влияние технологических параметров процесса КИБ на фазовый и химический состав покрытий на основе нитридов титана // Доклады АН Руз. 1999. №11. С. 33–36.

190. Сайдахмедов Р. Х. Влияние фазового состава на физико–механические свойства покрытий // Проблемы механики. 2000. №1. С.71–75.

191. Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П. Влияние параметров ионно–плазменного напыления на фазовый и химический состав покрытий на основе нитридов титана, ванадия и хрома // Технология металлов. 2001. №8. С. 32–34.

192. Сайдахмедов Р.Х. Исследование остаточных напряжений в ионно–плазменных покрытиях // Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники. VI Республиканская научно–практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г.: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 31–33.

193. Сайдахмедов Р.Х. Определение адгезионной прочности ионно–плазменных покрытий // Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники. VI Республиканская научно – практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 33–35.

194. Сайдахмедов Р.Х., Кадырбекова К.К. Методика определения коррозионной стойкости покрытий. // Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники. VI Республиканская

научно – практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 36–38.

195. **Сайдахмедов Р.Х., Кадырбекова К.К.** Влияние легирования хромом и ванадием на структуру и свойства покрытий, формируемых ионно–плазменным методом. // Передовые технологии и методы в создании и эксплуатации авиакосмической техники: VI Республиканская научно–практическая конференция. 26–27 апреля, 2002г: Тез. материалов. Ташкент, 2002. С. 39–41.

196. **Сайдахмедов Р.Х.** Состав и свойства многокомпонентных ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, хрома и ванадия // Технология металлов. 2002. №5. С.27–29.

197. **Сайдахмедов Р. Х., Ягодкин Ю.Д., Карпман М.Г., Костина М.В.** Исследование напряженного состояния в ионно–плазменных покрытиях// Материаловедение. 2002. №8. С.12–16.

198. **Самсонов Г. В., Веницкий И. М.** Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560с.

199. **Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С.** Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974. 455с.

200. **Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С.** Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978. 320 с.

201. **Самсонов Г. В., Адамовский А. А.** Инструментальные материалы на основе бора и боридов. Киев: ИПМ АН УССР, 1976. 29с.

202. **Самсонов Г. В.** Нитриды Киев: Наук. думка 1969. 380с.

203. **Самсонов Г.В., Нешпор В.С.** ДАН СССР, 1955.Т. 104, №3.С. 405.

204. **Самсонов Г.В.** и др. ФММ, 1959. Т. 8, № 4. С. 622–630.

205. **Сахаров Г. Н., Арбузов О. Б., Боровой Ю. А.** и др. Металлорежущие инструменты. М.: Машиностроение, 1989. 328 с.

206. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. **Т. Я. Косолаповой.** М.: Металлургия, 1986. 928с.

207. Свойства элементов. В двух частях. Ч.1. Физические свойства. Справочник/ Под ред. **Г.В. Самсонова**. М.: Металлургия.1976. 600с.

208. **Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 264 с.

209. **Сичиков М.Ф., Захаров Б.П., Козлова Ю.В.** Об определении механических свойств стали без испытаний разрывных образцов //Заводская лаборатория.1947. Т.13, № 12. С.1463–1471.

210. **Смитлз К Дж.** Металлы: Справочник / Пер. с англ. под ред. С. Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1980. 447с.

211. **Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Войткун Ф.** Материаловедение. М.: МИСИС, 1999. 600 с.

212. **Спивак И. И., Баранов В. М., Князев В. И.** и др. // Проблемы прочности. 1975. №9. С. 53 – 55.

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

214. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4т./ **Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А.** и др. М.: Наука, 1982.

215. Теплопроводность твердых тел: Справочник./ Под ред. **А. С. Охотина**. М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.

216. **Ткаченко Ю. Г., Орданьян С. С., Юлюгин В. К.** и др. // Порошковая металлургия. 1979. №6 С. 45 – 51; 1983 №2 С. 70 – 76; 1984 №12. С. 41–43.

217. **Тот Л.** Карбиды и нитриды переходных металлов: Пер. с англ. / Под ред. **П. В. Гельда**. М.: Мир, 1974. 294с.

218. **Травина Н. Т., Власова Е. С., Хомяк Б. С.** Механизм износа и структура покрытий Ti–N и Ti–Cr–N // Поверхностный слой, точность и эксплуатационные свойства деталей машин. М.: 1990. С. 50.

219. **Турчанин А. Г., Турчанин М. А.** Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Metallurgia . 1991. 362 с.

220. **Усманов К. Б., Сайдахмедов Р. Х.** Покрытие режущего инструмента на основе нитридов титана и хрома // Вестник Таш ГТУ. 1993. № 1. С. 114–116.

221. **Усманов К. Б., Сайдахмедов Р. Х.** Хром нитриди копламасининг таркиби ва хусусиятлари // Науч. теор. и техн. конф. проф., препод., аспирант. и науч. работников. Тез. докл. Ташкент, 1992. С. 132.

222. Физико–химические свойства окислов: Справочник. / Под ред. **Г. В. Самсонова**. М.: Metallurgia, 1978. 472с.

223. Физические величины: Справочник/ **А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский** и др.; Под ред. **И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова**. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232с.

224. **Францевич И.Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А.** Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наук. думка 1982. 288с.

225. **Францевич И.Н., Пилянкевич А.Н.** Инженерно–физический журнал, 1958, т. 1, № 10, с. 47–54.

226. **Францевич И.Н., Пилянкевич А.Н.** Труды семинара по жаростойким материалам, вып. 5. Киев, 1960. С. 28.

227. **Фролов Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

228. **Фукс–Рабинович Г. С., Кацура А. А., Моисеев В. Ф., Досбаева Г. К.** Влияние фазового состава на износостойкость ионно–плазменных покрытий из нитрида титана // Трение и износ. 1989. Т.10. №4. С. 742–744.

229. **Фукс–Рабинович Г. С., Досбаева Г. К., Шаурова Н. К.** Структура и свойства упрочненных ионно–плазменных покрытий из TiN // Прикл. рентгенография мет.: Тезисы докл. 2 Всес. Научн.– техн. конф., 18–20 дек., 1990–Л., 1990. С. 47.

230. **Хансен М., Андерко К.** Структура двойных сплавов. Справочник. Пер. с англ. Т. I, II. М.: Metallurgizdat, 1962. 608 с.

231. **Хейкер Д.М., Зевин Л.С.** Рентгеновская дифрактометрия. М.:Физматгиз,1973.

232. Химическая энциклопедия в пяти томах. М.: Большая Российская Энциклопедия Т.4 1995. С.437 ; Т.3. 1992. С.221 – 222.

233. **Холлек Х.** Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Пер. с нем. Под ред. **Левинского Ю. В.**, М.: Металлургия. 1988. 319 с.

234. **Холлэнд Л.** Нанесение тонких пленок в вакууме. М.: Госэнергоиздат. 1963. 608с.

235. **Цитварас А.И., Побералис А.А.** Определение механических характеристик по высоте валика конусного отпечатка. //Труды третьей научно–технической конференции Прибалтики и БССР. 1958. Рига, С.25–30.

236. **Шевандин Е.М., Разов И.А.** К вопросу о разрушении металлов. //Физика металлов и металловедение.1955. 1, № 3. С.212–219.

237. **Эрлихсон М. Г., Мангутов Г. Ш., Сафин Б. М., Фельмецгер В. В.** Формирование структуры покрытий молибдена при вакуумно–плазменном напылении // Физика и химия обработки материалов. 1989. №5. С.62–68.

238. **Юм–Розери В., Рейнор Г. В.** Структура металлов и сплавов. М.: Metallurgizdat, 1959. 392 с.

239. **Ягодкин Ю.Д., Пастухов К.М., Миляева Е.В.** и др. Рентгенографическое исследование остаточных макронапряжений в защитных покрытиях для лопаток газовых турбин// Металловедение и термич. обработка металлов, 1997, № 11, С.30–34

240. **Янчур В. П., Андриевский Р. А., Спивак И. И., Федотов М. А.** // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1969. Т.5. №6. С. 1012 – 1017.
241. **Ярембаш И. Е.** Формирование свойств стальных изделий с ионно–вакуумными покрытиями на основе нитрида титана. Автореф. дис.... канд. техн. наук. М., 1987.
242. **Barin J., Knacke O.** Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer – Verlag, 1973. 921 p.
243. **Barin I, Knacke O., Kubaschewski O.** Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, New York, Düsseldorf: Springer–Verlag, Verlag Stahleisen, 1977. 861p.
244. **Carlson O. N., Smith J. F., Nafziger R. H.** The vanadium–nitrogen system: a review // Metall. Trans., 1986, A17, № 7–12, 1647–1656.
245. **Fillit R.Y., Perry A.J.** Residual stress and X–ray elastic constants in highly textured physically vapor deposited coatings// Surf. and Coat. Technol., 1988, v.36, p.647–659
246. **Endon T., Idemitsu K., Kawakami M.** X–ray residual stress measurement and its variation during plane bending fatigue and sliding wear processes in TiC, TiN, TiB₂ and Al₂O₃ coated carbon steels// Proc. 5th Symposium on Advanced Nuclear Energy Reseach, Tokio,1992, p.944–952.
247. **Gabriel H. M., Kloos K. H.** Morfologond structure of ionplated TiN, TiC and Ti(C,N) coating //Thin Solid Films.1984. 118. №3. P.243–254.
248. **Goldschmidt H.J.** Interstitial alloys. – London, Butterworths, 1967. 632p.
249. **Hiroaki Asada, Yosichi Kishi, Yokio Hirose** Measurement of Young’s moduli of TiC–coated by the X–ray method// Thin Solid Films, 1993, v.236, p.247–252.
250. JANAF Thermochemical tables: 2–nd edition.NSRDS – NBS 37 – Washington: US GOV. Print. Offise, 1971. 1141p.

251. **Kitffer R., Ettmayer P., Petter F.** Beitrag zur Kenntnis der Systeme Titan–Crom–Strickstoff, Zirkonium–Crom–Strickstoff und Hafnium–Crom–Strickstoff // Monatshefte für Chemie 102, 1182–1196, 1971.

252. **Koto H. A.** O. J. Japan Inst. Metal, 1956, v. 21, № 7, p. 429.

253. **Martens A.** Das Königliche Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule. Berlin, Springer, 1904.

254. **Palmquist S.** Jernrontorets Annaler (Швеция), 1957, v. 141, № 5, p.300.

255. **P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald.** Handbook Auger Electron Spectroscopy. A reference book of standard data for identification and interpretation of Auger electron spectroscopy data. 1972, Physical Electronics Ind.

256. **Rostoker .W., Yamamoto A.** Trans. Amer. Soc. Metals, 1954, 46, 1136.

257. **Schick H. L.** Thermodynamik of certain refractory compounds. V. 1–2. N–Y.– London: Acad. Press, 1966.

258. Surface Analysis/ The principal Techniques. Ed. **John C. Vickerman.** John Wiley & Sons. 1997, 497 c.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	3
Глава 1. Физико–химические основы создания ионно–плазменных покрытий на режущем инструменте.....	7
1.1. Основные принципы разработки ионно–плазменных покрытий с заданными свойствами для режущего инструмента	7
1.2. Влияние физико–химических свойств карбидов и нитридов переходных металлов на работоспособность режущего инструмента с ионно–плазменными покрытиями на их основе. Роль нестехиометрии в формировании свойств покрытий.....	12
Выводы по главе 1.....	24
Глава 2. Исследование структуры, состава и свойств ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, циркония, ванадия и хрома..	26
2.1. Анализ взаимодействия титана и циркония с азотом. Состав, структура и свойства фаз.....	26
2.2. Принципы моделирования процесса ионно–плазменного напыления покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов.....	36
2.3. Исследование структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий на основе нитридов титана. Влияние нестехиометрии на свойства покрытий.....	48
2.4. Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе нитридов циркония. Влияние нестехиометрии на свойства нитрида циркония	61
2.5. Исследование структуры, фазового, химического состава и	

	свойств покрытий на основе нитридов ванадия. Влияние нестехиометрии на свойства нитрида ванадия.....	66
2.6.	Исследование структуры, фазового, химического состава и свойств покрытий на основе нитридов хрома	71
	Выводы по главе 2.....	74
Глава 3.	Исследование структуры, фазового и химического состава ионно–плазменных покрытий на основе карбидов титана и циркония.....	78
3.1.	Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе карбида титана. Влияние нестехиометрии на свойства карбида титана	78
3.2.	Исследование структуры, фазового и химического состава покрытий на основе карбида циркония. Влияние нестехиометрии на свойства карбида циркония.....	89
	Выводы по главе 3	95
Глава 4.	Исследование структуры, состава и свойств многокомпонентных покрытий на основе нитридов титана, ванадия и хрома. Влияние легирования на физико–химические свойства покрытий.....	97
4.1.	Исследование влияния легирования на фазовый и химический состав многокомпонентных покрытий на основе нитридов титана и хрома.....	97
4.2.	Исследование влияния легирования на фазовый и химический состав многокомпонентных покрытий на основе нитридов ванадия и хрома.....	111
4.3.	Эксплуатационные свойства многокомпонентных ионно–плазменных покрытий на основе нитридов титана, хрома и ванадия.....	118
4.4.	Прогнозирование износостойкости инструмента с покрытиями на основе карбидов и нитридов переходных металлов.....	128

4.5.	Исследование адгезии ионно–плазменных покрытий со сталью склерометрическим методом.....	140
	Выводы по главе 4.....	153
Глава 5.	Расчетно–экспериментальное исследование остаточных напряжений в ионно–плазменных покрытиях. Влияние нестехиометрического состава фаз на напряженное состояние в системе «покрытие–подложка».....	159
	Выводы по главе 5.....	177
Глава 6.	Разработка технологических процессов нанесения ионно–плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов титана, циркония, ванадия и хрома	180
	Выводы по главе 6.....	187
	Заключение.....	189
	Список использованной литературы.....	196

Сайдахмедов Равшан Халходжаевич

**ИОННО–ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ И
КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ
СТЕХИОМЕТРИЕЙ**

Утверждено к печати Ученым советом Ташкентского
государственного авиационного института

Редактор Т.А. Кан

Изд.№ М-47. Сдано в набор 10.12.2005. Подписано в печать 29.04.05.
Уч.– изд. л. 12. Тираж 300 экз. Цена договорная.

Издательство «Фан» АН РУз: 700047, ул. акад. Я. Гулямова, 70

Типография Ташкентского государственного авиационного института.
700047, Ташкент, ул. Шахрисабзкая, 25