

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

На правах рукописи

БЕЛОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТВЁРДЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
КЕРАМИКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ (TI,AL)N-CU И (TI,AL)N-NI С  
ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ  
СТОЙКОСТИ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА В РАЗЛИЧНЫХ  
УСЛОВИЯХ РЕЗАНИЯ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Блинков И.В.

Москва 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| Глава 1. Аналитический обзор литературы .....  | 11 |
| 1.1 Обработка материалов резанием. Твердосплавный режущий инструмент .....   | 11 |
| 1.2 Упрочнение режущего твердосплавного инструмента путем нанесения покрытий .....                                 | 14 |
| 1.2.1 Химическое осаждение покрытий из газовой фазы (CVD) .....  | 14 |
| 1.2.2 Физическое осаждение покрытий из газовой фазы (PVD) .....  | 16 |
| 1.2.3 Влияние параметров напыления на свойства покрытий, полученных методом arc-PVD .....                          | 19 |
| 1.2.4 Износостойкие покрытия Ti-N и (Ti,Me)N.....  | 21 |
| 1.2.5 Наноструктурирование износостойких покрытий, как способ улучшения функциональных свойств .....               | 22 |
| 1.2.6 Модифицирование нитридных покрытий медью .....   | 28 |
| 1.2.7 Модифицирование нитридных покрытий никелем .....   | 30 |
| 1.3 Выводы по литературному обзору .....   | 31 |
| Глава 2. Методики исследования .....   | 34 |
| 2.1 Получение керамикометаллических наноструктурных покрытий .....   | 34 |
| 2.2 Определение толщины покрытий методом сферического шлифа .....  | 36 |
| 2.3 Исследование морфологии покрытий .....   | 38 |
| 2.4 Рентгеновский фазовый и структурный анализ .....   | 38 |
| 2.5 Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) .....  | 39 |
| 2.6 Изучение элементного состава с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) .....                | 41 |
| 2.7 Исследование элементного состава методом Оже-спектроскопии .....   | 42 |
| 2.8 Измерительное индентирование .....   | 43 |
| 2.9 Трибологические испытания .....  | 45 |
| 2.10 Методика оценки жаростойкости покрытий .....  | 46 |
| 2.11 Методика исследования термической стабильности покрытий осажденных на твердосплавный режущий инструмент ..... | 47 |
| 2.12 Методика определения макронапряжений .....  | 47 |
| 2.13 Определение адгезионной прочности .....   | 49 |
| 2.14 Исследование электрохимического поведения покрытий .....  | 50 |
| 2.15 Высокочастотный эмиссионный спектрометр тлеющего разряда (ВОЭСТР) .....                                       | 51 |
| 2.16 Методика оценки стойкости с использованием многоцикловых ударных нагрузок .....                               | 52 |
| 2.17 Исследование стойкости к эрозии.....  | 52 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.18 Методика стойкостных испытаний (непрерывное резание) .....   | 55  |
| 2.19 Методика испытаний на стойкость (прерывистое резание) .....  | 57  |
| Глава 3. Исследование процессов структуро- и фазообразования при формировании наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.....                                       | 59  |
| 3.1 Морфология и структура керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni .....   | 59  |
| 3.2 Характеристики субструктуры, элементный и фазовый состав наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.....  | 65  |
| 3.3. Макронапряжённое состояние наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni .....  | 68  |
| Глава 4. Свойства керамикометаллических наноструктурных arc-PVD покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni. Взаимосвязь свойств покрытий с характеристиками структуры и составом .....                    | 70  |
| 4.1 Физико-механические свойства керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni .....   | 70  |
| 4.2 Трибологические свойства, износостойкость при различных видах изнашивания и адгезионная прочность с субстратом керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni ..... | 75  |
| 4.3 Стойкость наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni к ударным многоцикловым нагрузкам .....  | 84  |
| 4.4 Термическая стабильность структуры и состава керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, их жаростойкость .....   | 85  |
| 4.5 Электрохимическое поведение наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni .....  | 90  |
| 4.6 Эксплуатационные (Режущие) свойства твердосплавных СМП с наноструктурными керамикометаллическими покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni .....   | 95  |
| Заключение .....  | 99  |
| Список литературы .....   | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ РАЗРАБОТАННЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti,Al)N-CU И (Ti,Al)N-NI НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ .....  | 120 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ .....   | 127 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС .....   | 129 |

## Введение

Стратегическое развитие машиностроительных отраслей России, связанное с техническим перевооружением, повышением производительности труда и качеством обработки деталей машин, во многом определяется внедрением технологий на базе автоматических линий и гибких производственных систем, надежность работы которых обуславливается повышенными требованиями к обрабатываемому инструменту по прочности, износостойкости, экономическим показателям. Большой вклад в реализацию этих свойств оказывают упрочняющие покрытия.

Проведенные российскими и зарубежными учеными мирового уровня: А.С. Верещака, С.Н. Григорьевым, Г.С. Фукс-Рабиновичем, В.П. Табаковым, Б.А. Мовчаном, А.Д. Pogrebnyak, J.A. Thornton, S. Veprek, J. Musil, P.H. Mayrhofer, L. Hultman исследования по разработке технологий нанесения износостойких покрытий дают возможность значительно повысить работоспособность инструментальных материалов.

Вместе с тем, создание новых конструкционных материалов, имеющих высокую твердость, жаропрочность, разработка новых технологических процессов их обработки с применением высоких скоростей резания, отказ при этом от применения смазочно-охлаждающих жидкостей, расширение областей применения инструмента с одним покрытием как на операции точения, так и фрезерования, требуют постоянного совершенствования состава и структуры наносимых на режущий инструмент многофункциональных покрытий. Одним из направлений этой работы является наноструктурирование. В ряду исследований этой проблемы чрезвычайно интересным является подход к формированию наноструктуры нитридных фаз покрытий с использованием металлов, не образующих устойчивых нитридов и мало растворяющихся в керамической компоненте. Металлические компоненты, располагаясь по границам образующихся зародышей керамической фазы, ограничивают их рост. К таким системам относятся описанные в литературе покрытия Ti(Zr)-Cu-N, Ti(Zr)-Ni-N, осажденные, как правило, на модельные подложки, по исследованиям которых содержатся отдельные отрывочные сведения, показывающие измельчение зеренной структуры таких покрытий и рост их твердости. Вместе с этим, отсутствуют данные по результатам комплексных исследований свойств данных покрытий на твердосплавной основе во всем диапазоне их функциональных характеристик, требующихся для определения их перспективности в металлообработке. Кроме этого, улучшение свойств данных покрытий может быть связано и с введением в их состав дополнительного компонента (алюминия), могущего повысить их твердость.

С учетом вышеупомянутого данная работа по разработке и улучшению свойств наноструктурных керамикометаллических покрытий, направленная на создание покрытий с повышенной твердостью, высокой вязкостью и прочностью соединения с подложкой, термической стабильностью наноструктуры и низким уровнем макронапряжений, для упрочнения твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения как для операций непрерывного точения, так и фрезерования является актуальной.

Разрабатываемые покрытия могут рассматриваться также в качестве энергосберегающих с учетом снижения затрат энергии как на усилие резания в зоне контакта обрабатываемый материал – режущий инструмент, так и на воспроизводство изнашиваемого на операциях резания инструментального материала в связи с увеличением сроков его эксплуатации.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в соответствии с тематическими планами НИР НИТУ «МИСиС» по следующим проектам:

- НИР, выполняемой по проектной части государственного задания № 11.1108.2014/К в сфере научной деятельности в 2014-2016 гг. по теме: «Разработка нового класса наноструктурных упрочняющих покрытий для повышения работоспособности (ресурса) режущего инструмента, используемого на операциях прерывистого и непрерывного высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов»;

- НИР, выполняемый по гранту РФФИ №18-03-00321 А, в сфере научной деятельности в 2018-2020 гг. по теме: «Термическая стабильность, сверхтвердость и вязкость разрушения в периодических и однородных нитридных наноструктурах с полной и ограниченной растворимостью компонентов»;

- НИР, выполняемый по гранту РФФИ № 13-03-00619 А, в сфере научной деятельности в 2013-2014 гг. по теме: «Фазовые превращения в многокомпонентных нитридных системах (покрытиях), как фактор, способствующий наноструктурированию их строения».

### Цель работы

Разработка научно-технических основ создания нового класса керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni на режущем твердосплавном инструменте для работы в условиях непрерывного и прерывистого резания, сочетающих высокую твердость (40-50 ГПа) и вязкость разрушения (работа пластического деформирования не менее 60-65%), относительно

низкий коэффициент трения ( $\sim 0,5$ ), прочность соединения с подложкой (80-90 Н), термическую стабильность структуры и состава.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ состояния исследуемой проблемы. Выбор направления проведения исследований;
- определение режимов получения наноструктурных керамикометаллических упрочняющих покрытий заданного состава и структуры на твердосплавном режущем инструменте;
- исследование физических и эксплуатационных характеристик разрабатываемых покрытий;
- установление взаимосвязи свойств полученных наноструктурных керамикометаллических покрытий с характеристиками структуры и составом;
- разработка нормативно-технической документации на наноструктурные керамикометаллические упрочняющие покрытия для повышения рабочего ресурса режущего инструмента расширенной области применения в условиях высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов;
- создание опытного (экспериментального) образца твердосплавного режущего инструмента с разрабатываемыми наноструктурными упрочняющими покрытиями для использования на операциях прерывистого и непрерывного резания;
- проведение стойкостных испытаний твердосплавного режущего инструмента, упрочненного исследуемыми керамикометаллическими покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, при операциях точения и фрезерования.

#### Научная новизна

1. Установлены границы концентраций меди и никеля до 3-9 ат.% и 1,5-12 ат. % соответственно в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, обеспечивающие формирование изоморфной нанокристаллической структуры с зёрнами керамической фазы 15-25 нм, разделенных прослойками рентгеноаморфной металлической компоненты размером 2-3 нм.

Превышение содержания Ni и Cu выше указанных значений приводит к пористости покрытий, с одновременным формированием в составе покрытий интерметаллидов TiNi и TiCu.

2. Разработаны новые составы наноструктурных керамикометаллических покрытий в системах (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni со значениями твёрдости до 49 и 54 ГПа и высокой вязкостью разрушения (относительная работа пластического деформирования данных покрытий 60-65% и 65-70% соответственно), определяемые наноструктурированием нитридной составляющей покрытий и наличием в их составе металлической фазы.

3. Установлено, что разработанные покрытия отличаются высокой склонностью к самопассивации, низким значениями плотностей токов пассивного состояния и высокой устойчивостью к питтинговой коррозии по причине быстрого перехода от зарождения питтинга в стадию его репассивации.

4. Обнаружен эффект релаксации макронапряжений в керамикометаллических покрытиях, связанный с демпфирующим влиянием металлической фазы и являющейся одним из факторов, определяющих их высокую адгезионную прочность с инструментальной основой.

5. Установлена термическая устойчивость до 700 °С наноструктуры и сверхтвёрдости покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, связанная с блокированием металлической фазой процессов коалесценции и коагуляции нанокристаллитов (Ti,Al)N.

#### Практическая ценность

1. Получены ионно-плазменные вакуумно-дуговые наноструктурные износостойкие покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, сочетающие в себе высокую твердость ~ 45-50 ГПа и высокую вязкость разрушения (относительная работа пластической деформации 65-75 %). Данные покрытия обладают высокой адгезией с подложкой (~90 Н), когезионным характером разрушения и имеют относительно низкие коэффициенты трения 0,5 и 0,45 соответственно. Показана высокая эффективность данных покрытий как при операциях непрерывного, так и прерывистого резания. Отработанные режимы их нанесения позволяют получить покрытия с заданным составом, обладающим наиболее высокими эксплуатационными характеристиками.

2. Разработаны способы получения ионно-плазменного вакуумно-дугового керамикометаллического покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni для твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения (Патент РФ №2573845, 2014 г., патент РФ № 2613837, 2015 г.). Созданы технические условия (ТУ 1960-001-02066500-2018) и

технологический процесс на пластины твердосплавные с наноструктурным керамикометаллическим покрытием TiN-Cu. В условиях ООО «Прочность» осуществлен выпуск опытной партии режущего твердосплавного инструмента с разработанными покрытиями и проведены их испытания в условиях конкретных производств.

3. Испытания сменных твердосплавных пластин с разработанными наноструктурными керамикометаллическими покрытиями в условиях прерывистого резания, проводимые ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», ООО «Компания РИТС» и ООО «НПФ «Карат» при фрезеровании сталей ЭП302Ш, Сталь 50 и 40Х и непрерывной токарной обработки сталей 09Г2С и 35ХГСА показали увеличение стойкости режущего инструмента от 1,4 до 3,0 и от 1,2 до 7; от 1,7 до 6,0 и 9,8 раза соответственно для систем твердый сплав-покрытие (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.

4. Испытания керамикометаллических покрытий в различных условиях трения и эрозии свидетельствуют о их высокой износостойкости и эрозионном сопротивлении при, абразивном и гидроабразивном воздействиях. Совместно с ИМАШ РАН показана перспективность использования данных покрытий в качестве упрочняющих для высоконагруженных участков проточной части деталей погружных лопастных насосов.

На защиту выносятся:

- предложенные научно-технические подходы создания, способы получения, основанные на принципе многофазности, определяемой малой растворимостью металлических компонентов в нитридной составляющей, нового поколения керамикометаллических наноструктурных покрытий, характеризующихся высокой твёрдостью с сохранением вязкости, повышенной прочностью адгезии к подложке, низким коэффициентом трения, стойкостью к химически агрессивным средам, для упрочнения твёрдосплавного режущего инструмента, используемого при непрерывной и прерывистой металлообработке;

- полученные знания в области процессов структуро- и фазообразования при формировании ионно-плазменных вакуумно-дуговых наноструктурных керамикометаллических покрытий на основе компонентов с ограниченной растворимостью;

- установленные зависимости между физико-механическими свойствами, характеристиками структуры и составом разработанных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.

Основные положения диссертации доложены и обсуждались в ходе одиннадцати научно-практических конференций в том числе: 1) 4-ый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и технологии. Москва, 27-30 ноября 2018г.; 2) VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, Москва, 22.11.2016-25.11.2016; 3) VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 7-10 ноября 2017 г.; 4) 13-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2017». Санкт-Петербург. 18-20 апреля 2017; 5) 1<sup>st</sup> International Conference on Applied Surface Science “ICASS-2015”, Shanghai, China, 27 – 30 July, 2015; 6) 53-я Международная научная студенческая конференция, 11-17 апреля 2015 года, Новосибирск, Россия; 7) XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. С 1 по 4 июня 2015 года. Черноголовка, Россия; 8) XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология с неорганических материалов» (с международным участием), с 13 по 16 октября 2015 года, Москва, Россия; 9) ICMCTF 14 - International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films 2014, Apr 28 - May 2, 2014, San Diego, USA; 10) «Пленки и покрытия – 2019», 14 – 16 мая, 2019, Санкт-Петербург, Россия; 11) 26-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием Вакуумная техника и технологии, 18 – 20 июня, 2019, Санкт-Петербург, Россия.

**Публикации.** По теме исследования опубликованы 12 работ, в том числе 12 статей в журналах рекомендованных ВАК и 11 статей, входящих в базы данных WOS и Scopus, 11 тезисов докладов, 2 патента РФ.

#### **Достоверность полученных результатов.**

Степень достоверности и апробация результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством проведенных экспериментальных исследований, полученных с использованием современного прецизионного оборудования и аттестованных методик анализа, а также с применением статистических методов обработки полученных данных.

#### **Личный вклад автора.**

Диссертация является полностью завершенной научной работой, в ней обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, их анализе и обобщении всех полученных результатов. Обсуждение полученных результатов исследования

проводилось совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами статей. Основные выводы диссертационной сформулированы лично автором работы.

### **Структура и объем работы диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 130 страниц основного текста, 11 таблиц, 52 рисунка. Список использованной литературы включает 177 наименований.

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1 Обработка материалов резанием. Твердосплавный режущий инструмент

История обработки материалов резанием, как области науки, относится к концу XIX века, когда русский учёный Иван Тиме впервые исследовал процесс стружкообразования. В последующие годы большое количество работ о силе действующей на контактные поверхности инструмента было проведено Константином Зворыкиным и Андреем Бриксом.

Резание является сложным процессом, при котором инструмент подвергается различным механическим нагрузкам и истиранию обрабатываемым материалом, одновременно с этим в зоне контакта возникают повышенные температуры. В связи с чем, работоспособность режущего инструмента определяется его прочностью и износостойкостью, а так же жаро- и термостойкостью.

В 1926 году, после долгих лет исследований, впервые на рынке появилась первая марка твердого сплава «Widia N», фирмы Krupp Widia, Германия [1].

Твердый сплав нашел широкое применение в таких областях, как: обработка металлов резанием, разрушение (бурение) горных пород, бесстружковая обработка, измерительный инструмент, штамповка, производство износостойких подшипников.

Твердые сплавы делятся на следующие группы: вольфрамо- и титановольфрамо-содержащие, титанотанталовольфрамовые и безвольфрамовые твердые сплавы. В качестве связующего компонента выступает кобальт. С увеличением содержания которого значения твердости уменьшаются, при этом увеличивается вязкость твердого сплава. Безвольфрамовые твердые сплавы, аналогично двухкарбидным твердым сплавам применяются в основном при безударных нагрузках.

Режущий инструмент объединяется в группы по различным классифицирующим признакам. По обрабатываемому материалу: металлорежущий и дереворежущий; по обрабатываемым элементам: зуборезный и резьбонарезной; по форме: дисковой, цилиндрический, конический и пластинчатый; по изготовлению: цельный, составной и сборный; по применению: ручной, машинный и машинно-ручной; по способу крепления: насадной и хвостовой режущий инструмент.

В процессе резания изнашивается как передняя, так и задняя кромки инструмента. На первую оказывает давление сходящая стружка, истирание второй происходит в результате соприкосновения с обрабатываемой деталью. Виды износа резцов при металлообработке выделяют следующие: округление режущей кромки; износ задней поверхности; образование лунки на передней поверхности; площадка износа на передней поверхности; пластическая деформация.

При обработки разных материалов может образовываться два вида стружки непрерывная «сливная» и в виде отдельных элементов «стружка скалывания», что оказывает влияние на характер износа резцов. Для «сливной» стружки в большей степени характерен износ передний кромки резцов вследствие её постоянного контакта с поверхностью и образования лунки. В случае «стружки скалывания» лунка практически не образуется, при этом работоспособность инструмента зависит от износа задней поверхности, при этом лезвие испытывает большие нагрузки, сопоставимые с переменными ударными нагрузками.

Значительное влияние на работоспособность оказывает температура, возникающая в зоне контакта режущего инструмента с обрабатываемым материалом в процессе резания. Она может достигать значений 1100-1500 С, при этом твердый сплав способен за счет собственной теплопроводности снижать её на расстоянии 0,2-0,3 мм до ~ 700 С.

Подбор режущего инструмента для обработки различных материалов чрезвычайно осложняется их широкой номенклатурой определяющей реализацию самых различных свойств. Так нелегированные стали являются относительно мягкими и для их обработки используют острый инструмент с позитивной геометрией (режущий клин менее 90°). В случае обработки высоколегированных сталей для повышения стойкости режущего инструмента одной геометрии резца будет уже недостаточно, в данном случае в обязательном порядке используются различные износостойкие покрытия. Нержавеющие стали (стали с содержанием хрома более 12 %) характеризуются такими свойствами, как самоупрочнение при деформации, что может значительно увеличить её твердость, и плохой теплопроводностью, что приводит к высоким температурам резания в зоне контакта резца с обрабатываемой поверхностью.

Алюминиевые сплавы с содержанием кремния более 6 % отличаются высокими абразивными свойствами затрудняющими обработку данных материалов.

Из-за высоких прочностных свойств, плохо поддается обработке титан. Имея высокое соотношение предела текучести ко времени сопротивления разрыву ~ 0,85–0,95 (для стали 0,75). Вследствие чего при механической обработке титановых сплавов применяются большие

усилия, что из-за низкой теплопроводности влечет за собой значительное повышение температуры в поверхностных слоях разреза. Накапливание стружки на режущей кромке является следствием сильной адгезии титана, что значительно повышает силу трения.

Упрочнения твердого сплава, как правило, реализуется по трем направлениям [2]. Это изменение свойств исходных материалов, усовершенствование состава и основных операций процесса производства. В частности, проводится получение сплавов с использованием мелкозернистого вольфрама и карбида вольфрама; изготовление сложных карбидов систем TiC-WC, TiC-TaC-WC; использование вакуума; термообработка; различные виды обработки поверхности. Помимо этого, для упрочнения режущего инструмента и придания ему необходимых свойств, могут быть использованы износостойкие покрытия. Осаждение таких покрытий возможно различными CVD и PVD методиками. Помимо улучшения свойств режущего инструмента за счет реализации отмеченных выше возможностей при его изготовлении, для уменьшения температуры в зоне контакта резца с поверхностью обрабатываемого материала, определяющей в ряде случаев интенсивность изнашивания режущей кромки, в технологии металлообработки используются различные смазочноохлаждающие жидкости (СОЖ).

СОЖ являются одними из наиболее доступных, эффективных и технически простых способов повышения работоспособности режущего инструмента до момента его полного износа. Современные СОЖ представляют собой сложные многокомпонентные композиции, позволяющие в 1,2 – 4 раза повысить стойкость режущего инструмента, улучшить качество обработки [3].

СОЖ применяются для повышения технических показателей путем снижения шероховатости обработанной поверхности за счет уменьшения фрикционного переноса, удаления из зоны резания абразивных частиц и стружки, смазывания областей вторичного касания стружки с металлообрабатывающим инструментом, снижения температуры инструмента, заготовки и стружки, как следствие снижается температура деформации режущего инструмента.

К негативным моментам использования СОЖ можно отнести, тот факт, что они значительно осложняют процесс обработки материалов резанием, в первую очередь это выражается необходимостью модифицировать станки системами подачи этих жидкостей. Во-вторых, многие СОЖ являются экологически вредными [4], их утилизация должна включать в себя фильтрацию от стружки и дальнейшую переработку. Кроме того, СОЖ являются расходным материалом. Применение СОЖ удорожает процесс до 17 % [5].

Существуют методы подбора СОЖ [6] под режущий инструмент и обрабатываемый материал, это может ограничить их использование при определенных условиях. Поэтому к режущему инструменту предъявляются высокие требования его инертности к используемым СОЖ, предпочтения отдаются режущим поверхностям обладающим высокой коррозионной стойкостью. С учетом этого важной задачей является изучение поведения режущего инструмента с износостойкими покрытиями в кислых и щелочных средах. Для большинства СОЖ оптимальное значение pH лежит в пределах от 5,5 до 8 [7, 8, 9]. На территории Евросоюза распространены рекомендации VDI документ No 3397-2. Однако в ходе эксплуатации может происходить как возрастание, так и снижение этого показателя, вызванное наличием остатков чужеродных масел или очистителя на поверхности инструмента.

## **1.2 Упрочнение режущего твердосплавного инструмента путем нанесения покрытий**

Основной проблемой создания износостойких покрытий является противодействие пластичности и твердости, отвечающих за износ поверхностей. С одной стороны пластичные материалы в процессе деформирования начинают разрушаться по слоям, что придает им большую стойкость. С другой стороны, стойкость можно увеличить за счет повышения прочности поверхности, вплоть до полного отсутствия пластичности.

Разнообразные методики осаждения позволяют получать различные покрытия, отличающиеся между собой элементным и фазовым составами, структурой и как следствие функциональными особенностями. Системы Ti-N, Ti-Al-N, Cr-N, Ti-Al-Si-N, Ti-C относятся к наиболее часто встречающимся [10]. Используемые для упрочнения поверхности режущего инструмента методы нанесения покрытий можно условно разделить на две большие группы на химические (chemical vapor deposition, CVD) и физические (physical vapor deposition, PVD).

### **1.2.1 Химическое осаждение покрытий из газовой фазы (CVD)**

Метод химического осаждения практически не ограничивает получение требуемого химического состава получаемых покрытий. Необходимые составы получаются за счет контроля исходных реагентов и параметров нанесения, в частности, они зависят от парциального давления газа и скорости осаждения. В процессе используют реакционно-

способные газы, такие как кислород, азот, либо углеводороды, взаимодействующие с осаждаемыми металлами, в результате чего на поверхности протекает химическая реакция с образованием соответствующих покрытий [11].

Для проведения CVD процессов требуется поддержание высоких температур, до 1100 С, что ограничивает использование подходящих на роль подложек материалов. В частности, это связано с температурами отпуска, зачастую их значение ниже температуры возникающей в процессе осаждения в камере. Так, использование CVD метода не позволяет наносить покрытия на быстрорежущие стали. С твердыми сплавами тоже не все однозначно. Во-первых, возможно увеличение кристаллитов до нескольких микрометров. Во-вторых, в поверхностном слое происходит снижение вязкости вследствие возникновения обезуглероженной хрупкой поверхностной зоны шириной 3-5 мкм ( $\eta$ -фаза) [12]. Стоит отметить, что относительно недавно был разработан так называемый среднетемпературный метод CVD (MT-CVD), заключающийся в формировании первым слоем TiCN при температуре  $\sim 850$  °С. Этот метод позволил уменьшить снижение вязкости граничной зоны покрытие-подложка вследствие замедления процесса образования обезуглероженного слоя, но несмотря на это, полностью проблему решить не удалось. Более новой разработкой стало создание P-CVD (Plasma – Chemical Vapor Deposition) методики нанесения покрытий, являющейся неким гибридом в котором объединены технологии химического осаждения и плазмы, что позволило снизить рабочую температура до  $\sim 500$  °С. Еще одной проблемой является пористость в получаемых покрытиях. Так, у карбидных твердых сплавах с добавлением кобальта, очагами роста покрытий TiC становятся зерна кобальта имеющие наибольшее подобие кристаллохимической структуры (длина диагоналей кубической (TiC) и гексогональной (Co) решетки практически совпадают). Для уменьшения этого эффекта приходится использовать мелкозернистый твердый сплав.

Особое внимание в установках химического осаждения отведено параметрам используемых газов. Так, давление в процессе осаждения составляет от 100 до 1000 Па. При этом газы должны быть равномерно распределены в объеме камеры, для это используется система «газового душа». Кроме этого, установки оснащены системами фильтров обеспечивающих отсутствие вредных выбросов в атмосферу. CVD технология позволяет наносить покрытия на подложки сложной формы, а благодаря высоким температурам нанесения, происходит частичная диффузия покрытия в основу, что обеспечивает более высокую адгезию. Покрытия наносимые данным методом характеризуются наличием внутренних растягивающих напряжений, что в большинстве случаев является причиной возникновения трещин в них. Считается, что для снижения трещинообразования и увеличения износостойкости в покрытиях должны реализовываться низкие сжимающие напряжения [13].

Благодаря созданию многослойных и многофазных покрытий удастся добиваться наноразмерности в покрытии.

К недостаткам CVD методик можно отнести:

- методика относится к экологически вредным. Связано это с необходимостью использования ряда металлосодержащих соединений, которые, как правило, характеризуются низкими предельно допустимыми концентрациями. Химические реакции протекают выделением побочных продуктов. Необходимо удалять их с помощью непрерывного потока газа;
- необходимо контролировать большое количество переменных в ходе процесса;
- методика является весьма дорогостоящей из-за использования высокочистых расходных материалов прекурсоров, использования специальных систем защиты от вредных летучих веществ.

### 1.2.2 Физическое осаждение покрытий из газовой фазы (PVD)

Физическое осаждение покрытий проходит в вакууме. Осажденные данным методом покрытия в своем большинстве обладают более высокими характеристиками, поэтому используемые методы нанесения в вакууме получили широкое распространение.

Методы физического осаждения покрытий в вакууме основаны на испарение вещества в объем камеры и подачи реакционного газа  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  и других. Различаются методы нанесения покрытий на основе принципов физического испарения вещества, различной степенью ионизации паро-ионного потока и конструктивными особенностями установок. Используется следующая классификация методов физического осаждения (рисунок 1) [14].

В основе данной классификации лежит использование различных методов перевода напыляемого вещества в паровую фазу, что определяет скорость формирования покрытий, энергию напыляемых частиц. Кроме того, это дает возможность осуществлять процесс напыления с использованием нейтральных и заряженных частиц. К основным видам PVD процессов относятся магнетронное (MS) и ионно-плазменное вакуумно-дуговое (Arc-PVD) нанесение покрытий.



Рисунок 1 – Классификация способов физического осаждения покрытий в вакууме

Технология магнетронного реактивного распыления, основана на ионном распылении материала мишени в плазме и дальнейшем протекании химических реакций между испарившимся материалом и реактивным газом, как в объеме камеры, так и непосредственно на подложке. В процессе распыления мишень бомбардируется энергетическими ионами, нейтральными атомами, молекулами инертного и химически активного газов. Вследствие чего одновременно происходит несколько процессов: распыление материала мишени, внедрение ионов и адсорбция молекул газа на поверхности мишени. При этом кинетическая энергия конденсирующихся атомов (ионов) изменяется до 5-10 эВ. К основным недостаткам данной методики относят: резкое уменьшение ионного тока с увеличением расстояния между подложками и мишенью магнетрона [15], из-за попадания части электронов и ионов на стенки камеры; сравнительно с другими методами осаждаемые частицы обладают малой энергией [15; 16], сложность технической реализации получения реактивных покрытий, таких как керамические (керамико-металлические).

Более подробно рассмотрим используемый в работе метод осаждения покрытий путем испарения материала катода электрической дугой в вакууме. Данная технология обеспечивает высокую степень ионизации потока частиц и высокую производительность, кроме того, на подложку подается отрицательный потенциал смещения для ускорения потока ионов движущихся к поверхности обрабатываемого материала. В процессе подачи реакционных газов (азот, метан, кислород и др.) в вакуумное пространство происходит образование покрытия на подложке вследствие протекания плазмохимических реакций.

В установках подобного типа процесс происходит внутри камеры, стенки которой служат анодом, в то время как мишень является катодом. Важную роль для получения

покрытий с заданными свойствами и однородным распределением элементов играет равномерность составов катодов, а так же состояние поверхности катода и отсутствие пористости, из-за возможного газовыделения из катодов в пространство вакуумной камеры, что может повлечь за собой проблемы устойчивого горения электрической дуги на катоде и окисления осаждаемого покрытия. Непрерывный контроль тока и напряжения смещения на подложке дает возможность получать однородные по составу, структуре и свойствам покрытия. Технология позволяет равномерно наносить материал на подложку и получать, как твердые (износостойкие), так и декоративные покрытия, является экологически чистой, так как процесс проходит в вакууме.

Ионно-плазменные вакуумно-дуговые процессы осаждения покрытий имеют недостаток, заключающийся в появлении микрокапельной составляющей в паро-ионных потоках. Причиной этого является взрывообразное выделение в катодном пятне энергии, появлении пара, резком увеличении давления, способствующего выбросу из наведенной ванны жидкого металла. Эти микрокапли значительно снижают эксплуатационные характеристики наносимых покрытий и являются нежелательными дефектами. Одним из наиболее эффективных путей их устранения может быть установка магнитных катушек сепараторов [17; 18; 19]. Транспортировка плазмы осуществляется в криволинейном магнитном поле тороидального соленоида в направлении подложек. Система позволяет отделить нейтральные частицы и микрокапли от потока ионов. За счет отклонения заряженной компоненты на  $90^\circ$  или  $180^\circ$  [20; 21] очистка плазменного потока может осуществляться непосредственно и в рабочем объеме вакуумной камеры.

Сравнивая технологии магнетронно-ионного распыления и ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий можно отметить, что оба метода имеют свои недостатки. Так, для магнетронно-ионного распыления характерна низкая степень ионизации распыляемого материала, не превышающая нескольких процентов. Ограничением метода ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий является упомянутое выше наличие микрокапельной составляющей в формирующемся ионно-паровом потоке сформированном при испарении катода, а также необходимость использования для катодных мишеней материалов с хорошей электропроводностью.

В работе предлагается использовать метод ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий, что связано с возможностью получения сложных керамикометаллических покрытий с высокой прочностью сцепления с основой. Это определяет во многом возможности использования покрытий на режущем инструменте, работающем в условиях постоянных и

знакопеременных нагрузок. Для создания покрытий с плотной структурой предлагается использовать систему сепараторов, позволяющих отделить формирующийся поток заряженных частиц от капельной фазы.

### 1.2.3 Влияние параметров напыления на свойства покрытий, полученных методом arc-PVD

Вакуумная дуговая плазма формируется при помощи создания низкого напряжения и тока большой величины между электродами в вакууме. Возникающая дуга испаряет материал одного из электродов с образованием парового потока между двумя электродами. В дуге, существует заметная ионизация материала и многие из ионов многозарядны.

Для получения воспроизводимых свойств покрытий, важно, чтобы давление газа, состав катода и геометрия системы были постоянными.

Геометрия системы осаждения оказывает многофакторное влияние на свойства получаемых покрытий и на объем одновременно обрабатываемых деталей. Есть большое количество различных комбинаций возможной геометрии расположения элементов в установке. Конкретная геометрия должна быть определена для каждого отдельного случая - то, что хорошо для плоского одностороннего образца будет не применимо для объемного объекта, например сверла.

Катоды могут обладать различными формами и размерами. В некоторых случаях они изготавливаются с учетом геометрии обрабатываемой заготовки на которую будет наноситься покрытие. Например, катод может иметь форму стержня для его осаждения на внутренние поверхности трубок.

Существуют так называемые комбинированные катоды, совмещающие различные материалы, чаще всего используют вставки (стержни) заданного диаметра, либо послойно меняющиеся плитки сплавов (мозаичные катоды). Такие катоды используются для получения монослойных композиционных покрытий, а так же для создания многослойных покрытий с относительно широкими слоями. Изменяя соотношение используемых материалов при изготовлении катодов, можно добиться нужного элементного состава в покрытиях.

Свойства напыленных покрытий в значительной степени зависят от остаточного давления газа в камере. Например, их внутренние напряжения будут резко изменяться в зависимости от давления [22]. Если давление низкое, осажденное покрытие может иметь

высокие сжимающие напряжения в то время как, если давление высокое, напряжения могут быть растягивающими. Одним из возможных способов управления напряжениями в покрытиях является циклический процесс изменения давления от высокого до низкого значения во время осаждения [22]. Поэтому, очень важно отслеживать давление в камере и сохранять его от запуска к запуску для сохранения кинетической энергии осаждаемых частиц, необходимой для создания плотного покрытия.

Качество осаждаемого покрытия можно улучшить путем повышения энергии напыляемых ионов. Бомбардировка высокоэнергетическими частицами уменьшает пористость осаждаемых покрытий [23, 24]. Вместе с тем, превышение этого значения выше некоторого оптимального ведет к образованию в структуре дефектов - пар Френкеля, состоящих из вакансии и междоузельного атома (иона). Может происходить распыление растущего покрытия.

Влияние температуры поверхности подложки на структуру покрытия описывается моделью Мовчана-Демчишина-Торнтонна [25, 26], согласно которой микроструктура получаемых вакуумных покрытий может быть представлена в виде четырех зон по величине отношения температуры поверхности конденсации к температуре плавления осаждаемого материала ( $0,3 > T_s/T_m$ ), ( $0,3 < T_s/T_m < 0,5$ ), ( $0,5 < T_s/T_m$ ) и, зона определенная Торнтонном ( $0,3 \approx T_s/T_m$ ), переходная зона T [25, 26, 27]. Первой зоне свойственен низкий коэффициент диффузионной подвижности адсорбируемых атомов, сильное влияние на структуру формируемых покрытий оказывает шероховатости подложки. Микроструктуры в этом случае получается в виде столбов с куполообразными вершинами. Большая плотность дефектов на границе зерен является причиной плохой адгезии между столбцами. Переходная зона  $T \approx 0,3$  так же характеризуется столбчатой структурой с большим количеством дефектов. В диапазоне  $T_s/T_m$  от 0,3 до 0,5 столбчатая структура осаждаемых покрытий получается более ровной и плотной. Для последней зоны характерна высокая диффузионная подвижность атомов по поверхности подложки, а объемная диффузия привносит значительный вклад. Образующиеся зерна покрытий могут коалесцировать и изменять направление роста. Так могут быть получены покрытия с равноосными зёрнами. Изменение температуры на подложке позволяет регулировать рост зерен в покрытиях и добиваться нужной плотности.

#### 1.2.4 Износостойкие покрытия Ti-N и (Ti,Me)N

Методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения возможно получать различные покрытия. Широкое применение получили покрытия из нитридов переходных металлов, в частности TiN. Область гомогенности данного нитрида очень широка и находится в пределах от  $TiN_{0.42}$  до  $TiN_{1.16}$  [28], поэтому на его свойства сильное влияние оказывает содержание азота. Покрытия TiN полученные методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения характеризуются наличием столбчатой структуры с размером столбца в диаметре  $\sim 100$  нм. Микротвердость покрытий TiN составляет 20-24 ГПа, эти значения достигаются за счет высокого уровня сжимающих внутренних напряжений, которые составляют  $10^9$ - $10^{10}$  Па [29].

В процессе нанесения покрытий TiN необходимо обеспечивать равномерный прогрев подложек, оптимальная температура нанесения таких покрытий находится в диапазоне 450-500 °С, понижение температуры ведет к увеличению хрупкости и уменьшению силы адгезии [30], а при температурах  $\sim 200$  °С, возможно, самопроизвольное разрушение покрытий в процессе нанесения, что связано с превышающими значениями внутренних напряжений над пределом прочности.

Уменьшение давления азота в процессе нанесения нитридных покрытий ведет к увеличению содержания капельной фазы, результатом чего является снижение твердости [31]. Как было отмечено выше, для предотвращения попадания капельной фазы в покрытие, может быть использована система сепарации потока частиц от капель [32].

Улучшить свойства покрытий TiN можно путем введения в их состав различных элементов – алюминия [33], хрома [34], углерода [35] и других [36] при добавлении которых происходит упрочнение основной фазы путем встраивания в неё легирующих атомов и искажения кристаллической решетки, например TiCN [29], TiAlN [37], TiCrAl-N [38] и CrZrN [39], Ti-B-N [40]. Механизмы, обеспечивающие упрочнение, связаны с созданием препятствий для движения дислокаций и могут быть достигнуты путем упрочнения границ раздела зерен, например TiN,  $W_2N$  и VN, с аморфным  $Si_3N_4$  [41, 42], или BN [43]; упрочнения за счет ионной бомбардировки, увеличивающей плотность и изменяющей морфологию покрытий, где повышение твердости является следствием эффекта уменьшения кристаллитов, уплотнения границ зерен и роста сжимающего напряжения в них [44]; упрочнения при старении, примером являются (TiAl)N [45] и Ti(BN) [46], которые обладая плотной столбчатой структурой с ГЦК решеткой после отжига подвергаются спинодальному распаду и переходу в наноразмерную

кубическую фазу. Кроме этого легирующие элементы несут дополнительные функции, такие как – повышение жаростойкости, уменьшение коэффициента трения и другие.

Влияние содержания Al на твердость, модуль упругости, когезию и адгезию покрытий  $TiAl_xN$  показано на рисунке 2. Поведение этих свойств было объяснено многими исследователями [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]. Максимум механических свойств покрытия приходится на содержание Al, при  $x = 0,47$ . Таким образом, когда атомы Al введены в Ti - N решетку (или, когда атомы Ti введены в Al-N), образуются локальные поля напряжений. Эти поля напряжений взаимодействуют с дислокациями, препятствуя их движению и вызывая улучшение механических свойств. Рекристаллизация покрытий TiN отмечается при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , а для покрытий  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  выявлена рекристаллизация структуры fcc-TiN + fcc-AlN выше температуры  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [54]. Высокая жаростойкость покрытий TiAlN  $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ , в отличии от TiN  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [55] связана с окислением Al в приповерхностной зоне с образованием оксида  $Al_2O_3$ , препятствующему дальнейшему прохождению кислорода в глубь покрытия.

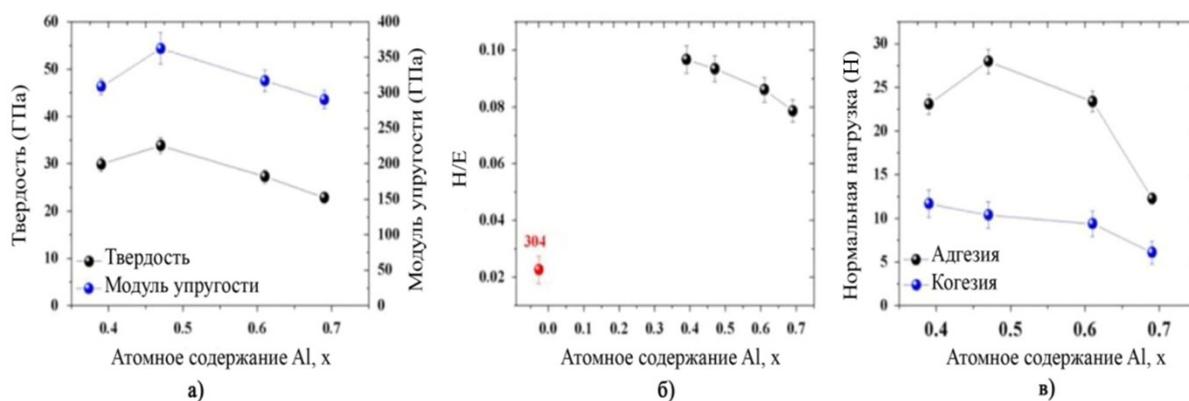


Рисунок 2 – Зависимость твердости, модуля упругости, H/E, адгезии и когезии от содержания Al

Несмотря на достигнутые относительно высокие свойства покрытий на основе нитрида титана, продолжают исследования в области улучшения их свойств и эксплуатационных характеристик, одним из направлений которых является наноструктурирование.

### 1.2.5 Наноструктурирование износостойких покрытий, как способ улучшения функциональных свойств

Переход к наноструктуре в покрытиях обеспечивает улучшение их характеристик, в частности, твердости и трибологических показателей. Согласно закону Холла-Петча [56]

(рисунок 3) твердость увеличивается с уменьшением размера зерна. Зависимость изменения предела текучести  $\sigma_T$  (1) от размера зерна  $d$  для поликристаллического материала может быть спрогнозирована соотношением:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — напряжение трения (необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле),  $K$  — коэффициент Холла-Петча,  $d$  — средний размер зерна.

Теоретическое обоснование этого эмпирического выражения основывается на рассмотрении границ как барьеров для передачи сдвига от зерна к зерну. При этом следует отметить, что с уменьшением  $d$  при сохранении зависимости Холла-Петча, показатель степени  $d$  изменяется от  $-1/2$  до нуля при определенном размере зерна. Достигая этого размера кристаллита (для разных материалов данное критическое значение может быть различным), данное правило перестает работать. Материал, обладающий малым размером зерен, становится пластичным. При этих размерах зерен начинает реализовываться обратный эффект Холла-Петча, обусловленный значительным падением твердости при очень маленьких размерах зерен, что связано с изменением механизма деформации с решёточно дислокационного на деформационно зернограницный. Считается, что в этом размерном диапазоне дислокационная активность отсутствует или значительно снижается, а деформация обусловлена ротационным механизмом или межзёрненным проскальзыванием. При этом фрактографические исследования деформации наноматериалов выявили наличие существенного интеркристаллитного разрушения. В то время, как при переходе к субмикронным и микронным зёрнам наблюдается его транкристаллитный характер.

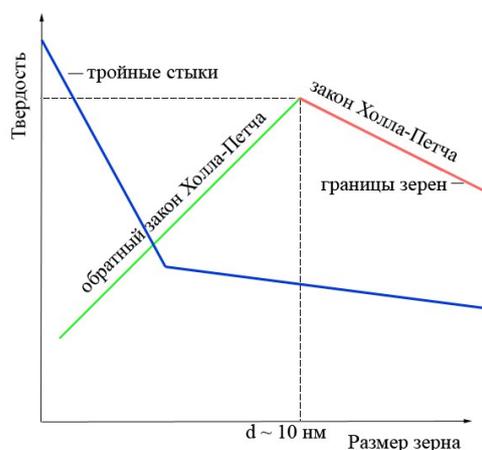


Рисунок 3 – Закон Холла-Петча и обратный закон Холла-Петча для наноматериалов

Большую роль в деформационных процессах наноструктурных материалов играют тройные стыки границ зерен. При толщине границ 1-2 нм и среднем размере зерен несколько нанометров объемная доля материала тройных стыков может достигать значений до 50% [57]. По результатам моделирования и экспериментов тройные стыки могут оказывать существенную роль на диффузионные процессы, участвовать в упрочнении материала, быть источником решеточных дислокаций и мест удержания границ зерен при их перемещении при рекристаллизации. Расщепление зернограницных дислокаций на тройных стыках может приводить к снижению упругой энергии деформируемого нанокристаллического материала, что будет снижать вероятность зарождения нанотрещин и их распространения по границам зерен. Чем больше угол раскрытия границ в тройном стыке, тем больше равновесный размер искривленной нанотрещины и, тем меньше вероятность ее образования [58, 59]. С учётом этого наноструктурные покрытия с увеличенной площадью межзеренных границ и размерами кристаллитов ~ 10-15 нм обладают более сбалансированным соотношением между вязкостью и твердостью, оказывающих первостепенное влияние на износостойкость материала в условиях знакопеременных и постоянных термомеханических напряжений.

Анализ современного состояния в области получения наноструктурных покрытий показывает, что наноструктурированию способствуют: образование пересыщенных твердых растворов; высокотемпературный спинодальный распад; многофазность составов формируемых покрытий; формирование покрытий с многослойной архитектурой, с периодом модуляции, характеризующимся нано масштабом, а так же изменение условий осаждения покрытий, связанных с энергией напыляемых частиц.

Так высокотемпературный спинодальный распад покрытия (Ti, Zr)N ведет к выделению нанокристаллических продуктов распада и образованию двухфазной наноструктуры [60].

Формирование наноструктуры по данному механизму наблюдается и в системе Ti-Al-N. В работе [45] сообщается о формировании нанозеренной структуры в результате распада твердого раствора  $Ti_{1-x}Al_xN$  в температурном интервале 800 – 900 °С, характеризующегося первоначальной столбчатой структурой зерен, на зерна TiN и AlN с ГЦК структурой с повышением твердости покрытия. При последующем отжиге при температуре выше 900°С фаза AlN (ГЦК) переходит в вюрцитную модификацию, что сопровождается значительным уменьшением твердости. При большой доле w-AlN фазы когезионные связи внутри покрытия разрушаются из-за увеличения объема решетки на 20 % [61] и значительно возрастает вероятность разрушения покрытия [62].

Измельчение зеренной структуры до наноуровня, происходящее при формировании и распаде пересыщенного твердого раствора, отмечено при получении покрытия Ti-Cr-Al-N [63, 64]. При использовании метода ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения данных покрытий наноструктурированию способствует высокое значение тока дуги, испаряющей хромовый катод и напряжение смещения подаваемого на подложку, обеспечивающие высокую концентрацию хрома в паровой фазе и соответственно в напыляемом покрытии и повышенную энергию ионов хрома и азота, необходимую для преодоления энергетического порога фазообразования CrN и Cr<sub>2</sub>N. Их выделение на границах образующихся кристаллитов сложного нитрида (Ti, Cr, Al)N подавляет их рост [65].

Следующий подход к проблеме уменьшения размеров зерен до наноразмерного состояния связан с формированием многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоёв разных материалов с наноразмерной толщиной. Однако, при этом в структуре материала покрытия увеличивается доля поверхностей раздела [66]. Такое сочетание предопределяет высокую твердость (45-50 ГПа) соответствующих покрытий при одновременном сохранении вязкости на высоком уровне. При этом размер кристаллита материала каждого из слоёв является ограничивающим фактором толщины наноразмерных слоев. [67]. Считается, что вязкость подобных материалов является результатом диссипации энергии хрупкого разрушения на межслойных и межзеренных границах [68, 69, 70]. Серьезным же недостатком многих многослойных наноструктурных покрытий на основе Ti(Al)-N/Cr-N; Ti-N/V-N; Ti-N/Nb-N и других систем является взаимная растворимость фаз слоев при температурах ниже 1000 °С. Нагрев такой многослойной двухфазной системы в процессе нанесения покрытий и в дальнейшем при эксплуатации приводит к огрублению границ раздела слоев, интенсивному диффузионному перемешиванию компонентов и, как следствие к выравниванию концентраций нитридообразующих металлов по толщине покрытий и образованию твердого раствора, росту размера кристаллитов. По этой причине происходит уменьшение твердости покрытий и ухудшение иных физико-механических и трибологических свойств.

Изучение вопроса по применению многослойных покрытий, состоящих из субслоев нитридов и карбонитридов переходных металлов наноразмерной толщины, для упрочнения режущего инструмента показывает, что ведущие разработчики таких покрытий, получаемых методами физического осаждения PVD [71], разработав большое число составов наноструктурированных многослойных покрытий, эксплуатационно ограничивают их использование способом механической обработки, температурным режимом, обрабатываемым материалом. Это значительно уменьшает область их использования применительно к конкретной технологической операции.

В основе принципа многофазности при получении наноструктурных покрытий лежат представления о том, что разные фазы на границах образующихся кристаллитов при отсутствии их взаимодействия будут подавлять взаимный рост и стимулировать тем самым повторное зародышеобразование (ренуклиацию). Принцип многофазности был использован для создания наноструктурных покрытий системы Ti-Si-N, широко используемых в настоящее время для упрочнения режущего инструмента. Впервые о реализации в этой системе наноструктуры и связанным с этим повышением твердости покрытий было сообщено в работе [72]. Авторы работы предположили, что структура данных покрытий представляет из себя наночастицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, распределенные в кристаллической фазе TiN. В дальнейшем для покрытий, реализующихся в данной системе, Вепреком [73, 74] была предложена концепция формирования их структуры, в основе которой лежит процесс самоорганизации вещества покрытия с сегрегацией фаз его составляющих – нанокристаллических зерен нитрида титана и аморфного нитрида кремния. Разделение фаз происходит одновременно с формированием покрытия. Необходимыми условиями его реализации является высокая парциальное давления азота (больше 10<sup>-6</sup> атм) и высокая температура (500-550° С). Последующие исследования [75, 76, 77] при формировании покрытий в данной системе показали, что максимальная твердость достигается в них при толщине аморфной фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 0,3-0,5 нм и размере кристаллитов TiN, характеризующихся величиной 3-4 нм (рисунок 4, 5). В этих условиях поверхность нанокристаллов TiN оказывается почти полностью закрытой мономолекулярным слоем Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

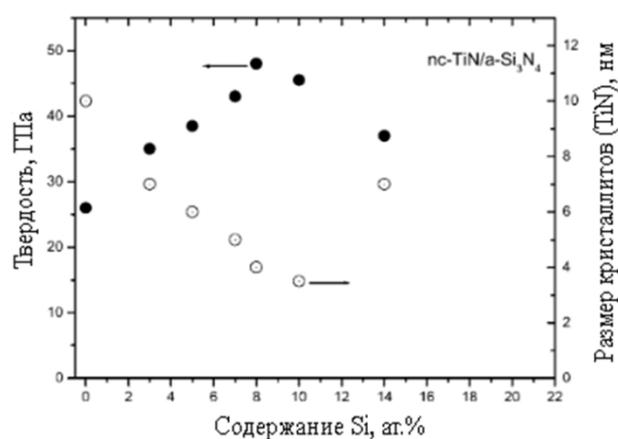


Рисунок 4 – Зависимость размер кристаллитов нитридной фазы (TiN) и твердости покрытий от содержания Si в составе покрытия Ti-Si-N [75]

Универсальность предлагаемого принципа создания наноструктурного покрытия была подтверждена экспериментами по созданию покрытий на основе нитридов переходных металлов с нитридом бора [78]. При этом оптимальному значению твердости данных покрытий

(~ 50 ГПа) отвечает размер кристаллитов TiN несколько больший, чем для предыдущей системы. Он составляет ~12 нм.

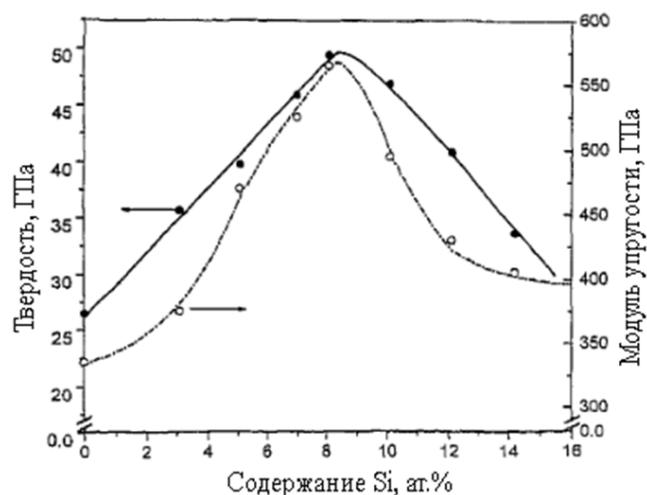


Рисунок 5 – Зависимость твердости и модуля упругости покрытия Ti-Si-N от содержания Si в составе [76]

Один из возможных путей ограничить рост зерен многофазного покрытия «керамика-металл» в процессе его формирования согласно принципу многофазности – это введение в состав формируемого материала металлической фазы, распределенной по поверхности зародышей основной керамической фазы и ограничивающей их рост. Для выбора этих модифицирующих добавок критерием должно быть отсутствие заметного взаимодействия с нитридной фазой и склонности к нитридообразованию.

Мной на основе литературных данных проанализирована возможность использования принципа многофазности для наноструктурирования керамикометаллических покрытий при их формировании методами PVD на основе нитридов переходных металлов и металлов 1-ой и 8-ой групп ПСЭ Д.И. Менделеева - меди и никеля. Благодаря отсутствию заметной растворимости этих металлических компонентов в нитридах [79, 80, 81], они при осаждении покрытий формируются по границам образующихся зародышей керамической фазы [82], ограничивая их рост, тем самым, переводя процесс роста покрытия в режим, который контролируется явлениями зародышеобразования. Кроме того, формируемая структура покрытий за счет изолирования нитридных зерен металлической компонентой должна обеспечить повышение термической стабильности формируемого керметного покрытия в определенном диапазоне температур за счет уменьшения вероятности их коагуляции и рекристаллизации. Указанные выше особенности структуры данных покрытий должны повысить комплекс свойств упрочняемого режущего инструмента, расширить область его применения и повысить эксплуатационную надежность. Их влияние на нитридные покрытия показано в статьях [83,

84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91]. Добавка этих элементов значительно уменьшает размер зерна TiN, происходит переход от столбчатой структуры к равноосной. Уменьшение размера кристаллитов ведет к увеличению твердости данных покрытий, которая определяется сопротивлением материала пластической деформации, происходящей преимущественно за счет движения дислокаций при воздействии нагрузки. Важным показателем таких износостойких покрытий на режущем инструменте является ударная вязкость. Сочетание этих двух показателей может обеспечить работу твердосплавного режущего инструмента с нанесенным покрытием как в условиях постоянных, так и знакопеременных нагрузок. В работе [92] дана классификация наноструктурированным покрытиям с учетом их твердости и ударной вязкости. Так ранее упомянутые покрытия модифицированные мягкой фазой, обладая относительно высокой твердостью 20 – 60 ГПа характеризуются значительно более высокой пластичностью, чем покрытия MeN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN/VN, TiN/NbN, TiC, TiN,  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и другие [93]. Вместе с тем, следует отметить, что повышенные свойства таких покрытий реализуется в определенном диапазоне концентраций. Далее более подробно рассмотрим влияние этих модификаторов на покрытия системы Ti-N.

#### 1.2.6 Модифицирование нитридных покрытий медью

Одним из первых в области изучения процессов структурообразования в покрытиях на основе нитридов переходных металлов с медью и никелем был Jindrich Musil. В его работе [89] описывается способ создания таких покрытий с добавлением меди на основе ZrN, имеющего, как и TiN, ГЦК структуру и близкие свойства. Было установлено методом РФА наличие в составе покрытия сильной линии отражения фазы ZrN (111) при этом не было получено ни каких данных о наличии в покрытии медь содержащих фаз. Авторы предполагают, что это может быть связано, в частности, с разложением Cu<sub>3</sub>N за счет комбинированного воздействия температуры на подложке ( $T_{\text{п}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и бомбардировки растущего покрытия высокоэнергетичными частицами. Как известно, разложение данного нитрида происходит при температуре 465  $^{\circ}\text{C}$  [94]. Зерна нитрида циркония в данных покрытиях строго ориентированы в направлении их роста. По мнению авторов, аморфная медь располагается в виде прослоек между зародышами зерен ZrN, тем самым блокируя их рост с учетом малой растворимости в нитридной фазе. Твердость покрытия системы ZrN-Cu достигает значений  $\sim 54$  ГПа при размере зерен около 35 нм и реализуется в покрытиях при содержании меди  $\sim 1,5$  вес. %. Изменения в размерах зерен в большую или меньшую стороны ведут к уменьшению твердости. Большое количество осаждаемой меди грозит образованием множества кластеров мягкого пластичного металла, что может стать причиной значительного снижения твердости.

Результаты исследований физико-механических свойств, включая трибологические характеристики покрытий TiN-Cu, приведены в работе [95]. Авторы исследования высказываются о предпочтительном использовании модифицированных покрытий с содержанием меди ~ 3 ат.%. Они связывают это с тем, что при данной концентрации металлического компонента зерно нитрида титана измельчается максимально. При этом количество границ зерен препятствующих движению дислокаций, значительно увеличивается, что и приводит к росту твердости покрытий. При этом механизм разрушения покрытий всё еще не связан с зернограничным проскальзыванием.

В статье [96] описывается поведение покрытия TiN, модифицированного медью, на воздухе при температурах 300, 600 и 900 °С. Содержание меди в исследуемых покрытиях 1, 2 и 13 ат. %. Отмечается, что покрытия сохраняют свои физико-механические свойства лишь до температуры в 300 °С. Следует отметить, что в работе не проведено изучение фазового состава до и после отжига, а так же отсутствуют исследования изменения структуры покрытий в процессе термического воздействия. Исследования проведены на стальных и кремниевых модельных подложках, что не дает возможности говорить об их характеристиках на твердосплавном режущем инструменте.

В работе [97] описываются сравнительные трибологические исследования покрытий TiN-, CrN- и MoN-Cu, полученных с использованием arc-PVD и магнетронного методов. В качестве основы были применены отполированные травленные стальные подложки. Толщина осажденных покрытий была в диапазоне 1,8 – 3,8 мкм. Содержание меди в покрытиях составляло от 5,5 до 14 ат.%. В исследовании авторами приводятся примеры из литературы и утверждается, что при низком отрицательном потенциале смещения  $U_v$  при осаждении покрытия системы MeN-X происходит снижение твердости при увеличении содержания меди более 2-3 ат.%. При этом в случае высокого отрицательного потенциала смещения  $U_v$  снижение твердости происходит при намного большем содержании меди. Полученные значения твердости покрытий составили от 28 до 42 ГПа. Трибологические исследования показали увеличение стойкости к изнашиванию TiN-Cu покрытий. При этом у остальных систем покрытий не было выявлено видимых улучшений. Методом Рамановской спектроскопии установлено образование оксидов Ti, Mo, Cr и Cu на поверхности дорожек износа. Выявленные оксиды в покрытиях TiN-Cu и CrN-Cu не взаимодействовали друг с другом и не образовывали более сложных соединений.

### 1.2.7 Модифицирование нитридных покрытий никелем

Принцип модифицирующего влияния никеля на нитрид титана схож с медью. Как и медь, никель слабо растворим в нитридной составляющей от 0,5 до 5,6 вес.% [98] и не образует устойчивых нитридов [99]. Как показывают отдельные исследования, его введение в состав покрытия на основе нитрида титана также сопровождается измельчением структуры с соответствующими изменениями свойств покрытий. В ряде работ [100, 101, 102, 103, 104, 105] покрытия системы Ti-N-Ni получали при помощи магнетронного напыления путем осаждения в сопровождении ассистируемого ионного пучка. В качестве подложек чаще всего использовались модельные кремниевые пластинки [100, 102], нержавеющие [104] и малоуглеродистые стали [103]. Стоит отметить, что покрытия Ti-N с различным содержанием никеля на твердосплавных подложках остаются практически не исследованными. Не смотря на то, что содержание Ni как модифицирующей добавки в покрытиях Ti-N рассматривается в широком диапазоне от 0 до 52 ат. % [100; 101], в большинстве работ не уделено внимания влиянию на структуру и свойства покрытий в широком диапазоне концентраций никеля [102; 104]. В работе [102] говорится, что максимальными физико-механическими свойствами характеризуются покрытия с содержанием никеля ~ 7 ат. % (при размере кристаллитов ~ 8 нм твердость составляет около 41 ГПа). С увеличением содержания никеля отмечается уменьшение размера зерен нитридной фазы до 6 нм. При этом увеличения твердости покрытий не происходит. Данный эффект объясняется авторами несколькими причинами. Первые две причины аналогичны явлениям происходящим в покрытиях TiN-Cu, это изменение механизма деформации – переход от дислокационного к зернограничному проскальзыванию и наличие большого количества мягкого пластичного металла. Помимо этого, проведенные исследования показали, что в случае если соотношение  $[N] / [Ti] < 1$  происходит образование интерметаллида TiNi. В работе [106] приводятся исследования покрытия CrN-Ni, при этом упоминается о схожести свойств Ni и Cu. Отмечается значительное повышение вязкости при добавлении пластичных металлов, что подтверждается результатами исследований, приведенных в статьях [107, 108]. Авторами [103] работы показано снижение внутренних сжимающих напряжений в образцах содержащих металлический компонент. В работе [109] описывается влияние потенциала смещения, подаваемого на подложку в диапазоне значений от 0 до -80 В на свойства и структуру покрытий системы Ti-Ni-N. Это характерно для данного вида покрытий с относительно высоким содержанием мягкого металлического компонента. В большинстве цитируемых работ, например [100], исследовались покрытия толщиной менее 0,3 мкм, что в априори ограничивает возможность их использования на режущем инструменте.

Функциональные характеристики таких покрытий значительно ниже, чем у аналогичных с толщиной ~ 3-5 мкм.

Авторами еще одной работы [110] так же исследованы покрытия системы TiN-Ni с содержанием никеля от 0 до 22 ат.%, полученных методом PVD. В качестве подложек использовались стальные и кремниевые пластины (100). Толщина осажденных покрытий была ~ 0,5 мкм. Увеличение содержания никеля до 22 ат.% показало уменьшение размера кристаллитов нитридной фазы до 4 нм. Максимальное значение твердости полученных покрытий на уровне 40 ГПа приходилось на состав с 5 ат.% Ni, этот же состав характеризовался и наименьшими значениями остаточных сжимающих напряжений, ~ 7 ГПа. Исследование макронапряженного состояния покрытий TiN-Ni методом  $\text{Sin}^2\psi$  показало снижение плоскостного напряжения с увеличением содержания Ni с 11,2 ГПа (TiN без Ni) до 6,6 ГПа (TiN с 5,5 ат.% Ni) с дальнейшим возрастанием до 10 ГПа (TiN с 15,5 ат.% Ni). В работе так же сделан вывод о термической стабильности полученных покрытий на двух подложках и с различным содержанием Ni при температуре 500 °С, что подтверждается результатами измерительного индентирования.

### 1.3 Выводы по литературному обзору

За последние несколько десятилетий предъявляемые требования к механической обработке значительно повысились. Процент труднообрабатываемых материалов в машиностроении, которое является основным потребителем обрабатываемого инструмента, вырос с 10 % до 80 %. Возросли требования к производительности и качеству и обработки. Данные факторы обуславливают увеличивающую необходимость в создании современного инструмента, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Вместе с этим твердосплавный инструмент лидирует по объемам потребления среди всего металлорежущего инструмента по данные РА «Станкоинструмент» со ссылками на Dedalus Consulting Inc., на него приходится не менее 55 %. При этом доля закупаемого твердосплавного металлорежущего инструмента в России составляет ~ 42 %, что обуславливается необходимостью использования качественного инструмента.

Для существенного увеличения производительности инструмента и повышения его качества необходим комплекс мероприятий. Решение ключевых технологических задач позволит значительно увеличить время до отработки режущего инструмента. Поэтому многие

исследования направлены на решение следующих задач: а) получение новых наноструктурированных инструментальных материалов; б) нанесение наноструктурных покрытий на поверхность инструмента и модификация поверхности; в) наноразмерная обработка и новые технологии конструкции инструмента.

Первое направление, повышения производительности режущего инструмента, связанное с нанесением покрытий для повышения стойкости комплексов, основано на создании покрытий, способствующих уменьшению склонности к физико-химическому взаимодействию обрабатываемого материала и покрытия при повышенных значениях их твердости с одновременно сохраняющейся вязкостью. Они характеризуются высокими трибологическими свойствами, прочностью сцепления покрытия с подложкой и возможностью использования на операциях резания, как с постоянными, так и знакопеременными нагрузками. Такие показатели могут быть реализованы в наноструктурных покрытиях.

Одним из возможных путей ограничения роста зерен материала покрытия в процессе его осаждения может быть введение в состав формируемого покрытия компонентов [111], распределенных по поверхности зародышей основной фазы покрытия, с целью ограничить ее рост. Основным критерием выбора таких модифицирующих добавок является отсутствие заметного растворения в нитридной фазе и склонности к нитридообразованию.

В ряде работ исследована возможность использования меди и никеля с целью наноструктурирования покрытий на основе нитридов переходных металлов. Авторами этих научных работ показано, что добавление таких металлов способствует переходу кристаллитов нитридной фазы к наноразмерному состоянию. Что определяет возрастание твердости материала покрытия.

Несмотря на это, сделать вывод о перспективности данных систем, используемых для режущего инструмента на основе полученных результатов невозможно. К основным недостаткам таких исследований можно отнести исключительное использование модельных подложек. Исследуемые покрытия TiN–Ni и TiN–Cu осаждались, как правило, методами магнетронного и ионного ассистируемого напыления, а толщины покрытий получались ~ 0,5 мкм, что намного меньше значений, применяемых в практике для упрочнения режущего инструмента. Авторами работ не проведены натурные исследования стойкостных характеристик инструмента с осажденными покрытиями, которые, являясь многопараметрическими, неоднозначно зависят от твердости. Не изученными остаются вопросы термической стабильности наноструктуры этого класса материалов, их когезионно-адгезионной прочности соединения с основой, жаростойкости. Всё это ограничивает представления о возможностях использования данных покрытий на практике.

Помимо этого, введение металла в состав системы покрытия может значительно оказать влияние на его теплопроводность, трибологические характеристики, что существенно изменит эксплуатационные свойства комплекса покрытие-основа, в частности, износостойкость [112].

Можно сделать вывод о том, что сегодня представляется актуальным проведение исследований по созданию высокотвердых термостабильных многокомпонентных наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения с заданными свойствами, определяемыми характеристиками структуры и состава.

На данный момент нет обобщенной модели, формулы позволяющей заранее определить функциональные характеристики упрочняющих покрытий на обрабатываемом инструменте. Эти свойства являются сложной многопараметрической характеристикой. Для их прогнозирования необходимо проведение большой работы по установлению влияния на них морфологии, состава, механических и физических свойств покрытий; их связи с параметрами и методиками нанесения; включающими источник распыления и испарения, геометрию расположения образцов и мишеней; процессы зарождения, формирования и роста покрытий; а также, возможные изменения в свойствах, происходящие со временем уже после осаждения покрытий.

## Глава 2. Методики исследования

### 2.1 Получение керамикометаллических наноструктурных покрытий.

Керамикометаллические покрытия наносились на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения «Булат» - «ННВ6.6-И1», схема которой представлена на рисунке 6.

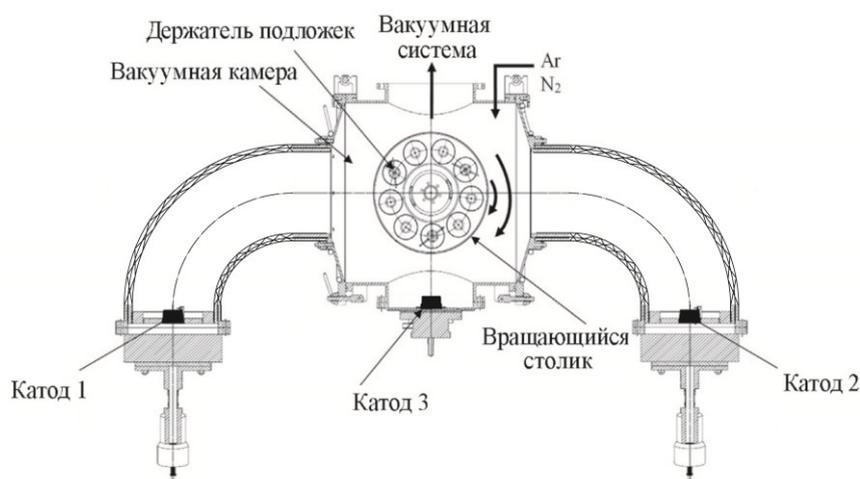


Рисунок 6 – Схема установки ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения покрытий типа «Булат»

К основным элементам установки можно отнести рабочую камеру (внутри располагаются расходимые электроды, вращающийся столик планетарного типа), в которой протекают процессы генерации плазмы, создания ионизированного потока частиц и его осаждения на субстраты; систему создания и удержания вакуума, состоящую из форвакуумного и диффузионного насосов и клапанов, позволяющих напускать воздух в рабочее пространство камеры по окончании нанесения покрытий.

Важным элементом установки является система сепараторов, необходимая для отделения капельной фазы путем отклонения ионизированного потока частиц в сторону подложек. При этом более крупные частицы и капли осаждаются на стенках.

Установка оснащена тремя испарителями из которых 1 является прямоточным и два работают через систему сепарирования капельной фазы. Каждый испаритель оснащен

собственным источником питания, представляющим из себя сварочный выпрямитель типа ВД-306УЗ.

Произведен оценочный расчет минимального количества металлического компонента в составах покрытий для блокирования роста нитридной фазы в покрытии TiN-Cu и TiN-Ni путем полной капсулизации зерен керамики. В расчете использовались следующие допущения: минимальная толщина прослойки металла должна быть больше 1 периода решетки меди (ГЦК,  $a_0 = 0,3615$  нм) и никеля (ГКЦ,  $a_0 = 0,3524$  нм); диаметр зерна TiN сферической формы находится в диапазоне от 10 до 70 нм.

Объем зерна TiN ( $V_{TiN}$ ) определялся из выражения (2):

$$V_{TiN} = \frac{4}{3}\pi R_{TiN}^3 \quad (2)$$

Объем зерна нитрида титана ( $V_{TiN+Me}$ ), полностью покрытый оболочкой из металлического элемента, определялся по формуле (3):

$$V_{TiN+Me} = V_{TiN} * \left(\frac{C_{Me}}{C_{TiN}} + 1\right) \quad (3)$$

Зная объем зерна нитрида титана, покрытый металлической оболочкой, можно вычислить радиус системы нитрид-металл, используя формулу (2), а затем вычислить толщину оболочки по формуле (4):

$$R_{Me} = R_{TiN+Me} - R_{TiN} \quad (4)$$

Полученные расчетные данные приведены на рисунке 7.

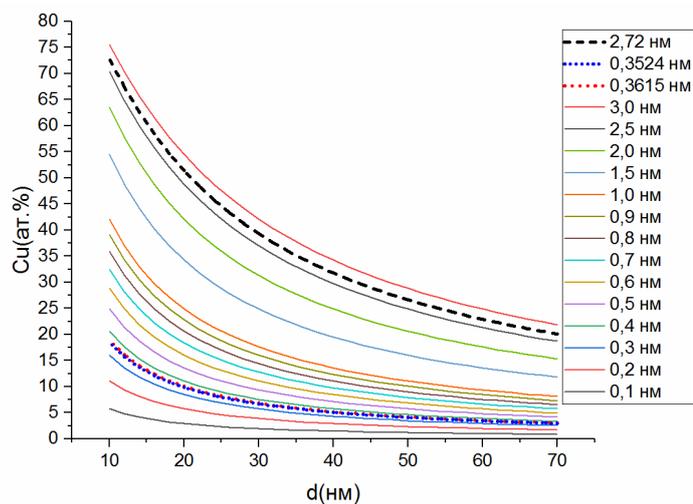


Рисунок 7 – Зависимость содержания меди от размера зерна нитрида титана при заданной толщине металлической прослойки вокруг зерна TiN (2,72 нм максимальная толщина прослойки медной фазы при которой она рентгеноаморфна)

Как видно из рисунка 7, при содержании металлической компоненты более 6 ат.% происходит блокирование роста зародышей TiN диаметром  $\sim 70$  нм. При содержании меди и никеля  $\sim 18$  ат.% получаемый расчетный размер зерна TiN составляет около 10 нм. Наличие этих данных позволило оценить количество металлического компонента, необходимого для создания наноструктуры в покрытии, из предположения о её формировании через блокирование роста зародышей керамики.

Полученные результаты дают возможность говорить о наличии широкой области концентраций металлической компоненты в керамикометаллических покрытиях TiN-Cu и TiN-Ni, в которой зерна TiN будут заблокированы металлической фазой на уровне 10-30 нм. Вместе с тем, следует иметь в виду, что в представленных расчетах не учтены такие факторы, как наличие общей прослойки между зернами нитрида титана, и возможность блокировки роста зародышей нитрида титана в отсутствие полного капсулирования зерен.

В работе использовались как двух, так и трех катодные системы испарения. В качестве испаряемых систем для получения покрытий (Ti,Al)N-Cu с меняющимся содержанием металлической компоненты использовались комбинированные катоды (Ti,Al) - Cu. При этом соотношение площадей каждой составляющей такого катода – сплава VT5 и меди, варьировалось от 5:1 до 1:1 для получения определенной концентрации меди в газовой фазе и соответственно в покрытиях от 1,6 до 23 ат.%. Для получения покрытий (Ti,Al)N-Ni использовали испарительную систему из катодов, изготовленных из сплава Ti-Ni (50 ат.%).

Содержание Ni в покрытиях, меняющееся от 1,5 до 26 ат.%, варьировалось изменением тока испаряющих дуг от 80 до 140 А. В качестве реакционного газа использовался азот марки ВЧ6.0. Парциальное давление азота ( $P_{N_2}$ ) поддерживалось на уровне 0,5 Па. Время осаждения составляло 60 минут. Толщина покрытий составляла 4-4,5 мкм. В качестве подложек были использованы твердосплавные пластины ВК6, ВК6НСТ и Т10К8Б. Меняющимися параметрами процесса осаждения были ток дуги (I) на катодах (от 80 до 140 А), потенциал смещения ( $U_s$ ) на подложке от (-80 до -140 В).

На качество ионно-плазменной обработки большое влияние оказывает чистота поверхности пластин. Применение какого-либо одного метода очистки поверхности перед напылением не позволяет получать стабильные результаты при нанесении покрытий в вакууме. Поэтому очистка проводится в несколько этапов: механическая очистка (пескоструйная обработка), ультразвуковая мойка в течение трех минут, выдержка в дистиллированной воде, сушка пластин в сушильной камере в парах спирта при температуре 200 °С, ионная откачка в среде аргона.

## 2.2 Определение толщины покрытий методом сферического шлифа

Формирование сферической лунки на поверхности твердосплавной пластины с покрытием производится сферическим твердосплавным инструментом диаметром 40 мм. Этот шар вырезает углубления, пересекая границу покрытие-подложка. При этом пластина неподвижна, а вращается инструмент [66].

Прибор для определения толщины покрытия по методу шар-шлифа включает в себя установку Микрон-2 и оптический микроскоп типа МБС-9. Схема определения толщины покрытия представлена на рисунке 8.

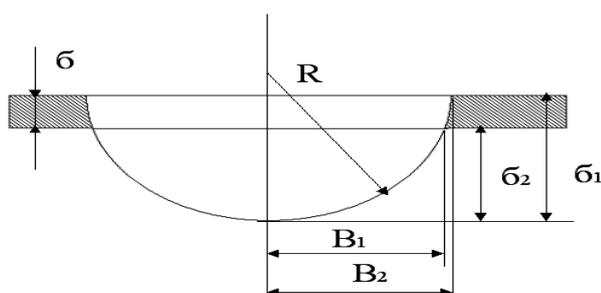


Рисунок 8 – Схема определения толщины покрытия методом шар-шлиф

Установка Микрон-2 состоит из обоймы, в которой закрепляется вращающийся шарик, ременного привода, электродвигателя и кассеты для крепления образца. Шарик покрыт слоем алмазной пасты типа АСК 5/3. Образец, толщину, которого необходимо измерить, крепится в кассету таким образом, чтобы след от вращающегося шарика оставался на неиспользуемой поверхности. Вращение шарика происходит в течение 10 минут. По окончании этого времени образец вынимается, протирается спиртом, а на образовавшийся след от шарика наносят раствор Мураками для придания материалу основы зеленого цвета. Как видно из рисунка 8, толщину покрытия ( $\delta$ ) можно рассчитать по формуле 5:

$$\delta = \delta_2 - \delta_1 = (R^2 - B_1^2)^{1/2} - (R^2 - B_2^2)^{1/2}, \quad (5)$$

Где  $\delta$  – толщина покрытия, мкм;

$R$  – радиус сферического инструмента;

$B_2$  – радиус внешнего диаметра отпечатка, мкм;

$B_1$  – радиус внутреннего диаметра отпечатка, мкм.

Точность измерений описанным методом составляет примерно  $\pm 3\%$ .

### 2.3 Исследование морфологии покрытий

Изучение морфологии образцов проводилось с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6610LV. Описание установки и методика работы приведены в работе [113].

### 2.4 Рентгеновский фазовый и структурный анализ

Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования на дифрактометрах ДРОН-4, ЛНПО «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия и на многоцелевом автоматизированном рентгеновском дифрактометре Bede D1 System фирмы «Bede D1 System», Дарем, Англия, в  $\text{CoK}_\alpha$  – излучении. Использовался графитовый монохроматор на дифрагированном пучке. Излучение  $\text{CoK}_\alpha$  было выбрано, так как линейный коэффициент

поглощения рентгеновского излучения в  $Ti$  для него примерно в 1,5 раза больше, чем для  $CuK_{\alpha}$ -излучения, а значит глубина проникновения во столько же раз меньше. Тем не менее на всех дифрактограммах от покрытия видны линии WC от сплава ВК6. При съемке в  $CuK_{\alpha}$ -излучении относительная интенсивность линий WC возросла примерно в 5 раз.

С помощью программы OUTSET (подпрограмма P7 - расщепление мультиплета) было проведено разделение линий 111 и 311 для образцов на две компоненты под большими и меньшими углами дифракции. По этим компонентам затем был определен период решетки каждой фазы и проведен анализ субструктурных параметров. Количественный фазовый анализ получен как при расчете по программе PHAN, так и из углового положения линии 311 каждого синглета, определенного при разделении мультиплета 311 по программе OUTSET.

Определение среднего размера блоков  $D$  и величины микродеформаций решетки проводилось методом аппроксимации по паре линий 111-311. В качестве эталона для отделения инструментального уширения  $\beta$  применялся отожженный порошок чистого мелкозернистого (10 – 20 мкм) германия. Физическое уширение  $\beta$  вычисляли методом аппроксимации по величине интегральной ширины. В линии каждой фазы, полученной при расщеплении линий 111 и 311 на две компоненты по программе OUTSET.

## **2.5 Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)**

Одним из основных требований для образцов используемых на ПЭМ является их малая толщина [114]. Оптимальным является диапазон толщин от 10 до 40 нм, приемлемыми могут считаться толщины вплоть до 150-200 нм, в зависимости от материала исследуемого образца. Существует ряд методик изготовления образцов для ПЭМ с использованием методов фокусируемого ионного пучка (ФИП), большая часть из которых включают в себя вырезание из образца тонких (менее 100 нм) пластинок, так называемых «ламелл». Наиболее универсальной является методика изготовления ламелл поперечного сечения с последующей фиксацией на сетке для ПЭМ и вырезанием тонкого окна (crosssection lift-out TEM lamella). Образцы готовили с помощью фокусированного ионного пучка на установке Strata FIB 205 System фирмы «FEI Company» (рисунок 9). Эта методика включает в себя следующие этапы:

1. Выбор места изготовления ламеллы и ее ориентации.
2. Нанесение защитного валика методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), индуцированного электронным пучком.

3. Формирование двух трапециевидных углублений по обе стороны от защитного валика.
4. Подрезание ламеллы по периметру.
5. Извлечение ламеллы из образца и перенос на сетку для ПЭМ при помощи микроманипулятора.
6. Изготовление тонкого окна в ламелле.
7. Финальная полировка поверхности ламеллы пучком ионов низких энергий.

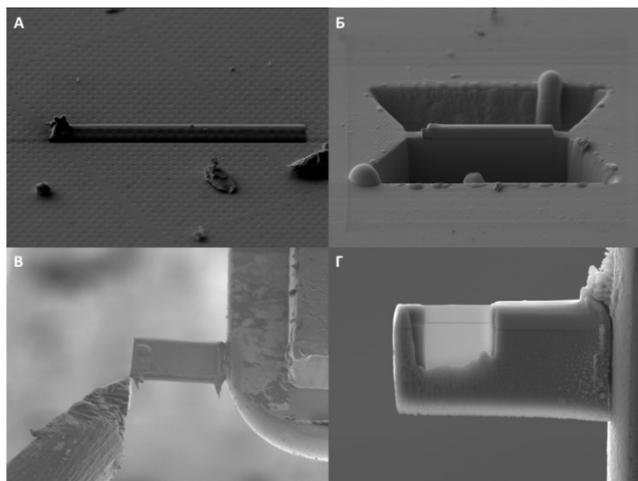


Рисунок 9 – Этапы изготовления ламеллы для ПЭМ методом ФИП. А – защитный валик на поверхности образца. Б – травление трапециевидных траншей. В – фиксация ламеллы на держателе для ПЭМ. Г – финальное утонение ламеллы.

Данная методика позволяет подготавливать для изучения методами ПЭМ практически любые образцы, пригодные к РЭМ, за исключением тонких пленок (толщиной менее 10 монослоев). Определенные сложности представляет также изготовление ламелей из пористых образцов и образцов, содержащих включения различных фаз, значительно отличающихся по твердости и плотности от окружающего материала. Методика может создавать значительные артефакты пробоподготовки, из которых наиболее частыми является загрязнение образца галлием и аморфизация приповерхностного слоя. Для устранения данных артефактов обычно применяется финальная полировка пучком низкоэнергетичных ионов инертных газов.

В работе на поверхность образца для защиты верхних слоев пленки от повреждения ионным пучком напыляли слой платины толщиной около 3,5 мкм при ускоряющем напряжении 5 кВ. После чего из объема вырезали тонкую ламеллу толщиной 900 нм, шириной 10 мкм и глубиной 3-4 мкм. При помощи встроенного манипулятора ламеллу переносили на медное полукольцо, используемое специально для последующего просмотра в электронном микроскопе, и приваривали к нему кремниевым прекурсором. Дальнейшее утонение происходило путем постепенного уменьшения тока при ускоряющем напряжении 30 кВ и

наклоне образца на  $2^\circ$  относительно ионного пучка. Финальную чистку для удаления аморфизованного слоя с поверхности ламеллы проводили под углом  $56^\circ$  и  $48^\circ$  относительно электронного пучка и при ускоряющем напряжении 2 кВ.

В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100. JEM-2100 обладает улучшенной системой управления и более совершенной защитой от механических вибраций.

Технические параметры просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Технические параметры JEM 2100

| Характеристика        | Значение             |
|-----------------------|----------------------|
| Разрешение по точкам  | 0,19 нм              |
| Разрешение по линиям  | 0,14 нм              |
| Ускоряющее напряжение | От 80 до 200 кВ      |
| Диапазон увеличений   | От x50 до x1 500 000 |

## **2.6 Изучение элементного состава с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)**

Изучение элементного состава образцов проводилось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), также известная как электронная спектроскопия для химического анализа. Эта методика наиболее широко используется для анализа поверхности, так как позволяет анализировать большой спектр различных материалов. Данный метод дает ценную количественную и химическую информацию о состоянии поверхности исследуемого материала. Средняя глубина анализа для измерения РФЭС составляет около 5 нм. Распределение элементов по глубине может быть получено путем объединения измерений РФЭС с ионным травлением используемым для характеристики тонкопленочных структур.

Фотоэмиссия обычно достигается путем возбуждения поверхностных проб с помощью монохроматического Al K $\alpha$  – излучения. Анализатор энергии электронов используется для измерения энергии испускаемых фотоэлектронов. Из энергии и интенсивности пика может быть определены химическое состояние и количество обнаруженного элемента.

Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VersaProbeII, ULVAC-PHI. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K $\alpha$  – излучение мощностью 50 Вт. Диаметр области анализа составлял 200 мкм.

Ионное травление проводили ионами Ar<sup>+</sup> при энергии ионов 2 кэВ, растре 2x2 мм<sup>2</sup>, скорость травления на SiO<sub>2</sub> – 9,4 нм/мин, время травления варьировалось от 6,5 мин до 30 мин.

## 2.7 Исследование элементного состава методом Оже-спектроскопии

Исследование элементного состава твердофазных материалов методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) основано на анализе энергетического распределения Оже-электронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его облучении электронным пучком.

Исследования проводили на электронном Оже-спектрометре PHI-680 Physical Electronics.

Информативность метода:

- идентификация всех химических элементов, кроме водорода и гелия;
- полуколичественный анализ;
- определение химического состояния элемента;
- высокая локальность ~10 нм;
- глубина анализа от 5 до 50 Å;
- чувствительность метода от 1 до 3 атомных %.

Технические возможности установки определяются сочетанием высокодисперсионного цилиндрического анализатора с системой электростатических линз, ограничивающих область анализа, многоканального детектора Оже-электронов, источника электронов.

Ионная пушка с дифференциальной откачкой позволяет очищать поверхности образцов от адсорбированных на воздухе примесей, а также осуществлять ионное травление образцов на глубину ~ 1 мкм.

Низкое давление остаточных газов в камере анализа обеспечивается работой ионных насосов с высокой скоростью откачки, а также системой загрузки образца, предусматривающей предварительную его откачку в специальной камере и ввод образца в тестовую камеру без заметного повышения давления.

Наличие устройства для скола образцов позволяет получать атомарно чистые поверхности в сверхвысоком вакууме.

Определение положения пиков элементов на установке электронной оже-спектроскопии “PHI-680” фирмы "PhysicalElectronics" было выполнено с неопределенностью измерения энергий 0,03 в интервале 0-3200 эВ.

Расчет концентраций элементов проводился путем анализа возбуждаемых электронным пучком оже-линий.

Определение относительной концентрации элементов с помощью коэффициента относительной элементной чувствительности (КОЭЧ) было выполнено с неопределенностью не более 20 % для известных КОЭЧ, элементов находящихся в сходном состоянии с эталонным образцом.

Для элементов находящихся в различных условиях с эталонным образцом поправочный коэффициент может изменяться от 0,3 до 8.

Испытания проводились при следующих условиях:

- энергия первичного пучка равна  $1,10 \cdot 10^3$  эВ;
- ток первичного пучка равен  $10^{-8}$  А;
- диаметр первичного пучка равен  $40 \cdot 10^{-9}$  м;
- давление остаточных газов в исследовательской камере равно  $10^{-7}$  Па.

Для получения профилей распределения по глубине и очистки поверхности от адсорбированных атомов использовалась ионная пушка. Травление проходило при следующих условиях:

- энергия первичного пучка электронов 10000 эВ;
- ток первичного пучка электронов  $10 \cdot 10^{-9}$  А;
- диаметр зонда  $40 \cdot 10^{-9}$  м;
- энергетическое разрешение спектрометра ( $\Delta E/E$ ) составляло 0,5 %;
- шаг записи оже-спектров 1 эВ;
- время накопления  $20 \cdot 10^{-3}$  с/эВ;
- режим счета импульсов  $E \times N(E)$ ;
- область анализа  $(20 \times 16) \cdot 10^{-3}$  м;
- ионы  $Ar^+$ ;
- растр  $(1 \times 1) \cdot 10^{-3}$  м;
- энергия ионного пучка 1000 и 2000 В;
- угол падения  $60^\circ$ ;
- скорость травления  $(5 \text{ и } 20) \cdot 10^{-9}$  м/мин (по  $SiO_2$ ).

## 2.8 Измерительное индентирование

Твердость (Н), модуль упругости (Е), работу относительной пластической деформации ( $W_p$ ) и работу относительной упругой деформации ( $W_e$ ) покрытий определяли методом измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра [115],

который осуществляли на микроиндентометре Micro Hardness Tester фирмы «CSM Instruments» (Швейцария). Выбор мест на поверхности образца под проведение измерений осуществлялся с использованием оптических линз с увеличениями 300 и 1500 раз.

Процесс измерительного индентирования покрытий проводили с учетом трех основных правил: 1) глубина проникновения индентора не должна превышать 10% толщины покрытия; 2) глубина проникновения индентора должна в 5 раз превышать шероховатость поверхности Ra; 3) расстояние между отпечатками, а так же другими дефектами и краями образца должно быть более трех диаметров отпечатка. В связи с чем, была подобрана оптимальная нагрузка – 35 мН, обеспечивающая выполнение всех вышеупомянутых ограничений.

Проведение индентирования возможно в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке, в этом случае результаты измерения представляются непосредственно в виде графических зависимостей твердости/модуля упругости от глубины проникновения индентора [116]. По этим результатам определяются значения механических характеристик, на интересующей глубине погружения индентора.

К механическим характеристикам наноструктурированных тонких покрытий относят не только твердость  $H$  и эффективный модуль упругости  $E$ , но и упругую деформацию разрушения  $H/E$ , сопротивление пластической деформации  $H^3/E^2$ , величины относительного упругого восстановления  $W_e$ , относительной пластической деформации  $W_p$  (рисунок 10). Для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Эти параметры характеризуют способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и могут служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении [117].

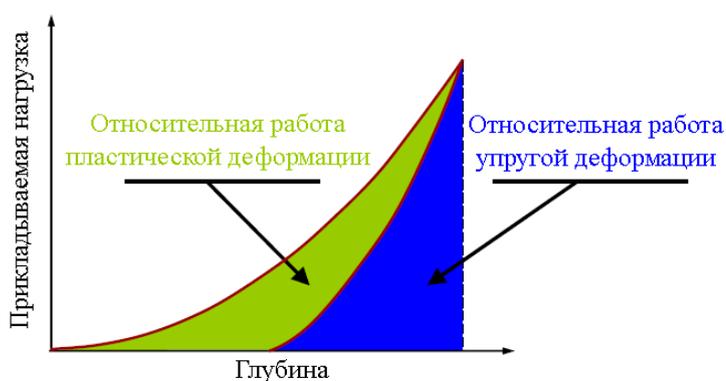


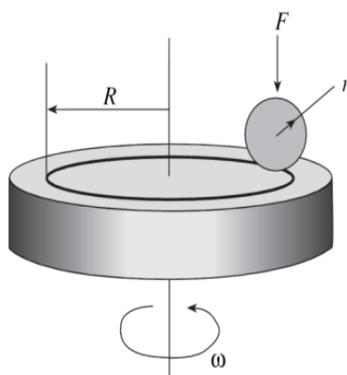
Рисунок 10 – Схема определения относительной работы пластической  $W_p$  и упругой  $W_e$  деформации по кривой «нагрузка-разгрузка» получаемой при измерительном индентировании

Для многих материалов высокие значения параметра Н/Е являются показателем высокой износостойкости, поэтому покрытия, имеющие как высокое значение параметра Н/Е, так и модуль упругости, близкий к модулю упругости материала подложки, обнаруживают высокие эксплуатационные показатели в условиях абразивного, эрозионного и ударного износа.

## 2.9 Трибологические испытания

Исследования износостойкости и коэффициента трения скольжения образцов с покрытиями на основе TiN по схеме «стержень-диск» (вращательное движение) проводились на автоматизированной машине трения Tribometer фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) [118, 119].

На рисунке 11 приведена схема испытания по измерению трибологических свойств.



$F$  – нормальная нагрузка;  $r$  – радиус шарика;

$R$  – радиус кольца износа;  $\omega$  – частота вращения

Рисунок 11 – Схема испытания по измерению трибологических свойств [119]

Количественную оценку скорости износа образца и контртела определяют по формуле (6):

$$V = \pi \cdot h^2 \cdot \left( r - \frac{1}{3} \cdot h \right), \quad (6)$$

где  $V$  – износ шарика,  $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

$d$  – диаметр пятна износа, мм;

$r$  – радиус шарика, мм;

$h$  – высота сегмента, мм.

Износ образца рассчитывают по формуле (7):

$$V = S \cdot l, \quad (7)$$

где  $V$  – износ образца,  $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

$l$  – длина окружности, мм;

$S$  – площадь сечения бороздки износа,  $\text{мм}^2$ .

Диаметр пятна износа контртела – шарика и ширину бороздки износа на образцах определяли при визуальном наблюдении в оптическом микроскопе Axiovert 25, Zeiss (Германия) [120]. Профиль сечения кольца износа на образцах определяли на оптическом профилометре WYKO NT1100, VEECO (США). Результаты измерений были обработаны с помощью компьютерной программы InsrtumX for Tribometer, CSM Instruments (Швейцария).

Условия испытаний:

- контртело - шарик диаметром 6 мм;
- материал контртела -сталь 100Cr6 (аналог ШХ15);
- нормальная нагрузка - 10 Н;
- линейная скорость - 20 см/с;
- радиус бороздки износа - 4 мм;
- среда – воздух;
- относительная влажность - 36 %.

## 2.10 Методика оценки жаростойкости покрытий

В выполненной работе жаростойкость наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Ni была определена по ГОСТ 6130–71 [121] «Металлы. Методы определения жаростойкости». Использовалась электропечь СНОЛ 6/12, изготовленная ЗАО «ИЭЦ ВНИИЭТО».

Нагрев в печи осуществляется с трех сторон – с боковых стенок и пода. Нагрев печи осуществлялся проволочными нагревателями, которые выполнены в виде спиралей на керамических трубках. Износостойкая карбидокремниевая плита, которая имеет высокий показатель теплопроводности, перекрывает под печи. Также она повышает равномерность нагрева изделий в печи. Футеровкой для электропечи служат легкие и ультралегкие огнеупорные материалы, которые ускоряют ее разогрев. Регулировка температуры в печи производится цифровыми микропроцессорными регуляторами, которые позволяют проводить термообработку с высокой точностью.

Выдержка образца проводилась в заданном интервале времени в атмосфере воздуха при постоянной температуре электропечи. После каждой выдержки образец охлаждался и взвешивался на цифровых весах с точностью 0,001 г. Образец выдерживался при температурах 600, 700 и 800 °С.

Целью данного исследования являлось определение характера зависимости изменения массы от времени при постоянной температуре. При этом фиксировалась масса образца в заданных интервалах времени.

### **2.11 Методика исследования термической стабильности покрытий, осажденных на твердосплавный режущий инструмент**

Исследование термической стабильности [122] покрытий проводилось при температурах приближенных к эксплуатационным в интервале 500 – 800 °С.

Для исследования термической стабильности использовали высокотемпературную трубчатую печь Nabertherm RHTC 80-710/15 (B180) (Германия). Измерение температуры осуществлялось вольфрамо-рениевой термопарой. Точность измерения и регулировки температуры составляет ~ 20 °С. Методами рентгеноструктурного фазового анализа и РФЭС произведено исследование элементного и фазового составов изучаемых покрытий до и после отжига в вакууме. Проанализировано влияние высокой температуры на их субструктуру.

### **2.12 Методики определения макронапряжений**

Для того, чтобы получить лучшее понимание улучшений механических свойств покрытий, были рассчитаны остаточные напряжения с помощью дифракции рентгеновских лучей методом  $\sin^2\psi$  [123]. Принцип метода  $\sin^2\psi$  можно кратко резюмировать следующим образом. Межплоскостное расстояние берется в качестве показателя деформации. Измерения путем варьирования угла  $\psi$  между нормалью к поверхности образца и нормалью к (HKL) дифракционных плоскостей позволяет измерять напряжение в различных ориентациях зерен на том же <HKL> направлении и таким образом, смещается положение пика дифракции в связи с макронапряжениями в плоскостях [124]. Снималось отражение (420) (примерно  $2\theta \sim 142^\circ$ ) при четырех углах  $\psi$  (0, 25, 40, 50°), которые изменялись разворотом образца (выходом из сцепки).

Для расчета напряжений использовались модуль Юнга  $E=25600$  кг/мм<sup>2</sup> и коэффициент Пуассона  $\mu=0,29$

Схема съемки асимметричная (2 $\theta$ -сканирование), метод параллельного пучка. Массив значений  $d(\text{HKL})$  и  $2\theta(\text{HKL})$  получают из данных рентгеноструктурного анализа при  $\lambda = \text{const}$  (длина волны излучения Co-K $_{\alpha}$ ) и  $\alpha = \text{const}$  (угол скольжения).

Во втором методе для расчета макронапряжений в пленке ( $t_f$ ), толщина которой намного меньше толщины подложки ( $t_s$ ), было использовано уравнение Стони [125], дающее возможность определить макронапряжения по радиусу кривизны композита «покрытие-основа», изогнутого за счёт макронапряжений, связанных как с разным удельным объёмом фаз, так и разницей (формула 8) коэффициентов термического расширения покрытия и подложки [126]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \frac{E_s \cdot t_s^2}{(1-\nu_s)t_f}, \quad (8)$$

где  $E_s$  – модуль Юнга, ГПа;  $\nu_s$  – коэффициент Пуассона подложки;  $R$  и  $R_0$  – радиусы кривизны композита до и после нанесения покрытия, соответственно [127]. Они рассчитываются по профилограммам по формуле (9):

$$R = \frac{L^2}{8b}, \quad (9)$$

где  $L$  – длина образца от края до края при изгибе, м;  $b$  – параметр прогиба; м.

Типичная профилограмма, получаемая при определении радиуса кривизны композита, сформированного при напылении, выглядит так, как показано на рисунке 12.



Рисунок 12 – Типичный вид профилограммы композита «подложка-основа», сформированного при напылении покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Cu на твердосплавную основу

Профилограммы были получены с использованием оптического профилометра Veeco WYKO NT1100 (США). Толщины подложки и покрытия определялись с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6700F.

### 2.13 Определение адгезионной прочности

Для определения адгезионной/когезионной прочности в системе «покрытие - подложка» использовался метод склерометрического анализа (царапания) [128, 129]. Испытания проводились скретч-тестером Revetest фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) [130].

В процессе испытания, царапина образуется не только за счет разрушения материала, но и в результате пластической деформации. Процесс деформирования материала алмазным индентором состоит из следующих основных стадий. Предварительный наклеп при вертикальном внедрении индентора на заданную глубину. Внедрение жесткого индентора в твердое тело приводит к появлению характерной «короны» у основания отпечатка. В начальный момент формирования царапины протекает последующая деформация наклепанного материала, вызванная движением боковой поверхности пирамиды. Срез «короны» основного отпечатка трансформируется в наплыв. При дальнейшем движении впереди индентора наплыв нарастает и достигает предельной высоты при максимальном усилии царапания. В этот момент происходит локальное разрушение материала в вершине наплыва, в результате чего снижается усилие царапания.

В таблице 2 приведены параметры проведения адгезионных/когезионных испытаний.

Таблица 2 – Параметры проведения адгезионных/когезионных испытаний наноструктурированных покрытий

| Максимальная нагрузка | Индентор       | Длина царапины | Материал подложки |
|-----------------------|----------------|----------------|-------------------|
| 90 Н                  | Алмазный конус | 5 мм           | ВК6               |

Для определения адгезионной прочности покрытий на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке и осуществлялась регистрация физических

параметров: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора. Схема этого исследования приведена на рисунке 13.

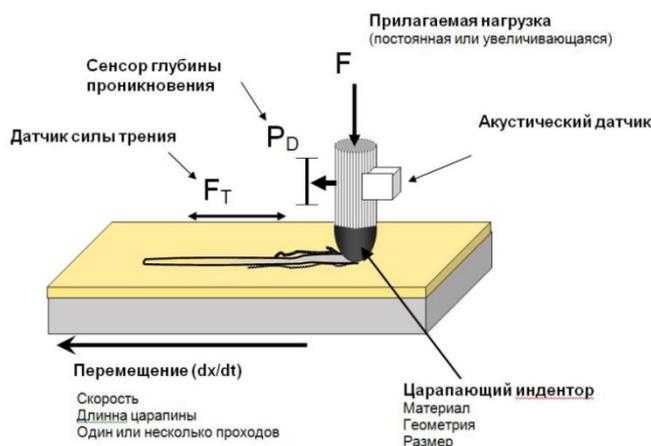


Рисунок 13 – Схема проведения адгезионных/когезионных испытаний

Были определены критические нагрузки:  $L_{c1}$ , которая обозначает момент появления первой трещины, и  $L_{c3}$ , соответствующая полному истиранию покрытия до подложки. После испытания проводили микроскопические наблюдения вдоль царапины.

## 2.14 Исследование электрохимического поведения покрытий

Основной частью используемой установки для исследований электрохимического поведения покрытий является электрохимическая ячейка, представляющая собой сосуд, в котором находятся электролит, рабочий электрод (образец), электрод сравнения (КС1) и платиновый вспомогательный электрод. В свою очередь электрод сравнения, находящийся в насыщенном растворе КС1, служит для измерения электродного потенциала.

Изучение электрохимического поведения образцов проводили в кислотной и щелочной средах со скоростью развертки потенциала 0.2 мВ/с при 25°C. Для обсчета результатов использовался потенциалостат IPC-Pro MF. Анодные поляризационные кривые снимали после достижения стационарных значений потенциалов образцов, которые устанавливались в течение нескольких минут.

Поскольку возможное применение покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni связано с упрочнением режущего инструмента, эксплуатация которого в ряде случаев предусматривает

применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), обладающих кислотностью в широком диапазоне, а также с учетом потенциально высокой коррозионной стойкости покрытий, в качестве коррозионно-активной среды использовали растворы следующих составов: I – 100 см<sup>3</sup> (20 г. FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O + 5% HNO<sub>3</sub>) + 19 г/см<sup>3</sup> HCl; II – 3%-ый раствор NaOH. Раствор I содержит сильные окислители (Fe<sup>3+</sup> и азотную кислоту), оказывающие пассивирующее действие, и активирующие анионы Cl<sup>-</sup>, необходимые для активации поверхности при изучении склонности покрытий к питтинговой коррозии [128].

Измерение pH используемых растворов проводились на приборе Анализатор Эксперт–001-4.0.1 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) и путем расчета по следующим формулам (10, 11, 12):

$$C_M = \frac{\omega \cdot \rho_{\text{раствора}}}{M_{\text{вещества}}} \quad (10)$$

Для щелочей:

$$pH = 14 - pOH \quad (11)$$

Для кислот:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (12)$$

Диапазон измерения pH прибором «ЭКСПЕРТ–001» (ПЭ) лежит в пределах от 0 до 14 единиц pH.

Измерение pH происходит с помощью комбинированного pH-электрода типа ЭСК – 10601/7. К прибору прилагается набор стаканчиков с буферными растворами, имеющими pH – 1,68; 4,01; 6,86; 9,18.

Перед началом измерения pH проводится калибровка прибора с помощью перечисленных растворов. При этом калибровку проводят, последовательно переходя от растворов с большими значениями pH к растворам с меньшими значениями pH.

Значения pH равны ~2.5 и ~10 соответственно для раствора I и II

## 2.15 Высокочастотный эмиссионный спектрометр тлеющего разряда (ВОЭСТР)

Используемая в работе методика высокочастотной эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда, позволяет определять практически все элементы в твердых материалах.

Измерения проходят послойно вглубь. Использовался спектрометр серии Profiler-2 компании HORIBA Scientific, Франция. Точность обнаружения элементов данным методом составляет от 1 до 10 млн<sup>-1</sup>. Для одновременного выделения ряда узких спектральных интервалов прибор оснащен полихроматором высокого разрешения Пашена-Рунге.

Данная методика характеризуется высоким уровнем воспроизводимости и точности получаемых результатов, низкими пределами обнаружения. Метод ВОЭСТР отлично подходит для локального послойного исследования покрытий с разрешением в несколько нм и высокой скоростью распыления исследуемых областей.

### **2.16 Методика оценки стойкости с использованием многоцикловых ударных нагрузок**

Циклические ударно-динамические исследования стойкости исследованных покрытий, осажденных на подложки из углеродистой стали У8, проводились на импакт-тестере SemeCon (AG, Германия). Поршень импакт-тестера, на котором закреплён держатель для контртела, обеспечивал циклическую нагрузку в 250 Н с числом циклов нагружения  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$ ,  $10^5$ ,  $5 \cdot 10^5$  с частотой 50 Гц. Во время испытаний зона деформации образца охлаждается с помощью сжатого воздуха. В качестве контртела использовался шарик из твёрдого сплава ВК6 диаметром 5 мм.

Разрушение покрытия контролировалось с помощью сканирующей электронной микроскопии.

### **2.17 Исследование стойкости к эрозии**

Исследование эрозионной стойкости изучаемых покрытий производили на установке разработанной в лаборатории узлов трения для экстремальных условий, ИМАШ РАН, Смирновым Н.И., схема которой представлена на рисунке 14.

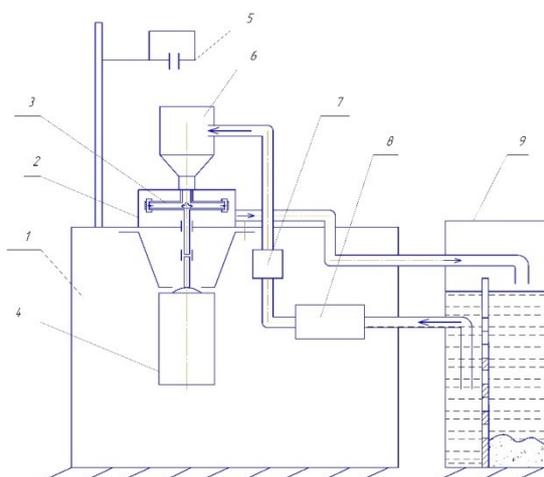


Рисунок 14 – Схема установки (1 – станина; 2 – испытательная камера; 3 – ротор; 4 – электродвигатель; 5 – дозатор абразива; 6 – смеситель; 7 - расходомер; 8 - насос; 9 – гравитационный сепаратор абразива) для исследования эрозии покрытий

Установка состоит из станины 1, на которой установлена испытательная камера 2 с вращающимся от электродвигателя 4 ротором с образцами 3, дозатора абразива 5, смесителя 6, расходомера 7, насоса 8, гравитационного сепаратора абразива 9, системы измерения и управления. Абразив из контейнера с помощью дозатора 5 поступает в смеситель 6, где смешивается с жидкостью, поступающей из гравитационного сепаратора абразива 9 с помощью насоса 8. Затем жидкость с абразивом попадает в центробежные каналы ротора 3, откуда после соударения с образцами стекает в испытательную камеру 2. Из камеры жидкость самотеком сливается в гравитационный сепаратор, где происходит отделение абразива и его осаждение на дно емкости. Путем регулирования частоты вращения двигателя задаются величина расхода жидкости, скорость подачи и количество абразива.

Испытательная камера, рисунок 15, состоит из вращающегося вала 1, на котором установлен ротор 2 с двумя радиальными каналами и износостойкими соплами 6. Напротив каждого сопла на определенном расстоянии от него устанавливается под определенным углом к струе жидкости и закрепляется испытуемый образец 5. Камера закрывается прозрачной крышкой 7. Уплотнения 4 предотвращают протекание жидкости в местах контакта с вращающимся ротором.

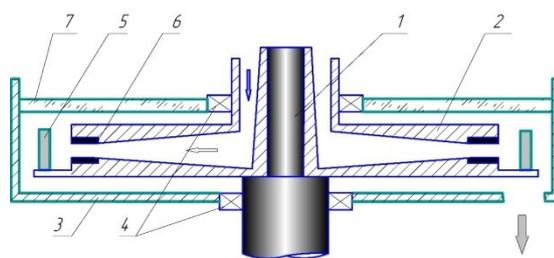


Рисунок 15 – Схема испытательной камеры (стрелки показывают направление движения жидкости с абразивом) 1 – вращающийся вал; 2 – ротор; 3 – барабан; 4 – уплотнители; 5 – образец; 6 – сопла; 7 – прозрачная крышка.

Жидкость с абразивом, поступающая из смесителя на вход ротора при его вращении, под действием центробежной силы вытекает из сопел на образцы с определенной скоростью, производя эрозионное разрушение поверхности образцов. Скорость жидкости  $V$  однозначно зависит от расхода, который измеряется расходомером, и определяется по формуле 13:

$$V = \frac{4 \cdot 10^6 \cdot n \cdot Q}{\pi \cdot d^2 \cdot 3600} \text{ [м/с]}, \quad (13)$$

где:  $Q$  – величина расхода, измеренная расходомером [ $\text{м}^3/\text{час}$ ];  $n$  – количество сопел;  
 $d$  – диаметр сопла [мм]

В работе изучали покрытия (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni, (Ti,Al)N нанесенные на твердосплавные пластины ВК6 методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления на установке типа «Булат». Исследуемые образцы были установлены перпендикулярно оси сопла и на расстоянии 5 мм от него. В ходе отработки режимов варьировали размер абразива, частоту вращения барабана, время. На основании проведенных опытов были выбраны следующие параметры проведения эксперимента: тип абразива – корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), размер абразива – 50 мкм, расход – 1,2 - 1,35 кг/ч, частота вращения – 20 об/сек, время – 3 часа. Износ определялся двумя способами. Изменение массы образцов в процессе опыта регистрировали на весах ML54 (Уралсибпромсервис, Россия) с возможностью измерения до четвертого знака. Линейный износ определяли путем сравнения профилей поверхности исследуемых образцов до и после эксперимента при помощи двух профилометров: оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США) и профилометра, модель 202, (Калибр, Россия). Все результаты представлены в сравнении с твердосплавными пластинами без покрытий.

## 2.18 Методика стойкостных испытаний (непрерывное резание)

Важнейшим критерием для оценки работоспособности и эффективности режущего инструмента с покрытиями является достигаемая на практике стойкость (или наработка до отказа) [131]. Для определения режущих свойств ( $K_{ст}$ ) пластин с износостойкими покрытиями проводят сравнительные стойкостные испытания указанных пластин и пластин аналогичной формы и размеров из марки сплава основы (без покрытия), изготовленных из той же партии смеси.

Испытания пластин проводят методом продольного точения с постоянной скоростью резания, с затуплением пластины до принятой величины износа, без применения охлаждающей жидкости. Критерием затупления принят износ по задней поверхности пластины. Пластины из сплава основы и пластины с покрытиями испытываются до величины износа по задней поверхности равной 0,8 мм и 0,5 мм, соответственно. Испытания пластин с покрытием могут быть прекращены при достижении величины износа меньше принятой, если ее стойкость к данному моменту выше нижнего допустимого уровня режущих свойств для данного сплава. Показателем режущих свойств пластины с покрытием является коэффициент стойкости  $K_{ст}$  (формула 14), который определяется отношением ее стойкости  $T$ , выраженной во времени, в течение которого происходит затупление пластины до установленной величины износа, к стойкости пластины из материала основы  $T_{осн}$ , выраженной в свою очередь во времени, в течение которого происходит затупление пластины до величины износа равной 0,8 мм, то есть:

$$K_{ст} = T/T_{осн}, (14)$$

где  $K_{ст}$  – коэффициент стойкости исследуемого образца

$T$  – время работы инструмента с покрытием, мин

$T_{осн}$  – время работы инструмента без покрытия, мин

Параметры операций механической обработки:

Точение. Обработываемый материал: 35ХГСА. Режим резания: скорость резания  $V=200$  м/мин, подача  $S=0,2$  мм/об, глубина  $t=1,0$  мм;

Исследования режущих свойств при непрерывном резании (продольном точении) осуществляли на токарном станке модели 163 с бесступенчатым регулированием числа оборотов шпинделя. Основные параметры станка приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры токарного станка 163

| Модель станка | Высота центров станка, мм. | Пределы чисел оборотов шпинделя, об/мин | Пределы подач, мм/об |
|---------------|----------------------------|---|----------------------|
| 163           | 300                        | 10 – 1250                               | 0,064 – 1,025        |

В качестве режущего инструмента при точении применялся резец с СТП SNGN120412.

Испытания при точении проводились на стали 09Г2С. Химический состав и механические свойства стали 09Г2С приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Химический состав стали 09Г2С

| Химический состав стали, массовые доли, % |           |           |          |       |      |      |       |      |
|---|-----------|-----------|----------|-------|------|------|-------|------|
| С   | Si        | Mn        | S        | P     | Cr   | Ni   | As    | Cu   |
|   |           |           | не более |       |      |      |       |      |
| ≤0,12                                     | 0,5 – 0,8 | 1,3 – 1,7 | 0,04     | 0,035 | ≤0,3 | ≤0,3 | ≤0,08 | ≤0,3 |

Таблица 5 – Механические свойства стали 09Г2С

| Временное сопротивление, $\sigma_B$ Н/мм <sup>2</sup> | Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ Н/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение | Твердость НВ |
|---|--|-------------------------|--------------|
| 440   | 270  | 21                      | 180          |

Сравнительные испытания твердосплавных пластин без покрытий и с покрытиями проводились при точении стали 09Г2С при скорости резания 350 м/мин подаче  $S_0 = 0,1$  мм/об, глубине резания  $t = 0,5$  мм. Целью данного исследования являлось определение времени критического износа, по достижении которого инструмент считается вышедшим из строя. Так, величина критического износа составляет  $h_3 = 0,5$  мм. Измерение  $h$  проводили с помощью микроскопа МБС–9, электронной камеры Levenhuk Zoom&Joy model C310. При этом фиксировали время работы инструмента (стойкость) и путь, пройденный им до момента наступления заданного износа.

## 2.19 Методика испытаний на стойкость (прерывистое резание)

Исследования в условиях прерывистого резания при фрезеровании проводились на модернизированном горизонтально-расточном станке модели 2А622Ф1 с бесступенчатым регулированием числа оборотов шпинделя. Основные параметры станка приведены в таблице 6.

В качестве режущего инструмента при фрезеровании применялась фрезерная головка с одним режущим элементом, СТП SNGN120412.

Таблица 6 – Параметры расточного станка 2А622Ф1

| Модель станка | Пределы подач шпинделя, мм/мин | Пределы чисел оборотов выдвигного шпинделя, об/мин | Пределы подач стола и шпиндельной бабки, мм/мин |
|---------------|--------------------------------|--|---|
| 2А622Ф1       | 2,2 – 1760                     | 16 – 2000  | 4 – 1100  |

Испытания проводились при фрезеровании стали ЭП302Ш. Химический состав и механические свойства стали ЭП302-Ш приведены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Химический состав стали ЭП302-Ш (10Х15Н9СЗБ1-Ш).

| Химический состав стали, массовые доли, % |         |           |          |        |         |        |         |
|---|---------|-----------|----------|--------|---------|--------|---------|
| Углерод                                   | Кремний | Марганец  | Не более |        | Хром    | Никель | Ниобий  |
|   |         |           | Сера     | Фосфор |         |        |         |
| 0,08 – 0,12                               | 2,2 – 3 | 0,4 – 0,8 | 0,010    | 0,035  | 14 – 16 | 8 – 10 | 0,7 – 1 |

Таблица 8 – Механические свойства стали ЭП302-Ш

| Температура испытаний, °С | Механические свойства не менее                        |  |                         |              |
|---------------------------|---|--|-------------------------|--------------|
|                           | Временное сопротивление, $\sigma_B$ Н/мм <sup>2</sup> | Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ Н/мм <sup>2</sup> | Относительное удлинение | Твердость НВ |
| 20                        | 590   | 245  | 25                      | 160          |
| 500                       | 440   | 177  | 25                      |              |

Сравнительные испытания твердосплавных пластин без покрытий и с покрытиями проводились при фрезеровании стали ЭП302Ш с резким и плавным выходом режущих кромок инструмента из обрабатываемого материала при скорости резания 140 м/мин подаче  $S_0 = 0,1$  мм/об, глубине резания  $t = 1$  мм. За критерий затупления был принят износ по задней поверхности  $h_3 = 1$  мм.

### Глава 3. Исследование процессов структуро- и фазообразования при формировании наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

В настоящей главе приведены результаты исследований процессов структуро- и фазообразования покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления на подложках из твердых сплавов ВК6 и ТТ10К8Б в широком интервале концентраций меди (от 0 до 20 ат.%) и никеля (от 0 до 26 ат.%).

#### 3.1 Морфология и структура керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

Морфология сформированных покрытий с содержанием меди до 10 ат % и никеля до 12 ат.% (рисунок 16) характеризуется шероховатостью ( $R_a$ )  $\sim 0,1$  мкм и ячеистой структурой. Её появление объясняется повторением рельефа поверхности подложки покрытием. Рельеф формируется на поверхности после предварительной газоабразивной обработки. Торцевые изломы и поперечные шлифы керамикометаллических покрытий с содержанием металлической компоненты в указанном выше диапазоне свидетельствуют об их высокой плотности (рисунок 17 б, е). На границе раздела «подложка – покрытие» отсутствуют трещины, поры и другие несплошности.

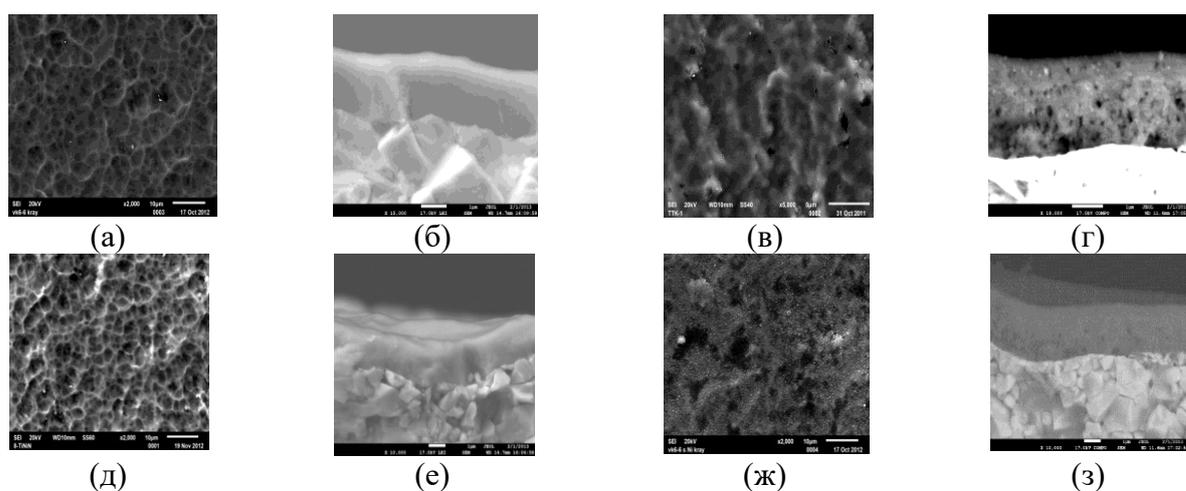


Рисунок 16 – Внешний вид покрытий (Ti,Al)N-Cu (а, б, в, г) и (Ti,Al)N-Ni (д, е, ж, з) с содержанием меди: (а, б) – 3 ат. %; (в, г) – 20 ат. % и никеля: (д, е) – 5 ат.%; (ж, з) – 15 ат.%; (а, в, д, ж) фронтальное изображение покрытия; (б, г, е, з) изображение изломов покрытия на твёрдом сплаве

При модифицировании покрытий (Ti,Al)N медью и никелем, происходит переход от столбчатой структуры, характерной для исходных покрытий (рисунок 17), к равноосной (рисунок 16 б, е) для покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.

С увеличением в керамикометаллических покрытиях содержания меди и никеля выше 10 (рисунки 16 в, г) и 12-13 ат.% (рисунки 16 ж, з) соответственно в них появляется пористость, которая растёт с возрастанием количества металлических компонентов в композите.

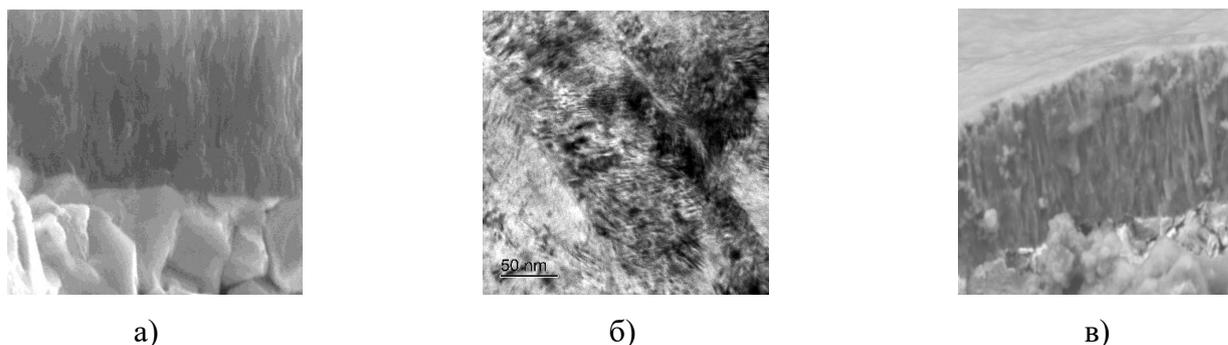


Рисунок 17 – Фрактограмма излома (а) и электронномикроскопическое изображение (б) покрытия (Ti,Al)N, фрактограмма излома покрытия (Ti, Al)N-0,5 ат.% Cu (в)

Появление её может быть связано с плохой смачиваемостью медью и никелем нитрида титана [132] (краевой угол смачивания  $\Theta \sim 134^\circ - 130^\circ$  для стехиометрического TiN). При этом в процессе осаждения керамико-металлических покрытий возможно формирование островковых плёнок металлической фазы на образующихся кристаллитах нитрида титана. По мере увеличения содержания меди и никеля происходит слияние этих островков и уменьшение площади их контакта с зёрнами (Ti,Al)N с последующим схлопыванием образующихся пор. Другой возможной причиной появления пористости в керамикометаллических покрытиях рассматриваемых составов могут быть процессы формирования в условиях повышенных концентраций металлических компонентов интерметаллидов  $Ti_{(1-x)}Cu_x$  и  $Ni_{(1-x)}Ti_x$ . Их наличие проявляется в структуре данных покрытий наряду с пористостью в виде светлых сферических включений размером  $\sim 70-100$  нм. По данным ОЖЕ-спектроскопии (рисунок 18) соотношение между медью и титаном, никелем и титаном в них (соответственно для покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni составляет  $\sim 1:1$ , а отношение N/Ti  $< 1$  [102]. По-видимому, при образовании этих фаз происходит замещение атомов азота в соединении TiN медью и никелем с образованием купротитана и никелида титана, что приводит к избытку азота на поверхности растущего покрытия. Адсорбированный азот не успевает полностью выделиться в атмосферу и остаётся в материале покрытия, формируя макропористость. Подтверждением этого является увеличивающаяся избыточность азота в покрытии по отношению к его количеству,

необходимому для формирования нитрида титана стехиометрического состава, которая достигает значений  $\sim 12$  и  $19$  ат.% в покрытии  $(\text{Ti,Al})\text{N}$  с содержанием  $16\%$  (ат.) Cu и  $18$  Ni% (ат.) [116].

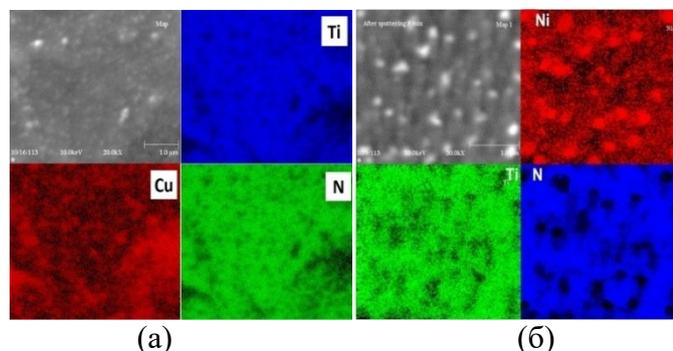


Рисунок 18 – Распределение элементов, полученное методом ОЖЕ-спектроскопии на участке покрытия  $(\text{Ti,Al})\text{N-}16$  ат.%Cu (а) и  $(\text{Ti,Al})\text{N-}18$  ат.%Ni (б)

На рисунке 19 приведены изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, кристаллитов фаз покрытий  $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu}$  и  $(\text{Ti,Al})\text{N-Ni}$ , содержащих различное количество меди и никеля.

Их средний размер, оцененный по темнопольным и светлопольным изображениям структуры покрытий, изменяется от  $\sim 100$  (для керамического покрытия  $(\text{Ti,Al})\text{N}$ ) до  $\sim 20$  нм при увеличении содержания как меди до  $20\%$  (ат.), так и никеля до  $25\%$  (ат.) (рисунок 19). Покрытия состоят из случайно ориентированных относительно друг друга кристаллитов. Об этом свидетельствуют ярко выраженные кольца дифракции на электронограммах (рисунок 19 к, л). Отсутствие заметной текстуры нитридной фазы, подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа, который свидетельствует о большей интенсивности линии рентгеновской дифракции  $\text{TiN}$  (200) по отношению к (111) (рисунок 23). Уменьшение размера кристаллитов нитридной фазы с увеличением концентрации меди и никеля говорит об их блокирующем влиянии на процесс роста зерен нитридной фазы [133].

Из рисунка 20 следует, что с возрастанием в керамикометаллических покрытиях концентрации Cu более  $7 - 10$  и Ni более  $3,5$  ат. % заметного измельчения кристаллитов не происходит. Это свидетельствует о том, что именно эти количества металлических компонентов полное блокирование растущих зерен нитридной фазы и дальнейшее их введение в покрытие с целью измельчения структуры нецелесообразно. Это подтверждается и проведенным качественным расчетом количества металлической компоненты, необходимой для блокирования зародышей керамической фазы при формировании керамикометаллических покрытий, приведенным в разделе, посвященном использованным в работе методикам.

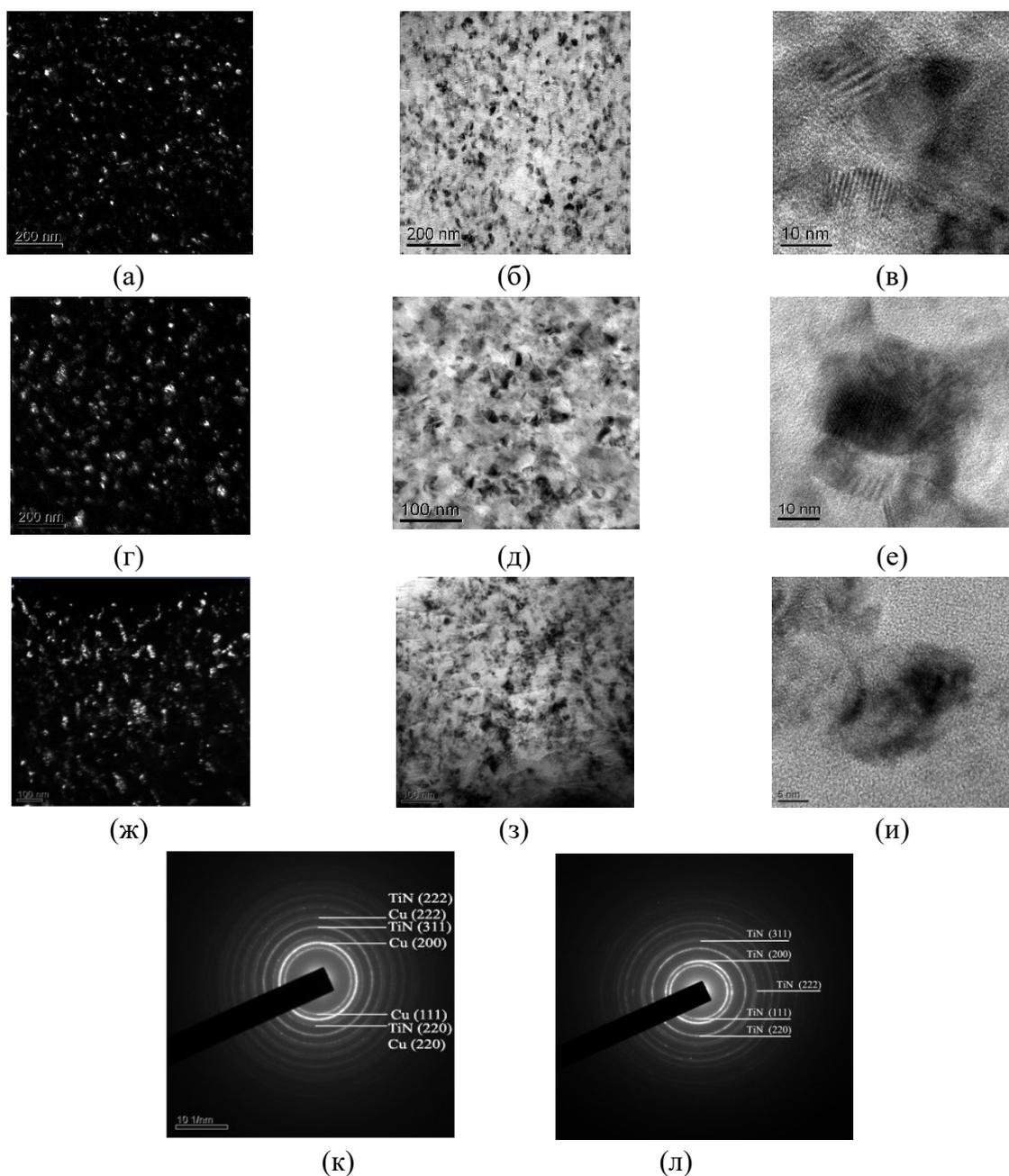


Рисунок 19 – Электронно-микроскопические изображения структуры покрытий (Ti,Al)N-Cu с содержанием меди: (а), (б), (в) – 20 ат.%; (г), (д), (е) – 7 ат.%; и покрытий (Ti,Al)N-Cu (ж), (з), (и) с содержанием 2,8 ат.% никеля; (а), (г), (ж) – темнопольное изображение; (б), (д), (з) – светлопольное изображение; (в), (е), (и) – изображения высокого разрешения; (к) и (л) – электроннограмма покрытий с содержанием меди 20 ат.% и никеля 2,8 ат.% соответственно

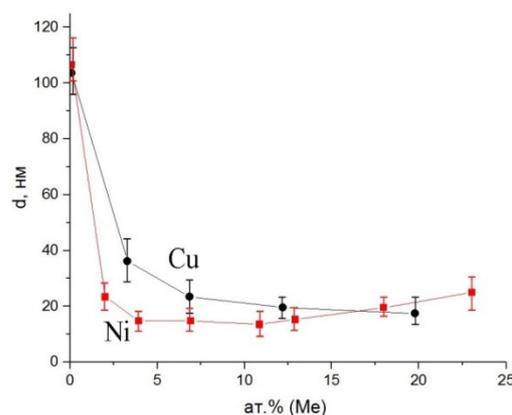


Рисунок 20 – Зависимость размера кристаллитов TiN в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni от содержания металлических компонентов в них

Функция распределения кристаллитов нитридной фазы по размерам в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni имеют вид, характерный для нормального распределения. На рисунке 21 представлены зависимости распределения по размерам зерен (Ti,Al)N в покрытии (Ti,Al)N-Ni, построенные с помощью статистической обработки данных ПЭМ.

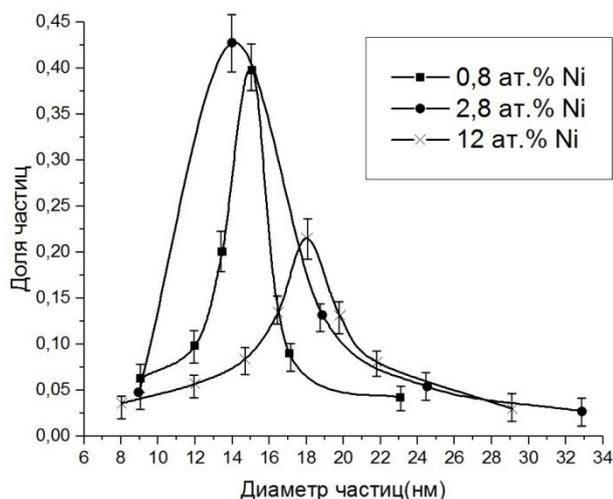


Рисунок 21 – Распределение размеров зёрен (Ti,Al)N для покрытий (Ti,Al)N-Ni с различным содержанием никеля

По виду функции распределения частиц по размерам можно судить об определяющем механизме формирования конечной дисперсности наносистем [134]. Нормальное распределение частиц по размерам [135], имеющее место в нашем случае, возникает, когда на

конечную дисперсность влияет множество факторов (коагуляция и коалесценция, конденсационный рост и др.), ни один из которых не является преобладающим. В этом случае принято считать, что размер частиц определяется процессами зародышеобразования. Это подтверждает высказанное выше суждение о том, что введение никеля подавляет рост зёрен нитридной фазы, переводя процесс роста покрытия в режим, определяемый явлениями зародышеобразования [114]

При концентрации никеля в покрытии выше 12-13 ат.% кривая распределения частиц по размерам, приведенная на рисунке 22, является полимодальной, имеет три четко выраженных максимума, которые, по нашему мнению, соответствуют моночастицам и агрегатным образованиям. В таблице 9 приведен среднеарифметический размер зёрен ( $\bar{d}$ ) и стандартное отклонение зёрен от среднего размера ( $\sigma$ ).

Таблица 9 – Параметры распределения размеров зёрен (Ti,Al)N для покрытий (Ti,Al)N-Ni с различным содержанием никеля

| (Ti,Al)N – 0,8 %( ат.) Ni |               | (Ti,Al)N – 2,8 %( ат.) Ni |               | (Ti,Al)N – 12,0 %( ат.) Ni |               |
|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| $\bar{d}$ , нм            | $\sigma$ , нм | $\bar{d}$ , нм            | $\sigma$ , нм | $\bar{d}$ , нм             | $\sigma$ , нм |
| 16,4                      | 0,91          | 14,7                      | 0,88          | 18,0                       | 0,74          |

Можно предположить, что при повышенном содержании никеля на формирование покрытий существенное влияние оказывают процессы коалесценции и коагуляции, развивающиеся в системе TiN-Ni из-за уменьшения блокирующего влияния никеля вследствие образования никелида титана.

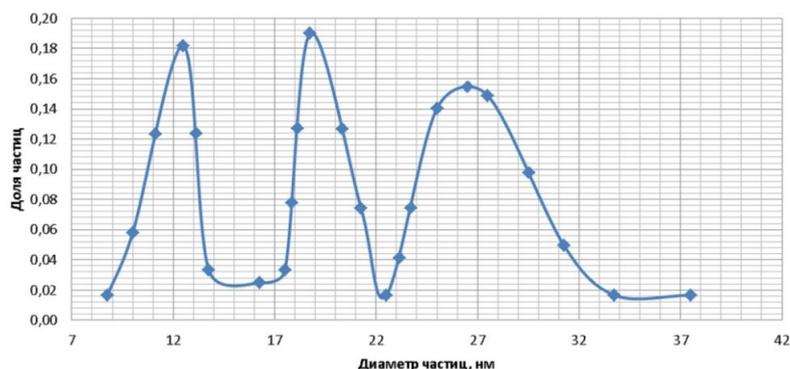


Рисунок 22 – Распределение размеров зёрен TiN для покрытий TiN-20 ат.%Ni

### 3.2 Характеристики субструктуры, элементный и фазовый состав наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

Исследование характеристик субструктуры керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni показало, что размеры ОКР(D) нитридной фазы в покрытии системы (Ti,Al)N-Cu имеют значения  $\sim 15$  нм и мало зависят от содержания меди в покрытии. Микродеформации( $\epsilon$ ) в покрытии уменьшаются с увеличением содержания меди (до 20 ат.%) с 1.08 до 0.3%. Величины D и  $\epsilon$  нитридной фазы в образцах с покрытием (Ti,Al)N-Cu изменялись от 25-20 до 12 нм и от 1,30 до 0,22 % соответственно при увеличении никеля в композите от 0 до 12 ат.%. Сопоставление размеров зёрен и ОКР нитридной фазы покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni свидетельствует о их значениях одного порядка. В то же время в покрытии (Ti,Al)N зерна нитридной фазы размером 100–120 нм фрагментированы на субзерна величиной  $\sim 25$  нм [114].

При сравнительно малом среднем размере ОКР наличие высоких микродеформаций говорит о значительном вкладе в этот эффект концентрационных неоднородностей [116]. Уменьшение их значений с ростом концентраций меди и никеля в покрытии возможно связано с тем, что пластичные металлы релаксируют напряжения в объеме зерна.

Исследование элементного состава покрытий (Ti,Al)N-Cu показывает, что рост  $U_c$  от -80 до -140 В, приводящей к возрастанию энергии напыляемых ионов, бомбардирующих подложку, при сохранении одинакового отношения площади поверхности комбинированных катодов из VT5 и Cu и тока испаряющих их электрических дуг (120 А) приводил к уменьшению содержания меди в покрытии с 9 до 1,7 ат. % при равномерном ее распределении по всей поверхности подложки. При этом несколько уменьшалось и содержание азота в покрытии по отношению к нитридообразующему элементу – титану (с 0,91 до 0,86) [132]. Увеличение нестехиометричности нитрида титана подтверждается и периодом его решетки, который был равен 4,239 и 4,207 Å соответственно для покрытий, полученных при  $U_b$  -80 и -140В. Данный эффект, по-видимому, связан с предпочтительным распылением азота из покрытия, как самого легкого элемента, так и меди, энергия связи которой меньше энергии связи титана в нитриде [82].

Аналогично отмеченному выше, варьирование отрицательного напряжения смещения, подаваемого на подложку в диапазоне от -80 до -140 В при неизменном значении тока (120 А) электрических дуг, испаряющих катоды из сплава VT5 и никелида титана (ТН1), приводило к

уменьшению содержания Ni в покрытии примерно на 10–15 %. При этом отношение N/Ti во всех образцах покрытий оставалось примерно на уровне 0,85 при увеличении Uс до -120 В. Дальнейшее возрастание напряжения смещения до -140 В сопровождалось уменьшением отношения N/Ti до 0,78, что свидетельствует о повышении нестехиометричности нитридной фазы покрытия и возрастании её дефектности по азоту.

Рентгеновские дифрактограммы (рисунок 23) и электроннограммы (рисунок 24) свидетельствуют о наличии только нитрида титана в керамикометаллических покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni с содержанием меди и никеля ~ до 10 и ~ до 13 ат.% соответственно. Линии дифракции фаз, содержащих медь и никель, на рентгенограммах и электроннограммах отсутствуют. Это говорит об их рентгеноаморфности. При количествах меди более 10 ат.% на рентгенограммах покрытия (Ti,Al)N-Cu появляются линии рентгеновской дифракции медь содержащей фазы. Анализ фазового состава образцов покрытий (Ti,Al)N-Ni с содержанием никеля в интервале концентраций от 13 до 26 ат.%, обнаружил наличие в них уже двух фаз: TiN и TiNi (рисунок 23 б). Эти результаты подтверждают выводы исследований структуры керамикометаллических покрытий с содержанием меди и никеля более 10 и 13 ат.% соответственно с использованием метода ОЖЕ-спектроскопии, свидетельствующих о присутствии в них интриметаллических включений TiCu и TiNi.

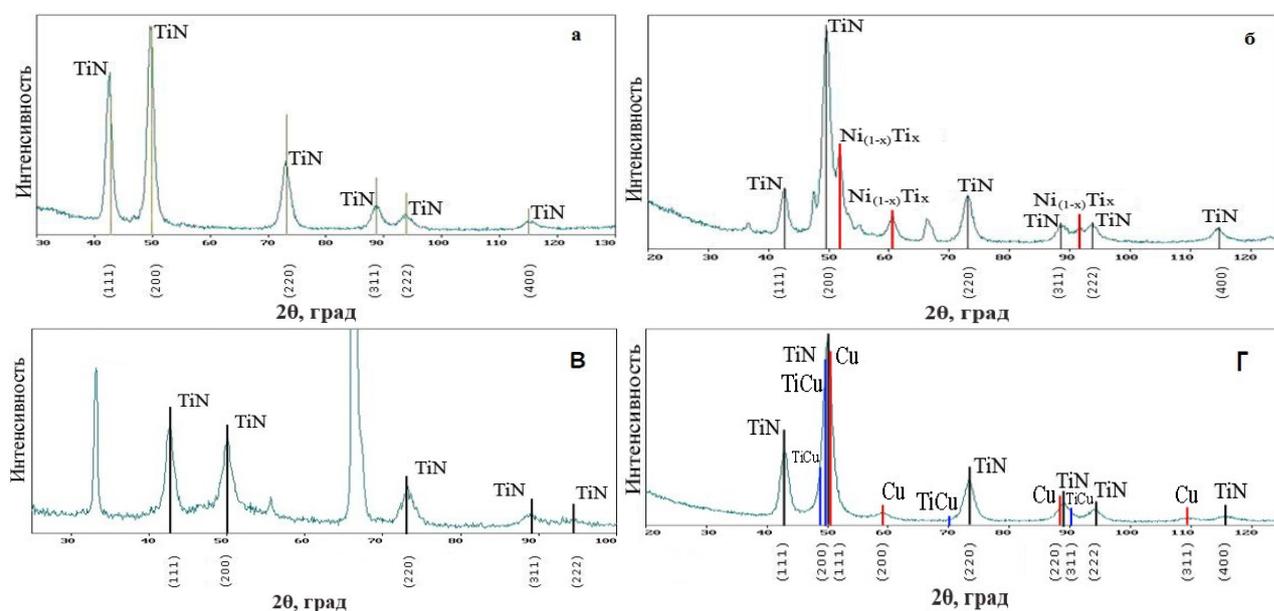


Рисунок 23 – Характерные рентгеновские дифрактограммы для покрытий (Ti,Al)N-Ni с концентрацией никеля а) до 13 ат.%, б) более 13 ат.% и для покрытий (Ti,Al)N-Cu с концентрацией меди в) до 10 ат.%, г) более 10 ат.%.

На всех полученных рентгенограммах покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni с содержанием меди и никеля ~ до 10 и ~ до 13 ат.% соответственно присутствуют дифракционные пики нитрида титана от плоскостей (111), (200), (220) и (222) (рисунок 23). Соотношения их интенсивностей свидетельствуют о том, что это поликристаллический нитрид титана [116].

Одновременно с этим, из анализа фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cu2p и Ni2p (рисунок 24) покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni с содержанием Cu и Ni до 10 и 13 ат.% соответственно видно, что максимумы пика Cu2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> локализованы на энергии связи 933 эВ [136] и 853 эВ [137] соответственно, что соответствует энергии связи металлической меди и никеля.

Сопоставление данных РФА и РФЭС подтверждает факт рентгеноаморфности металлических фаз в покрытиях данного состава. Результаты РФЭС, свидетельствующие о локализации максимум пика электронов Ti2p<sub>3/2</sub> (рисунок 24 б) на энергии связи 455,0 эВ, характерной для связи Ti в TiN, показывают присутствие в составе исследуемых покрытий фазы на основе нитрида титана.

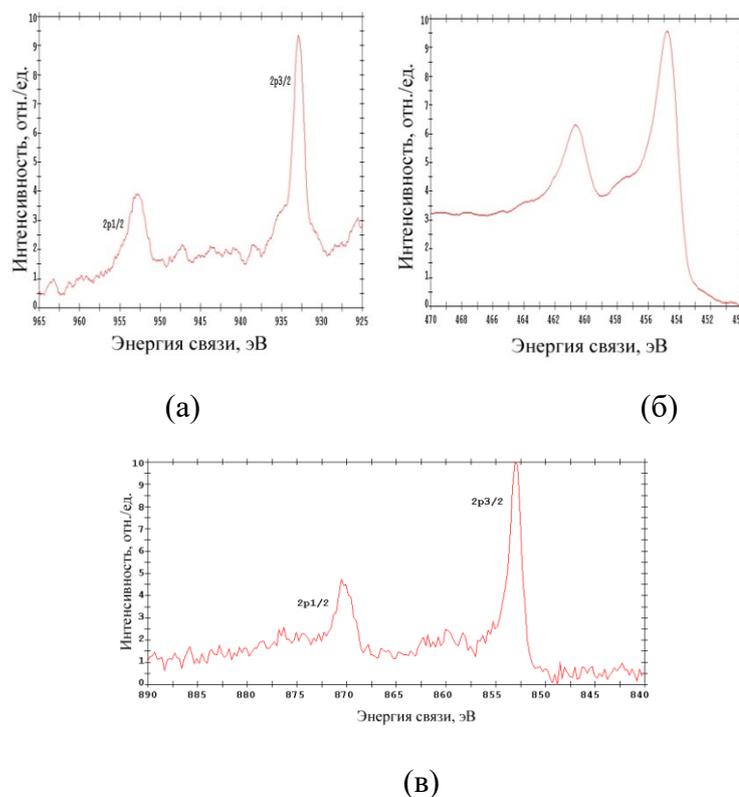


Рисунок 24 – Фотоэлектронные спектры высокого разрешения электронов Cu2p (а), Ti2p (б) и Ni2p (в)

### 3.3. Макронапряжённое состояние наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

Высокотвёрдые керамические покрытия, получаемые с использованием методов arc-PVD и магнетронного напыления характеризуются, как правило, высоким уровнем макронапряжений, достигающим значений нескольких ГПа [138], что может существенно сказаться на ухудшении их адгезионной прочности с субстратом [139].

На рисунке 25 приведены характерные зависимости периода решётки нитрида (Ti,Al)N от функции  $f(\psi)$ , используемые согласно описанной выше методике для расчёта макронапряжений. Составы, физико-механические свойства исследованных покрытий и найденные значения макронапряжений представлены в таблице 10.

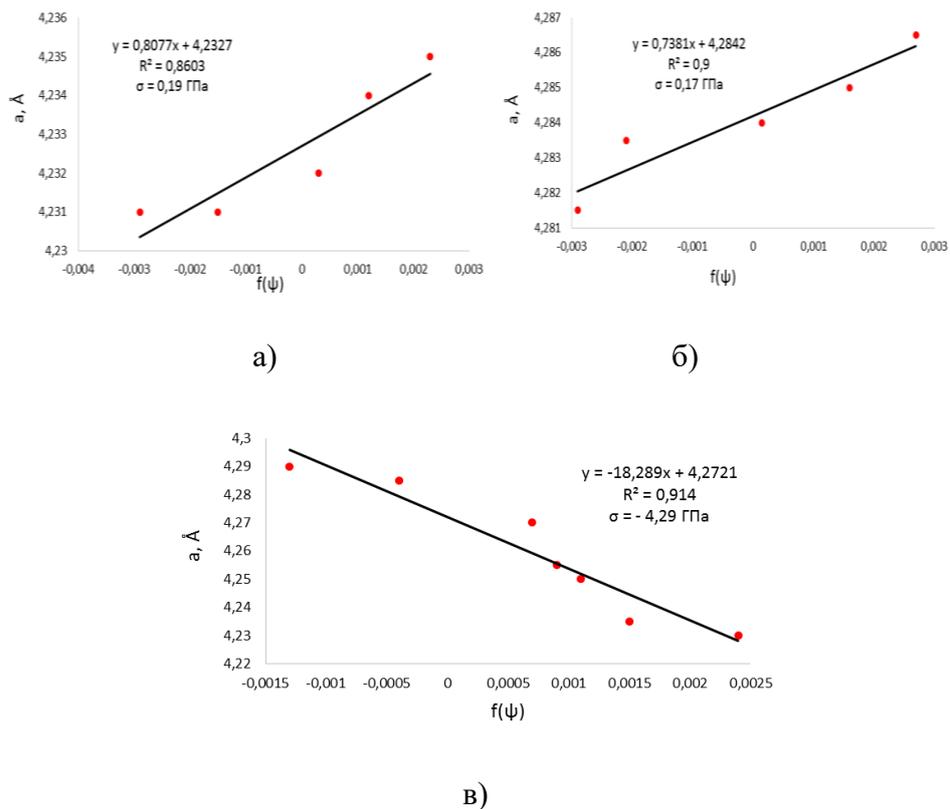


Рисунок 25 - Параметр решётки  $a_\psi$  (Ti,Al)N как функции от  $f(\psi) = \frac{1}{2}s_2 \sin^2 \psi + 2s_1$  для покрытий: (Ti,Al)N-Cu (а); (Ti,Al)N-Ni (б); (Ti,Al)N (в), полученных на твердосплавных основах

Сравнительное исследование макронапряжённого состояния покрытий (Ti,Al)N-Cu (а) и (Ti,Al)N-Ni (б) по сравнению с покрытием (Ti,Al)N обоими используемыми методами (рисунок 25 и таблица 10) свидетельствует об уменьшении их абсолютных значений с 4,7-4,3 до 0,17 – 0,32 ГПа.

При этом, несмотря даже на формирование небольших по величине растягивающих макронапряжений, покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni имеют высокие значения твёрдости 43 и 51 против 29 ГПа в покрытии (Ti,Al)N соответственно. Релаксация как термических напряжений, возникающих из-за разницы коэффициентов линейных термических расширений, так и структурно-фазовых, появление которых определяется структурной и фазовой неоднородностью в покрытиях, связана с сохранением меди и никеля в металлическом состоянии в составе покрытий [127].

Таблица 10 - Состав и свойства исследуемых покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni и образца сравнения -(Ti,Al)N

| Исследуемые образцы покрытий | Элементный состав, ат. % |     |     |     |      | H, ГПа | E, ГПа | $\sigma(1)$ , ГПа | $\sigma(2)$ , ГПа |
|------------------------------|--------------------------|-----|-----|-----|------|--------|--------|-------------------|-------------------|
|                              | Ti                       | Al  | Cu  | Ni  | N    |        |        |                   |                   |
| (Ti,Al)N-Cu                  | 51,2                     | 2,1 | 3,1 | -   | 43.6 | 43±3   | 649±31 | +0,19             | +0,32             |
| (Ti,Al)N-Ni                  | 48,2                     | 1,9 | -   | 8.0 | 41,9 | 51.5±5 | 680±25 | +0,17             | +0,25             |
| (Ti,Al)N                     | 52,8                     | 2,0 | -   | -   | 45.2 | 29,1±1 | 561±16 | -4,3              | -4,7              |

$\sigma(1)$ , ГПа- макронапряжения, измеренные рентгеноструктурным методом;  $\sigma(2)$ , ГПа- макронапряжения, измеренные по изгибу подложки с покрытием.

Её механизм может быть связан с диссипацией полей напряжения в пластичной фазе [92, 140].

## **Глава 4. Свойства керамикометаллических наноструктурных arc-PVD покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni. Взаимосвязь свойств покрытий с характеристиками структуры и составом**

### **4.1 Физико-механические свойства керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni**

Результаты измерительного индентирования сформированных наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni показали, что величина твердости для первой системы с увеличением содержания меди от 0 до 3,5 ат.% (рисунок 26) возрастала с 20-22 до 47-49 ГПа, с последующим уменьшением до 14 – 15 ГПа при возрастании концентрации металлического компонента до ~ 20 ат.%. Для покрытий (Ti,Al)N, модифицированных никелем, твердость имела максимальное значение ~54 ГПа при концентрации от 2,5 до 12 ат. % Ni с последующим уменьшением её значения до 22-25 ГПа при содержании никеля ~23-25 ат. %. Полученные результаты находятся в определённом соответствии с данными, приведёнными в работе [104], где было установлено уменьшение твёрдости композиционных покрытий при превышении концентрации никеля более 11 ат.%. Несколько меньшие значения твёрдости (45 против 54 ГПа для наших покрытий), полученные в этих исследованиях, возможно связаны с малой толщиной покрытий (~ 0,5 мкм) и влиянием на полученные результаты подложки. С другой стороны, такая малая толщина покрытия и использование небольших нагрузок для выполнения правила 10 % может привести к завышенным значениям твёрдости из-за эффекта упрочнения материала под воздействием сильных градиентов напряжения (размерный эффект индентирования) [120, 141].

В диапазоне концентраций модифицирующих компонентов, в котором происходит уменьшение твёрдости покрытий как отмечено в предыдущей главе, размер кристаллитов керамической фазы обоих составов керамикометаллических покрытий сохранялся на минимальном уровне, характерном для составов покрытий с максимальной твёрдостью. С учётом этого снижение твердости с увеличением концентрации металлических компонентов выше определённых значений может говорить о возрастающей роли на эту характеристику содержания в покрытиях пластичных меди и никеля. Кроме этого, существенное влияние на твёрдость исследованных покрытий оказывает и пористость [142], обнаруженная нами при

исследовании структур керамикометаллических покрытий с содержанием металлической компоненты, превышающей оптимальное значение.

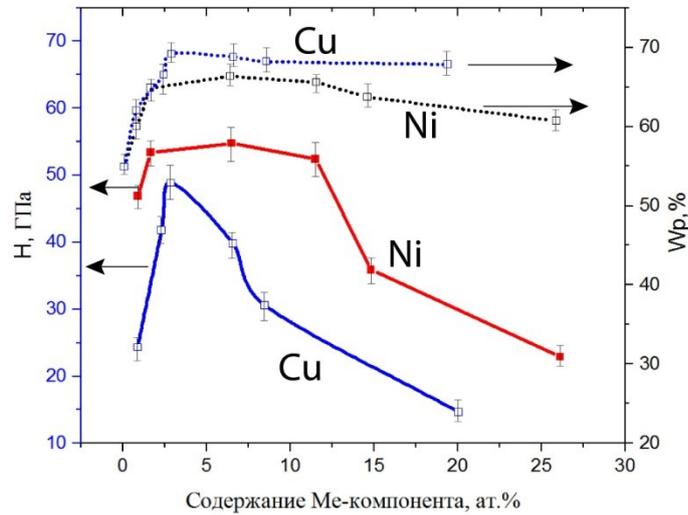


Рисунок 26 – Зависимость твердости и относительной пластической деформации покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni от содержания меди и никеля

Отмечая высокую твёрдость исследуемых керамикометаллических покрытий в области оптимальных концентраций металлических компонентов – меди и никеля, следует отметить следующее. Многие исследователи повышенные значения твердости керамических покрытий, сформированных методами *arc*-PVD и магнетронного распыления, связывают с высоким уровнем сжимающих макронапряжений, реализующихся в них [143, 144, 145]. Природа этих напряжений в осаждаемых из газовой фазы покрытиях связана с различием коэффициентов термического расширения покрытия и основы (термические напряжения,  $\sigma_t$ ) и дефектами строения, возникающими в процессе структуро- и фазообразования при формировании покрытий ( $\sigma_h$ ).

Для покрытий же (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, как было показано в предыдущей главе, в силу релаксирующего влияния пластичной металлической компоненты значения макронапряжений имеют относительно малую величину. С учётом этого следует считать сверхтвёрдость исследуемых покрытий результатом измельчения зёрновой структуры материала покрытия и переходом к нанокристаллическому строению [146, 147]

Поскольку разрушение упрочняющих покрытий на твёрдосплавном инструменте в зоне резания может быть связана как с упругой, так и с пластической деформацией [148],

определённая оценка по сопротивлению разрушению исследуемых керамикометаллических покрытий может быть сделана на основе параметров:  $H \cdot E^{-1}$  [149], используемого для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения, и  $H^3 \cdot E^{-2}$ , характеризующего сопротивление материала пластической деформации [150]. При преобладании того или иного типа деформации данные параметры могут использоваться и для оценки износостойкости материала покрытия. Покрытия с повышенной стойкостью к упругой и пластической деформации разрушения должны обладать высокой твердостью при низком модуле упругости [120]. Значения указанных выше параметров керамикометаллических покрытий и покрытий сравнения TiN и TiAlN приведены в таблице 11.

Полученные значения свидетельствуют о высоком сопротивлении керамикометаллических покрытий, по сравнению с керамическими покрытиями, как упругой, так и пластической деформациям. Кроме этого, в таблице 11 приведены результаты измерения относительной работы пластического деформирования ( $W_p$ ), полученные при индентировании сравниваемых покрытий.

Таблица 11 – Физико-механические свойства наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

| Твердосплавная плстина  | H (ГПа)  | E (ГПа)  | $H^3/E^2$ | H/E  | $W_p$ , % | $\mu$ |
|-------------------------|----------|----------|-----------|------|-----------|-------|
| без покрытия            | 15± 1    | 320± 32  | 0.03      | 0.05 | 60        | 0,72  |
| с покрытием (Ti,Al)N    | 23 ± 1   | 300 ± 15 | 0.14      | 0.08 | 45        | 0,58  |
| с покрытием (Ti,Al)N-Cu | 48± 2,2  | 470± 23  | 0.50      | 0.10 | 70        | 0,50  |
| с покрытием (Ti,Al)N-Ni | 52 ± 2,6 | 516 ± 25 | 0.53      | 0.10 | 65        | 0,45  |

Работа, затрачиваемая при индентировании на зарождение микротрещин, определяется её упругой составляющей, и для хрупкой керамики эта работа характеризует, в том числе, и её трещиностойкость — способность материала сопротивляться развитию трещин (разрушению) [151]. В нашем же случае для разработанных наноструктурированных металлокерамических покрытий с учётом наличия в них пластичной металлической фазы сопротивление раскрытию

уже образовавшейся трещины при индентировании сопровождается пластической (упругопластической) деформацией и связано с потоком энергии в вершину трещины в момент начала её роста [92, 140]. Поэтому относительную работу пластической деформации, определяемую при непрерывном индентировании, можно связать с вязкостью покрытий [152]. Как показано в работах [153, 154], для покрытия TiN изменение этой характеристики хорошо коррелирует с соответствующей зависимостью вязкости (рисунок 27). Полученные значения  $W_p$  (таблица 11) на уровне 65-70% для керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni свидетельствуют, что данные покрытия наряду с высокой твёрдостью сохраняют и вязкость. Оценка относительной работы пластической  $W_p$  и упругой  $W_e$  деформации осуществляется путем соотношения площадей под кривыми нагрузки и разгрузки, как показано на рисунке 28. Помимо влияния на вязкость исследуемых покрытий пластичной металлической фазы, сохранению её при высоких значениях твёрдости может способствовать так же переход от столбчатой структуры, характерной для керамических arc-PVD покрытий, к равноосному нанозёрённому строению. Реализация такой структуры способствует подавлению процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространению дислокаций [146, 155].

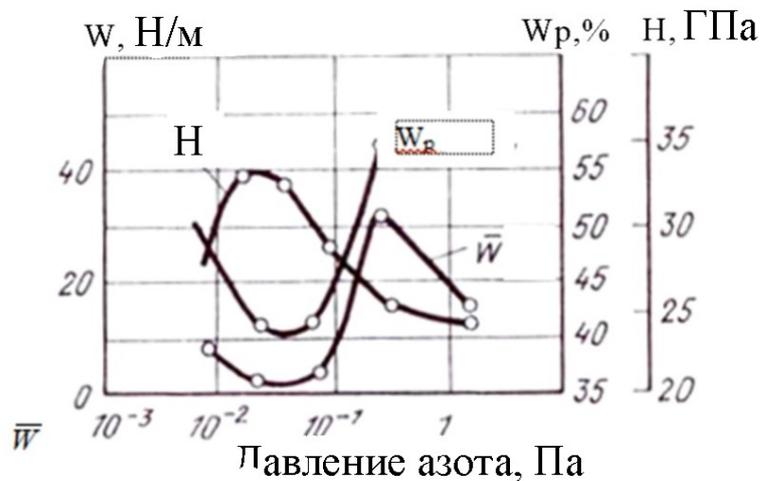
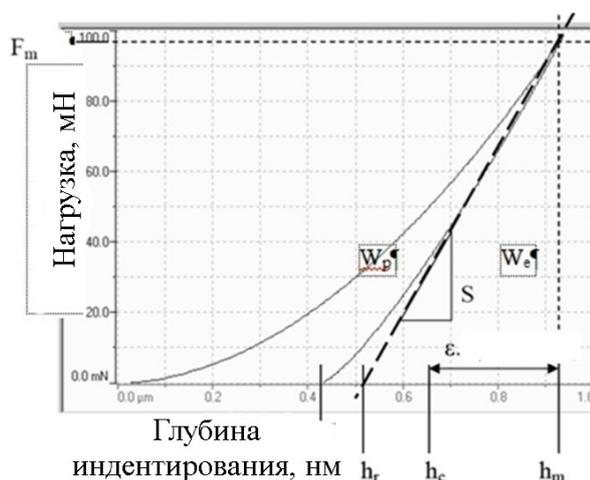


Рисунок 27 – Твердость, вязкость по Палмквисту и работа пластической деформации arc-PVD покрытий TiN в зависимости от давления азота



$h_p$  – глубина остаточного отпечатка,  $h_r$  – контактная глубина при максимальной нагрузке на индентор,  $h_c$  – контактная глубина,  $h_m$  – максимальная глубина отпечатка при максимальной нагрузке  $P_m$ ,  $W_e$  – работа упругой деформации,  $W_p$  – работа пластической деформации,  $S$  – контактная жесткость.

Рисунок 28 – Анализ диаграммы нагружения по методу Оливера и Фарра.

Для оценки влияния меди и никеля на работоспособность покрытий из нитрида титана надо иметь в виду не только их модифицирующее влияние на структуру покрытия, но и то, что они оказывают существенное влияние на его теплопроводность. Эта характеристика является важным свойством для многих износостойких покрытий, поскольку её повышенное значение будет способствовать теплоотводу из зоны трения, снижению температуры в зоне контакта и уменьшению износа.

Проведенный анализ теплопроводности ( $\lambda$ ) покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni по правилу Курнакова [156], аддитивно связывающему свойства композита со свойствами компонентов через их весовые концентрации, показывает, что  $\lambda$  для нитридного покрытия, содержащего 20 ат. % меди, возрастает до 116 Вт/(м\*К) против 37 Вт/(м\*К) - значения, характерного для TiN ( $\lambda$  для покрытия TiN- 7 ат.% Cu) оценивается величиной 65 Вт/(м\*К) [130]. Теплопроводность покрытий TiN-12 ат.% Ni составляет  $\sim 44$  Вт/(м\*К).

#### 4.2 Трибологические свойства, износостойкость при различных видах изнашивания и адгезионная прочность с субстратом керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

Измельчение структуры керамикометаллических покрытий и наличие в них мягкой и пластичной меди, как и никеля, влияет на трибологические свойства, в частности, уменьшая коэффициент трения (рисунок 29).

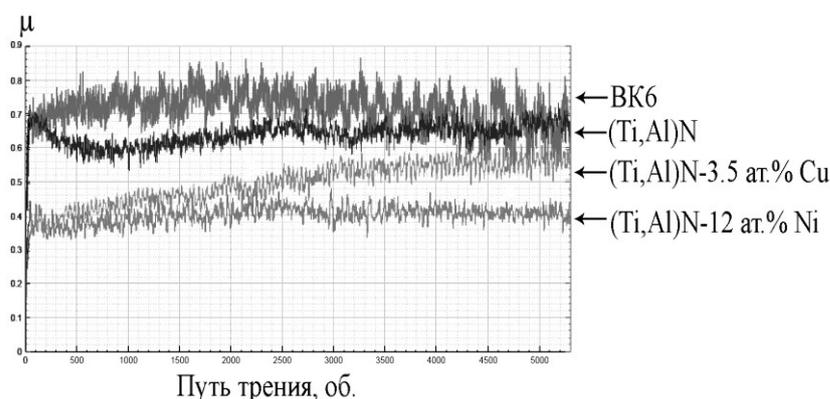


Рисунок 29 – Зависимость коэффициента трения от пути трения для образцов при 20°C: 1) твердого сплава BK-6; 2) твердого сплава BK-6 с покрытием (Ti,Al)N; 3) твердого сплава BK-6 с покрытием (Ti,Al)N - 3,5 ат.% Cu; 4) твердого сплава BK-6 с покрытием (Ti,Al)N-Ni 12%(ат.)

Аналогичный эффект улучшения трибологических свойств композиционных покрытий по сравнению с однофазными нитридными был обнаружен и авторами работ [157, 158]. Однако их исследования были проведены при относительно малых приложенных нагрузках. Для получения данных, отвечающих более реальным условиям возможной эксплуатации изучаемых покрытий, испытания проводились при нагрузке 10Н.

Уменьшение коэффициента трения наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N –Cu по сравнению с твердым сплавом и с покрытием (Ti,Al)N говорит о высокой трибологической адаптируемости керамикометаллических покрытий за счет наличия пластичных меди и никеля, оказывающих смазывающее действие во время трения.

Из изображения области износа (рисунок 30) покрытия (Ti,Al)N-Ni 12%(ат.) видно, что продукты изнашивания распределены по дну канавки, образуя самосмазывающийся слой, который защищает от износа контртело. Это подтверждается вычисленными величинами

износа контртела, которые составляют:  $15,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $49,5 \cdot 10^{-6}$ ;  $39,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  соответственно для образцов керамикометаллического покрытия, однофазного покрытия (Ti,Al)N и твёрдого сплава.



Рисунок 30 – Фотография области износа покрытия (Ti,Al)-Ni 12%(ат.)

Снижение коэффициента трения у покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu по сравнению с покрытием (Ti,Al)N проявляется при трибологических испытаниях, проведённых при 20°C, и невелируется в условиях трения при 500°C (рисунок 31).

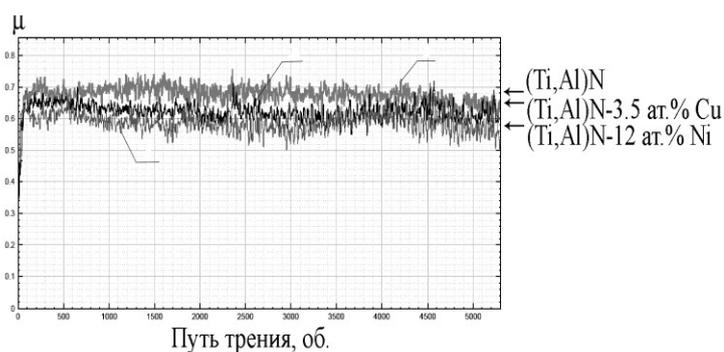


Рисунок 31 – Зависимость коэффициента трения от пути трения для образцов при 500°C: 1) твердого сплава ВК-6 с покрытием (Ti,Al)N; 2) твердого сплава ВК-6 с покрытием (Ti,Al)N-Cu; 3) твердого сплава ВК-6 с покрытием (Ti,Al)N-Ni

При данной температуре коэффициент трения керамикометаллических и керамического покрытия практически совпадают и соответствуют значениям 0,6-0,7, что связано, по-

видимому, с определяющим влиянием на трение промежуточного компонента. В этом случае при окислении в зоне контакта трущихся поверхностей как покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu, так и покрытия (Ti,Al)N образуется TiO<sub>2</sub>. Об этом свидетельствуют данные РФЭС продуктов износа в дорожках трения соответствующих покрытий, приведённых на рисунке 32. Из них следует, что энергия связи фотоэлектронов титана 2p<sub>3/2</sub> соответствует значению ~ 458,8 эВ, что отвечает TiO<sub>2</sub> [131].

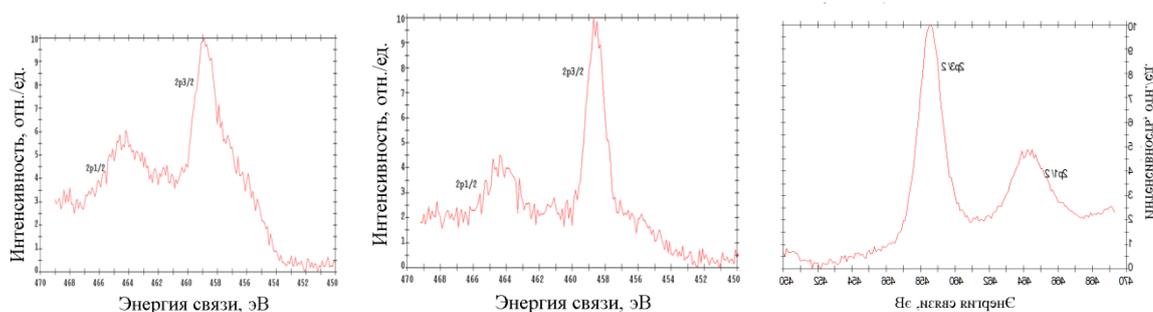


Рисунок 32 – Фотоэлектронные спектры высокого разрешения продуктов износа в дорожках трения при 500°С титана 2p<sub>3/2</sub> для покрытий (Ti,Al)N –Ni (1); (Ti,Al)N –Cu (2) и TiAlN (3)

При этом, как можно увидеть по профилограммам дорожек износа (рисунок 33), изнашивания наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N -Ni и (Ti,Al)N –Cu в ходе испытаний по трению в условиях температуры 500 °С практически не происходит. Глубины дорожек сопоставимы с размером шероховатости поверхности исходных образцов. Образец же сравнения, показал износ ~ 5·10<sup>-5</sup> и 6·10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>·Н<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> при 20 и 500 °С соответственно. Это связано, по-видимому, с высокой твёрдостью керамикометаллических покрытий (рисунок 26).

Проведенные гидроабразивные исследования на твердом сплаве ВК6 и на покрытиях (Ti,Al)N, (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni показали значительное сопротивление к данному виду износа керамикометаллических покрытий по сравнению с непокрытым твёрдым сплавом и покрытием (Ti,Al)N (таблица 12). Покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni показали стойкость в 6 и 8 раз выше, чем у твердого сплава без покрытия и в 3-4 раза выше, с покрытием (Ti,Al)N соответственно.

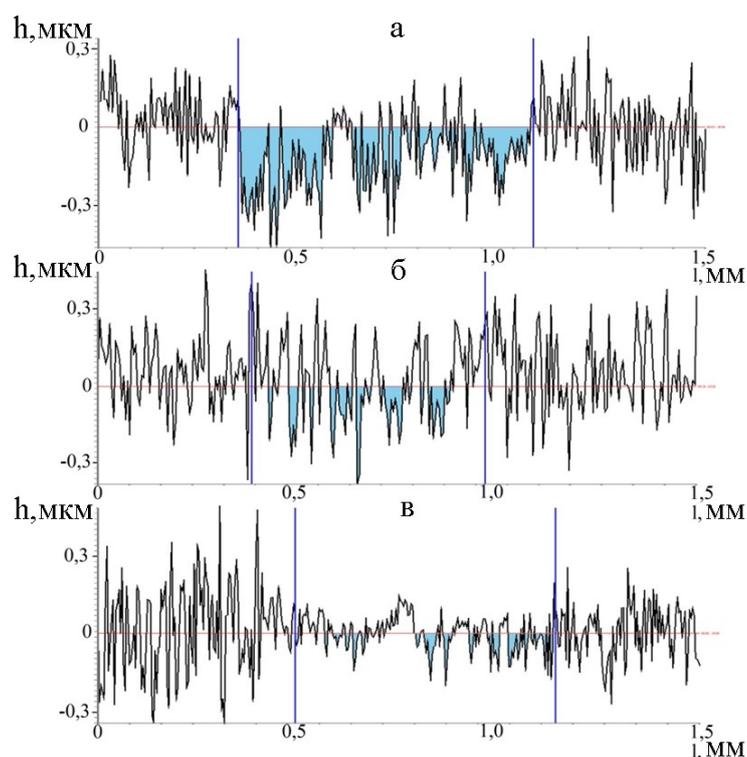


Рисунок 33 – Профилограммы дорожек трения после трибологических испытаний при 500 °С образцов покрытий (Ti,Al) N (а); (Ti,Al) N– 3,5 ат.% Cu (б); (Ti,Al)N –12 ат.% Ni (с)

Таблица 12 – Масса ушедшего материала с площади поверхности после гидроабразивной обработки

| Изменение массы, г/см <sup>2</sup> |             |             |          |
|------------------------------------|-------------|-------------|----------|
| ВК6 (без покрытия)                 | (Ti,Al)N-Cu | (Ti,Al)N-Ni | (Ti,Al)N |
| 0,0024                             | 0,0004      | 0,0003      | 0,0013   |

Это подтверждается и приведёнными профилями до (рисунок 34 а, в, д, ж) и после (рисунок 34 б, г, е, з) гидроабразивной обработки, свидетельствующими о значительно большей подверженности разрушению твердого сплава без покрытия и с покрытием (Ti,Al)N в сравнении с наноструктурными покрытиями (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni.

Основываясь на том, что внедряемые в материал абразивные частицы образуют в поверхностном слое повреждения, идентичные тем, какие возникают при внедрении индентора при скрайбировании [157, 158], для определения устойчивости покрытий к абразивному изнашиванию, использовался метод измерительного царапания, который может быть

интерпретирован как моделирование движения твердой абразивной частицы по поверхности покрытия с возрастающей нагрузкой. В зависимости от размера частиц, их формы, прикладываемой нагрузки и свойств материала, в частности параметров  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , возможны различные механизмы абразивного изнашивания [159] – разрушение по механизму пластического выдавливания материала из царапины или хрупкое разрушение, о которых позволят судить результаты скрайбирования.

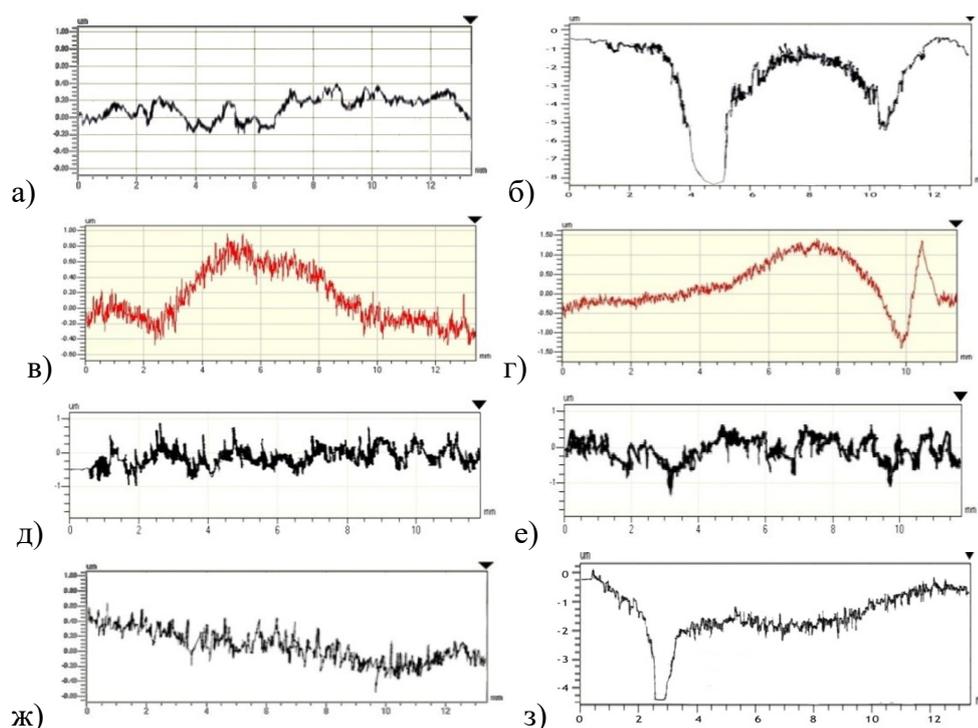


Рисунок 34 – Профилотграммы исследуемых образцов ВК6 (а, б), (Ti,Al)N-Cu (в, г), (Ti,Al)N-Ni (д, е), (Ti,Al)-N (ж, з) до (а, в, д, ж) и после (б, г, е, з) гидроабразивной обработки.

Испытания проводились при помощи скретч-тестера Revetest (CSM Instruments, Швейцария), описанной выше. Одновременно эта методика была использована для определения адгезионной прочности покрытий с подложками. О характере разрушения покрытия во время измерительного царапания судили по изменению амплитуды акустической эмиссии, зависимостям силы и коэффициента трения от прикладываемой нагрузки. В процессе испытаний проводились микроскопические наблюдения характера разрушения материала покрытия вдоль царапины.

На рисунках 35 и 37 приведены характерные для полученных покрытий (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni результаты измерения  $FF$ ,  $\mu$ ,  $AE$ . Смена прерывистого контакта при скольжении индентора по поверхности обоих образцов покрытий на непрерывный происходит

соответственно при  $L_{c1} \sim 7-9$  Н и 14Н, что приводит к резкому повышению уровня АЕ и сопровождается образованием первых трещин и началом отделения от краёв царапины микроскопических частей покрытия.

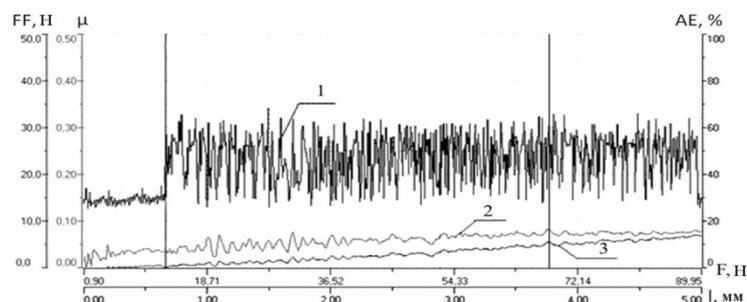


Рисунок 35 – Результаты измерительного царапания покрытия (Ti,Al)N-3,5 %(ат.)Cu: параметрические зависимости зависимостей АЕ(1),  $\mu$  (2), FF (3) от приложенной нагрузки (F) на индентор и длины царапины (l)

Это подтверждается оптическим изображением области разрушения покрытия (Ti,Al)N-Cu (рисунок 36 б-д) и покрытия (Ti,Al)N-Ni (рисунок 38 в-д). По мере нарастания нагрузки происходит их когезионное разрушение, проявляющееся в образовании множества диагональных трещин на дне царапины и во фрагментировании покрытия без отслаивания его от подложки. По мере постепенного истирания покрытий и увеличения нагрузки на индентор, коэффициент трения и сила трения равномерно возрастают (рисунок 35 и 37). При нагрузках  $L_{c3}$  около 52Н для покрытия (Ti,Al)N-Cu и 64,4 Н для покрытия (Ti,Al)N-Ni наблюдается изменение интенсивности их роста. Это связано с локальным вскрытием подложки и проникновением индентора в более мягкий материал подложки, что подтверждается появлением на дне царапины участков с металлическим блеском (рисунок 36 е, 37г).

При этом, отделения крупных фрагментов и отслоения покрытия не происходит. Это связано с отсутствием проникновения возникающих трещин до подложки. Полного истирания покрытия не наблюдается вплоть до достижения величины нагрузки около 90 Н.

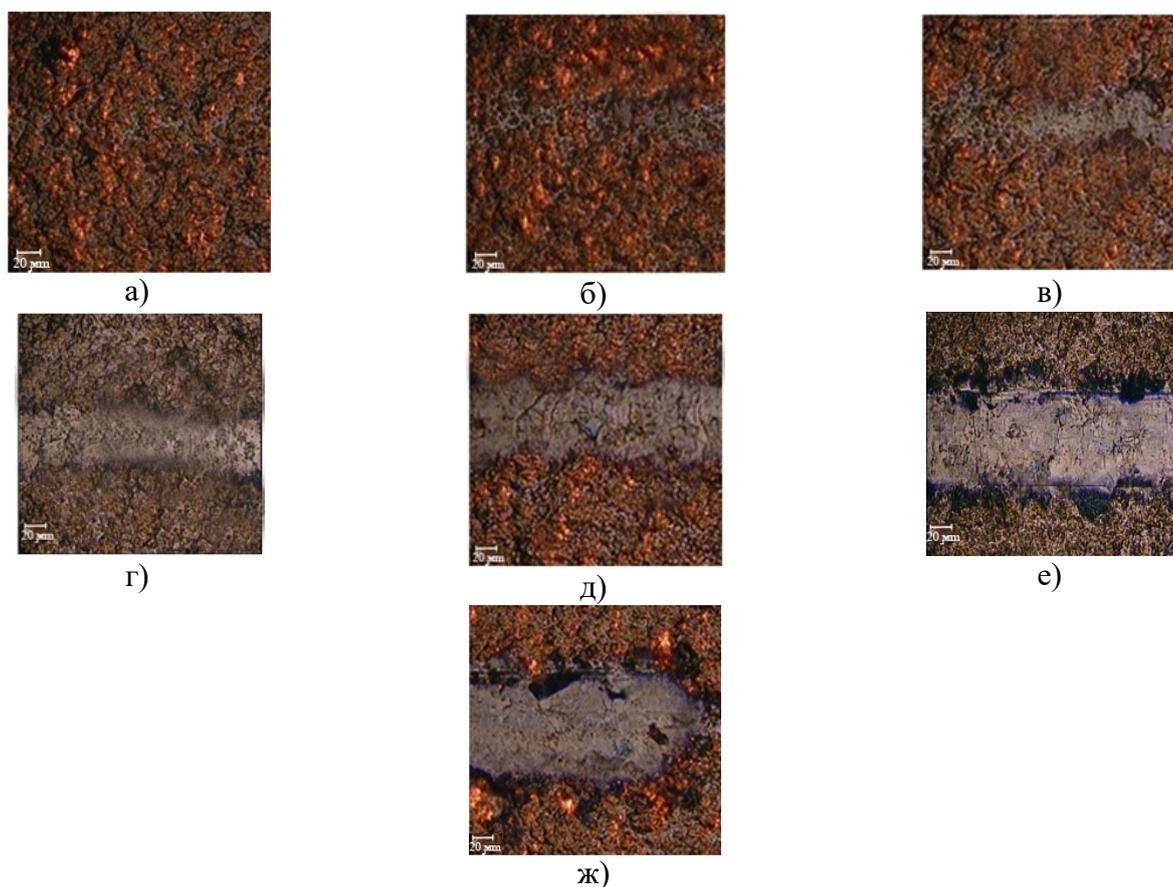


Рисунок 36 – Фотографии царапины на поверхности покрытия (Ti,Al)N-Cu с содержанием меди 3,5 ат.% при нагрузках на индентор: 0,9 Н (а); 7 Н (б); 9,3 Н (в); 19 Н (г); 29,7 Н (д); 52,2 Н (е); 60 Н (ж)

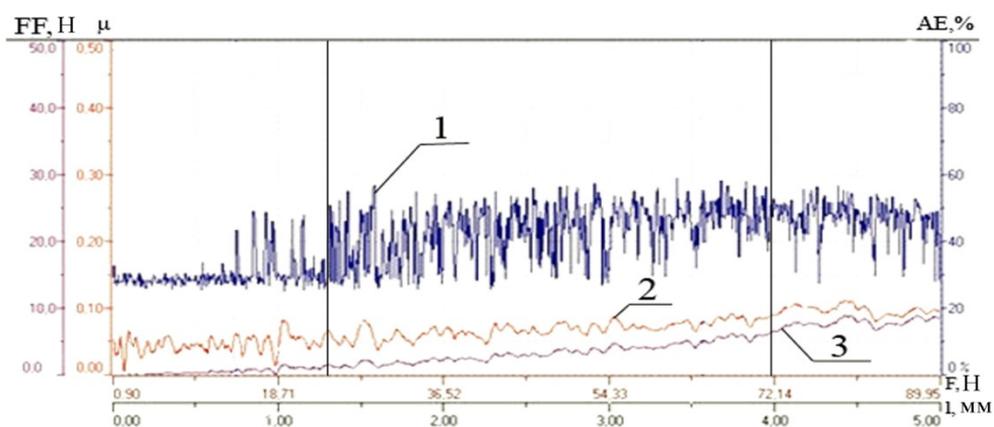


Рисунок 37 – Результаты измерительного царапания покрытия (Ti,Al)N- 12 % (ат.) Ni: параметрические зависимости зависимостей AE(1),  $\mu$  (2), FF (3) от приложенной нагрузки (F) на индентор и длины царапины (L)

Это объясняется наноразмерной структурой исследуемых покрытий, способствующей сдерживанию роста трещин разветвленной сетью границ зерен, а так же сохранением вязкости материала керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni (величина относительной работы пластического деформирования их при данной концентрации компонентов при наноиндентировании равна 70 и 65% соответственно). Эти же покрытия имеют высокое значение параметра  $H^3 \cdot E^{-2}$ , как отмечалось выше.

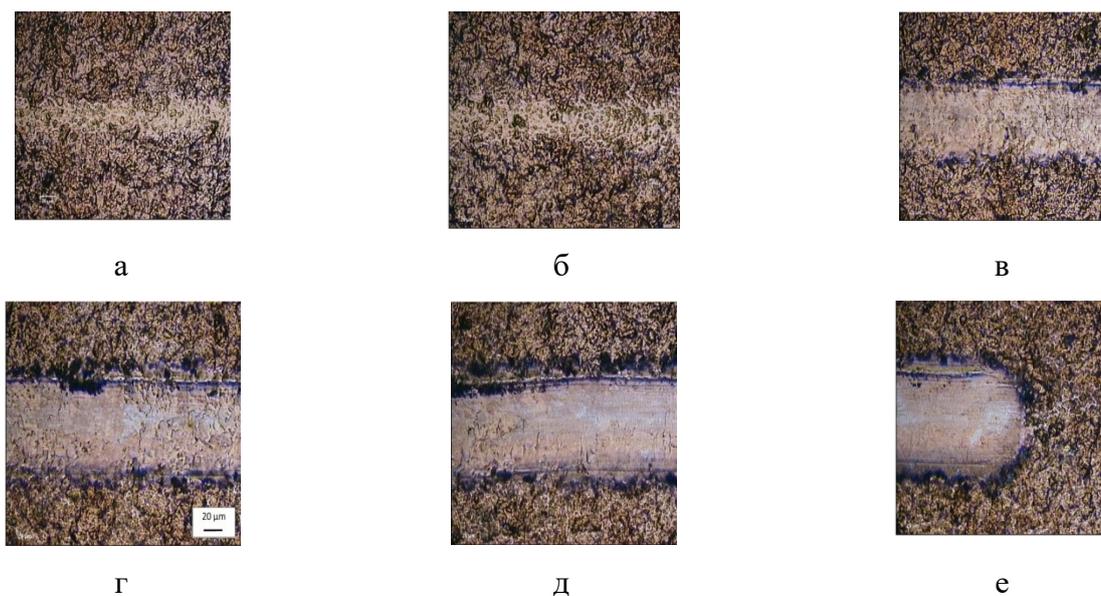


Рисунок 38 – Фотографии царапины на поверхности покрытия (Ti,Al)N -12 %(ат.)Ni при нагрузках на индентор: а) 8,4 Н ; б) 14,2 Н ; в) 48,2 Н; г) 64,4 Н; д) 72,3Н; е) 90,0 Н

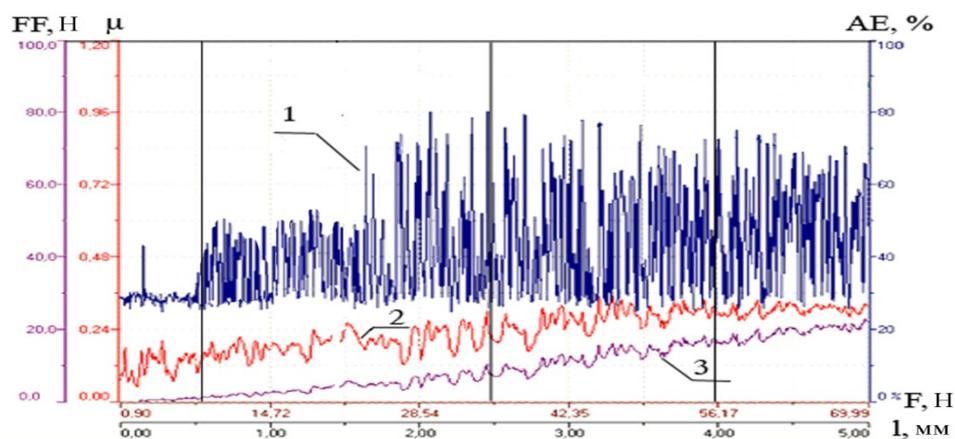


Рисунок 39 – Результаты измерительного царапания покрытия (Ti,Al)N: параметрические зависимости зависимостей AE(1),  $\mu$  (2), FF (3) от приложенной нагрузки (F) на индентор и длины царапины (l)

Характер разрушения покрытия TiAlN существенно отличается от описанных выше. Оно сопровождалось появлением трещин при нагрузках  $\approx 22$  Н с последующим отделением от покрытия крупных фрагментов, вскрытием подложки при  $L_{C2} \approx 35$  Н и полным его истиранием при  $L_{C3} \approx 56$ Н (рисунок 39, 40) [160].

Такое различие результатов по стойкости к трещинообразованию и разрушению при царапании керамикометаллических покрытий и покрытия TiAlN коррелирует с данными по величинам параметров  $H/E$  и  $H^3/E^2$ , характерных для них (таблица 11).

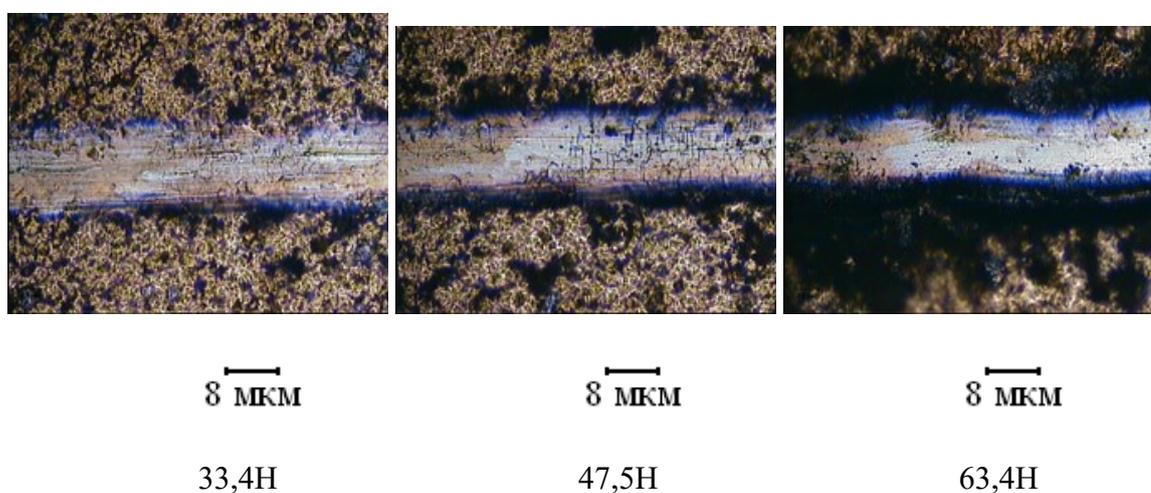


Рисунок 40 – Фотографии царапины на поверхности покрытия (Ti,Al)N при разных нагрузках на индентор

Помимо высокого сопротивления абразивному изнашиванию результаты измерительного царапания свидетельствуют о высокой адгезионной прочности керамикометаллических покрытий [161, 162], которая, достигает значений 52-64 Н и до  $\sim 90$  Н для частичного и полного истирания покрытий соответственно. Эти результаты существенно превосходят адгезионную прочность для большого числа керамических PVD покрытий. При этом следует отметить их когезионный характер разрушения [163].

Высокой адгезионной прочностью керамикометаллических покрытий покрытий (Ti,Al)N-Si и (Ti,Al)N-Ni способствует также наличие переходной зоны между покрытием и подложкой, определяемой градиентом концентраций элементов покрытия в подложку и из субстрата в покрытие. О её наличии свидетельствуют результаты исследований распределения элементов

на границе раздела «покрытие-подложка», проведённых с использованием ОЖЕ спектроскопии и представленных на рисунке 41.

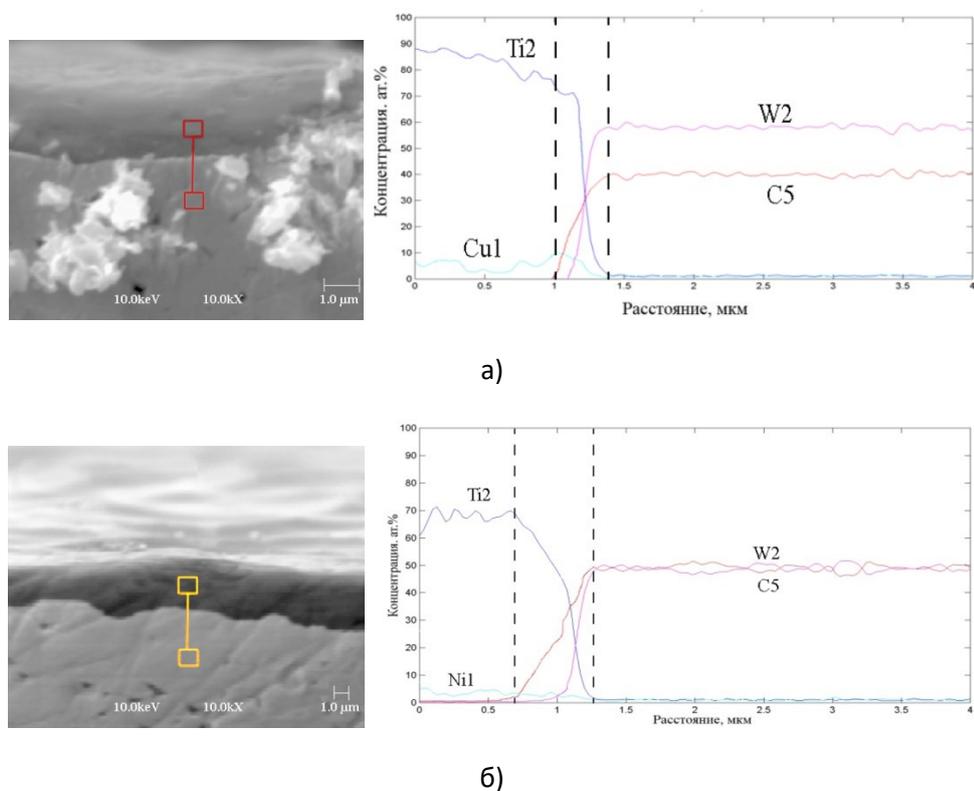


Рисунок 41 – Распределение элементов по толщине покрытия  $(\text{Ti,Al})\text{N}-7 \text{ ат.}\% \text{Cu}$  и  $(\text{Ti,Al})\text{N}-8 \text{ ат.}\% \text{Ni}$  (б) и подложки ВК6

#### 4.3 Стойкость наноструктурных покрытий $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Cu}$ и $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Ni}$ к ударным многоцикловым нагрузкам

С учётом сохранения высокой вязкости керамикометаллических покрытий при наличии у них сверхтвёрдости можно предположить высокую стойкость разработанных покрытий к ударным многоцикловым нагрузкам, что открывает возможность их использования на режущем инструменте, применяемом на операциях как непрерывного, так и прерывистого резания. Для оценки такой возможности были проведены исследования по влиянию многоциклового ударного воздействия на образцы твёрдого сплава ВК6 с покрытиями. Результаты морфологических исследований после проведённых испытаний приведены на рисунке 42. Для покрытий  $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Cu}$  и  $(\text{Ti,Al})\text{N}-\text{Ni}$  они однотипны. На поверхности образца покрытия  $\text{TiAlN}$

после  $10^4$  циклов нагружений наблюдается множественное очаговое хрупкое разрушение (рисунок 42 а, б). Керамикометаллические покрытия проявляют гораздо большую усталостную прочность и не разрушаются с такой интенсивностью после многоциклового ударного нагружения. При исследовании методом СЭМ этих покрытий в месте пятна воздействия вплоть до числа циклов нагружения  $10^5$  (рисунок 42 д) не было обнаружено трещин. Их поверхность выглядит ровной (рисунок 42 в, г) без очагов питтинга, как это было в случае TiAlN.

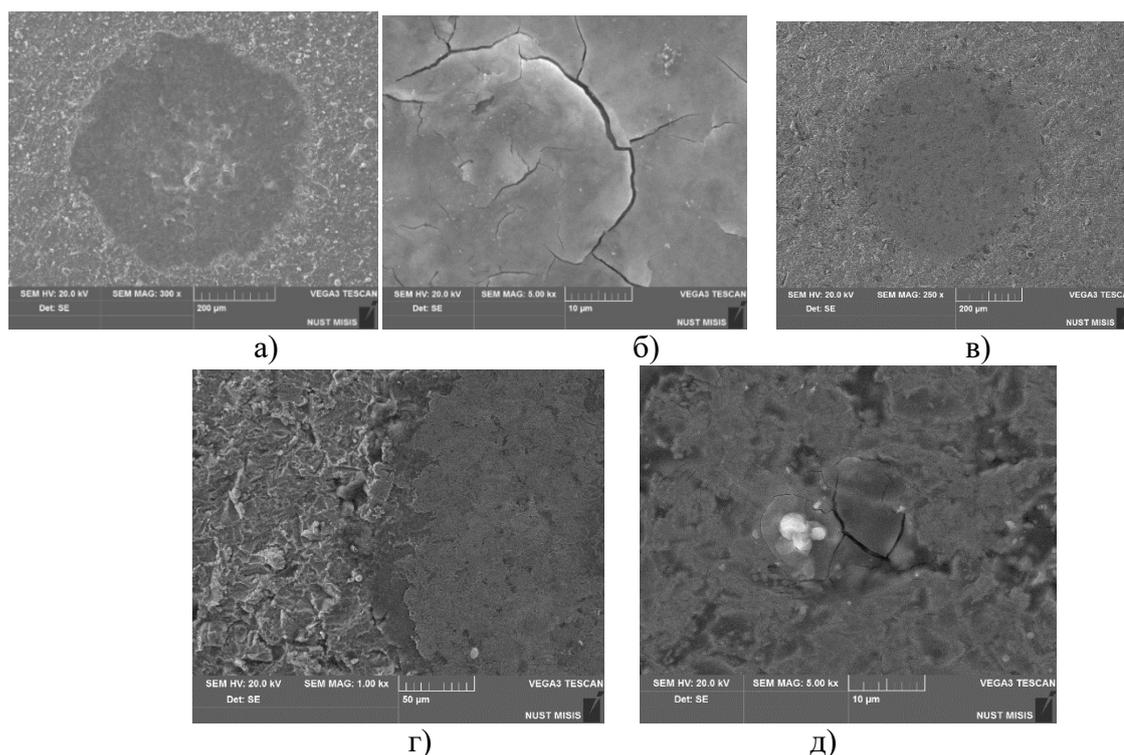


Рисунок 42 – Пятна разрушения покрытий а,б) TiAlN, в) (Ti,Al)N-Cu после  $10^4$  циклов нагружений и (Ti,Al)N-Cu после  $10^5$  (г) и  $5 \cdot 10^5$  (д) циклов нагружений

При этом наблюдается выглаживание ячеистой структуры покрытия в зоне ударного воздействия, что говорит о пластичности покрытия и высокой его сопротивляемости к зарождению и распространению трещин.

#### 4.4 Термическая стабильность структуры и состава керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, их жаростойкость

Одним из важнейших свойств упрочняющих покрытий на режущем инструменте с учётом развития в зоне резания в зависимости от режимов обработки температур до  $800^\circ\text{C}$  и

выше [164] является термическая стабильность их структуры и состава, которые и определяют их функциональные свойства. Особенно это важно для наноструктурных покрытий, характеризующихся избыточной внутренней энергией. В силу их неравновесного состояния при нагреве, в силовых полях, при других видах воздействия в наноструктуре могут происходить процессы, приводящие к её деградации и изменению свойств материала [165].

Рентгенофазовый анализ и исследование покрытий после термической обработки в вакууме при температурах 600 - 800 °С методом РФЭС показали, что их состав остаётся неизменным и соответствует исходному. В составе покрытия присутствуют сложный нанокристаллический нитрид (Ti,Al)N и рентгеноаморфные медь и никель (рисунок 43). Результаты изучения субструктуры покрытий, подвергнутых термическому воздействию при температурах 600 - 800 °С (таблица 13), показывают, что их нагрев выше 700°С сопровождается значительным уменьшением микродеформаций, что говорит об уменьшении концентрационных неоднородностей и дефектности решетки нитридной фазы.

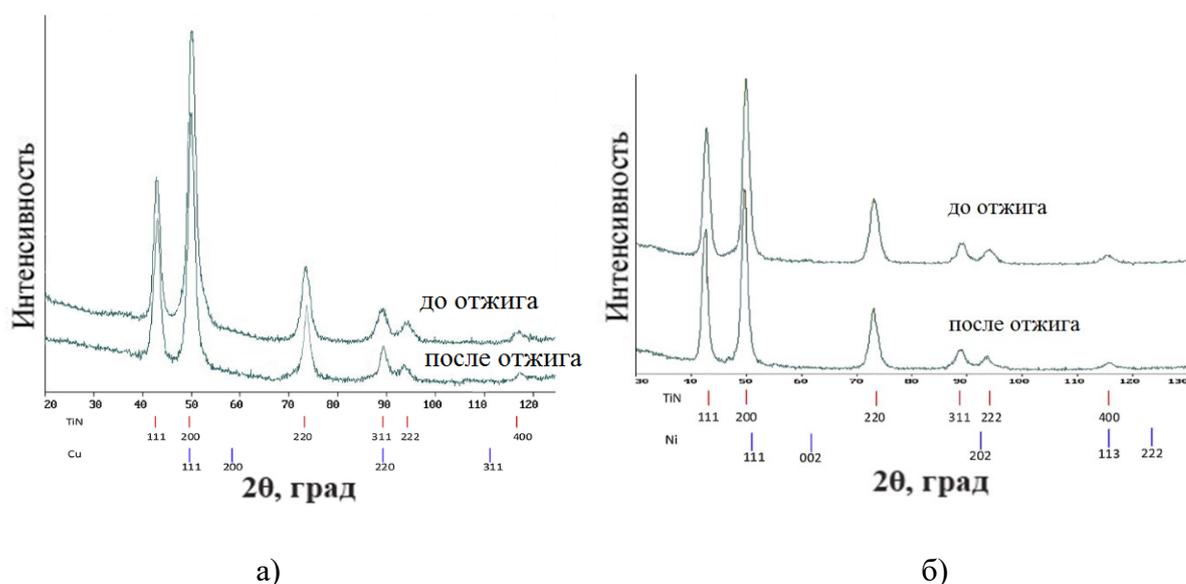


Рисунок 43 – Дифрактограммы покрытий (Ti,Al)N-Cu (а) и (Ti,Al)N-Ni (б) после отжига в вакууме при температуре 700 °С

Период решетки фазы (Ti,Al)N в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni практически не изменяется до 700 °С включительно. При этом существенных изменений не претерпевает размер зерна. Это отличает поведение при нагреве исследуемых покрытий от покрытий TiN и (Ti,Al)N, в которых при температурах отжига 700 °С наблюдается его заметный рост [166].

Такое различие может быть связано с блокирующим влиянием меди и никеля, располагающихся по границам зерен (Ti,Al)N, на процессы их коагуляции и рекристаллизационного роста [128].

При температуре отжига исследованных покрытий 800 °С наблюдается некоторое увеличение размера зёрен нитридной фазы, что свидетельствует об активации процессов, приводящих к их росту.

Отсутствие заметных изменений в структуре и составе покрытий при температурах отжига 600, 700 °С является причиной сохранения ими высоких значений твёрдости, изменяющихся в пределах погрешности измерения (49 - 53 ГПа). После отжига при 800 °С значение твёрдости покрытия уменьшается до 30 – 33 ГПа [128].

Зависимости относительного прироста массы образцов от времени выдержки при заданных температурах отжига на воздухе, по которым судили о жаростойкости исследуемых покрытий [128], представлены на рисунке 44. До термической обработки по объему сформированного слоя была проведена оценка начальной массы покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, которая составила 0,013-0,011 грамм.

Таблица 13 – Изменение параметров субструктуры покрытий (Ti,Al)N-3 %(ат.)Cu и (Ti,Al)N-(8-10) %(ат.)Ni при высокотемпературном отжиге

| $t_{отж}, ^\circ\text{C}$ | $a, \text{Å}$   | ОКР, нм    | $\epsilon, \%$ |
|---------------------------|-----------------|------------|----------------|
| (Ti,Al)N-Cu               |                 |            |                |
| Исходное покрытие         | 4.2358± 0.0007  | 14.5 ± 0.2 | 0.69 ± 0.01    |
| 600                       | 4.2354 ± 0.0005 | 14.9 ± 0.4 | 0.70 ± 0.01    |
| 700                       | 4.2359 ± 0.0030 | 15.1 ± 0.6 | 0.66 ± 0.4     |
| 800                       | 4.2420 ± 0.0005 | 21.5 ± 0.6 | 0.48 ± 0.01    |
| (Ti,Al)N-Ni               |                 |            |                |
| Исходное покрытие         | 4,2388±0,0007   | 11,5±0,2   | 0,22±0,01      |
| 600                       | 4,2392±0,0005   | 11,9±0,4   | 0,17±0,01      |
| 700                       | 4,2380±0,0003   | 12,1±0,6   | 0,15±0,04      |
| 800                       | 4,2420±0,0005   | 19,5±0,6   | 0,08±0,01      |

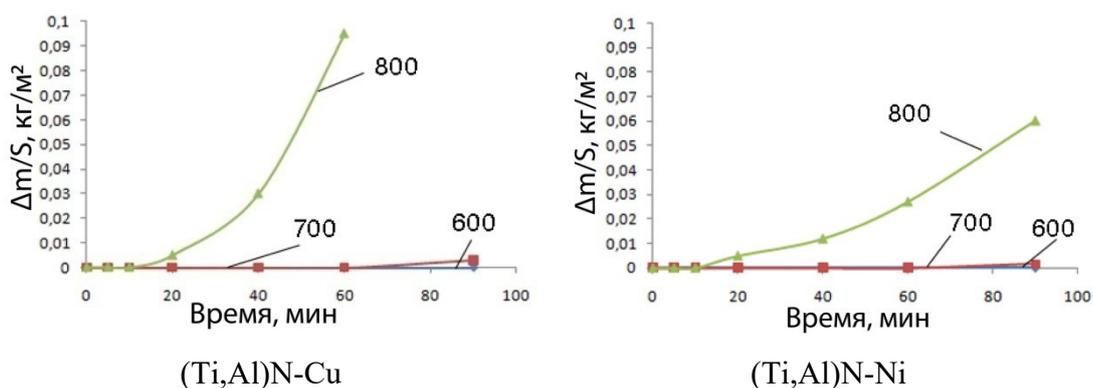


Рисунок 44 – Зависимость изменения массы образцов с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni при нагреве на воздухе в диапазоне температур 600 – 800 °C

Как видно из рисунка 44, вплоть до 700°C образцы с керамикометаллическими покрытиями окисляются на воздухе с приростом массы менее 0,01 г/м<sup>2</sup> за 1,5 часа.

В ходе окислительного отжига образцов по данным рентгенофазового анализа происходит окисление, как сложного нитрида титана, так меди и никеля, содержащихся в покрытии с образованием оксидов TiO, TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, CuO, и NiO. На дифрактограммах окисленных образцов выявлено так же наличие слабых пиков рентгеновской дифракции соответствующих фазам типа шпинели Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O, Cu<sub>3</sub>TiO<sub>4</sub> и NiTiO<sub>3</sub>. Их содержание мало, относительно оксидных фаз меди и титана [82].

Содержание оксидов титана и меди высшей валентности с ростом температуры увеличивается.

После окисления при температурах вплоть до 800 °C включительно в покрытии (Ti,Al)N-Ni присутствует азот (табл. 13 (б)), что свидетельствует о неполном окислении фазы (Ti,Al)N. Покрытие же (Ti,Al)N-Cu при этой температуре окисляется полностью, таблица 14 (а).

С помощью ВОЭСТР были получены профили распределения элементов по глубине для образцов с покрытиями, окисленных при исследуемых температурах (рисунок 45). Из представленных результатов видно, что глубина полностью окисленного слоя в покрытии (Ti,Al)N-Ni составила 0,2; 0,8; 1,7 мкм для 600, 700 и 800 °C, а в покрытии (Ti,Al)N-Cu 0,5 и 1,4 мкм для 600 и 700 °C.

По расположению пиков максимальных концентраций кислорода, азота и титана можно видеть, что азот и титан диффундируют к поверхности покрытия, а кислород внутрь. Известно, что TiO<sub>2</sub> растёт либо на внешней стороне окисляемого слоя TiN за счёт диффузии ионов Ti<sup>+4</sup> по

междоузлиям, либо внутри за счёт диффузии ионов  $O^{2-}$  через вакансии (в подрешётке азота) [167]. Можно предположить, что в нашем случае слой  $TiO_2$  образуется с поверхности.

Таблица 14 – Химический состав покрытия  $(Ti,Al)N-Cu$  (а) и  $(Ti,Al)N-Ni$  (б) после окислительного отжига при соответствующих температурах

| Температура окисления, °С | Химический состав образца (а), % |      |     |      |     |
|---------------------------|----------------------------------|------|-----|------|-----|
|                           | N                                | O    | Al  | Ti   | Cu  |
| 600                       | 27.4                             | 35.1 | 2.1 | 34.1 | 1.4 |
| 700                       | 4.3                              | 61.5 | 1.6 | 31.6 | 1.1 |
| 800                       | 0.0                              | 65.6 | 1.7 | 30.8 | 1.8 |

| Температура окисления, °С | Химический состав образца (б), % |      |     |      |     |
|---------------------------|----------------------------------|------|-----|------|-----|
|                           | N                                | O    | Al  | Ti   | Ni  |
| 600                       | 39,2                             | 4,2  | 0,6 | 47,2 | 8,8 |
| 700                       | 35,0                             | 9,4  | 0,4 | 46,6 | 8,6 |
| 800                       | 25,2                             | 27,9 | 0,4 | 37,7 | 8,8 |

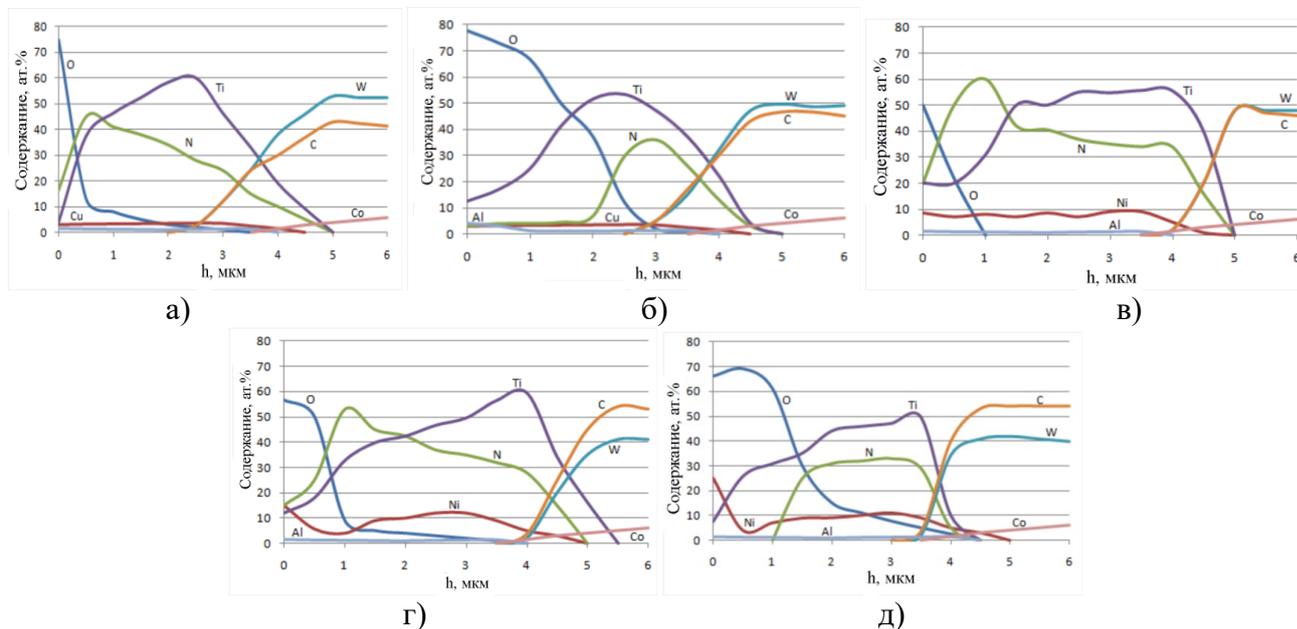


Рисунок 45 – Профили распределения элементов по глубине полученные методом ВОЭСТР после отжига: а)  $(Ti,Al)N-Cu$  – 600 °С; б)  $(Ti,Al)N-Cu$  – 700 °С; в)  $(Ti,Al)N-Ni$  – 600 °С; г)  $(Ti,Al)N-Ni$  – 700 °С; д)  $(Ti,Al)N-Ni$  – 800 °С;

Отсутствие полного окисления нитридной фазы и твердосплавной основы для образцов с покрытием (Ti,Al)N-Ni при 800 °С связано, по-видимому, с защитными функциями образующегося при окислении барьерного слоя с участием оксида никеля и фазы NiTiO<sub>3</sub> [168].

#### **4.5 Электрохимическое поведение наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni**

Поскольку использование режущего инструмента, в том числе с упрочняющими покрытиями, предполагает в ряде случаев использование смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с разным рН (от 2,5 до 10) [169], нами для определения возможных областей практического применения исследованных покрытий, были проведены исследования электрохимического поведения наноструктурных керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni в широком диапазоне рН для подбора СОЖ с такой окислительной способностью, при которой данные покрытия будут находиться в пассивном состоянии.

На рисунке 46 представлены потенциодинамические кривые, снятые в растворе I, на образцах сплава ТТ10К8б с покрытиями (Ti,Al)N, (Ti,Al)N-Ni, (Ti,Al)N-Cu и образцах ТТ10К8б без покрытия. Как видно, анодная кривая образца сплава без покрытия характеризуется появлением активационного пика в области перехода из активного в пассивное состояние, что свидетельствует об отсутствии склонности сплава к самопассивации в данной среде. При этом зона устойчивой пассивности сосредоточена в достаточно узкой (по сравнению с образцами с покрытиями) области потенциалов (900...1200 мВ), после чего анодная поляризация сопровождается существенным увеличением плотности анодного тока, что может быть связано с явлением перепассивации или локальным растворением какого-либо из элементов, входящих в состав сплава.

Электрохимические параметры и характер изменения потенциала образца с покрытием (Ti,Al)N принципиально отличаются от таковых для сплава ТТ10К8б. Стационарный потенциал покрытия составляет 740 мВ, что более чем на 200 мВ положительнее стационарного потенциала сплава ТТ10К8б. Это косвенно свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости сплава с покрытиями, чем без них. Кроме того, отсутствие активационного пика в процессе анодной поляризации и последующее значительное смещение потенциала в положительную сторону при мало меняющихся относительно низких значениях плотностях

токов (при 1500 мВ около 0,1 мкА/см<sup>2</sup>) свидетельствует о способности покрытия к самопроизвольной пассивации, обеспечивающей высокую устойчивость к общей коррозии.

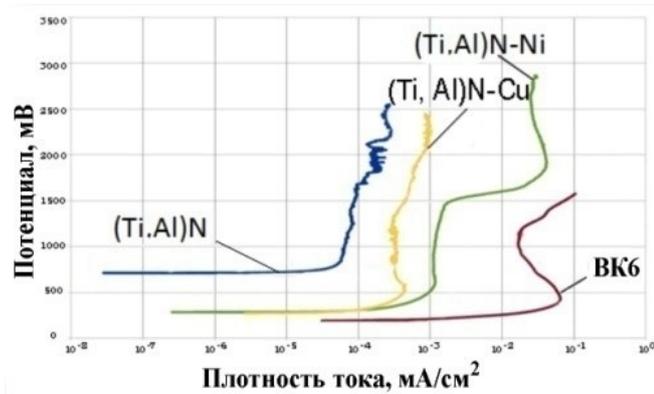


Рисунок 46 – Потенциал динамические кривые в кислой среде раствора I

Обращает на себя внимание небольшие флуктуации тока пассивного состояния в области значений потенциалов поляризации от 1000 до 2500 мВ, что может быть связано с активирующим действием хлорид-ионов, вызывающих питтинговые пробои. Однако, очевидно, что в данном случае речь не идет о реализации режима питтинговой коррозии, для которой при достижении потенциала питтингообразования характерно устойчивое увеличение скорости анодного растворения. Зарождение питтинга сопровождается его последующей репассивацией, что свидетельствует о высокой устойчивости покрытий к локальному коррозионному разрушению даже в условиях достижения достаточно высоких значений потенциалов анодной поляризации. При этом следует отметить, что питтинги на поверхности этих покрытий не обнаруживаются визуально (рисунок 47 а, б). Это дает основание полагать, что стадия зарождения питтинга, минуя стадию устойчивого роста питтинга (активационный режим), сразу переходит в стадию репассивации, что ограничивает питтинги до размеров, трудно различимых на фоне специфической морфологии покрытий. Следует отметить, что титан и титановые сплавы, на поверхности которых в окислительных средах формируется пассивная пленка TiO<sub>2</sub>, вообще не склонны к питтинговой коррозии. И тот факт, что эти покрытия, на поверхности которых также существует оксид TiO<sub>2</sub>, проявляют все же некоторую склонность к зарождению питтинга (хотя и сопровождающемуся мгновенной репассивацией), связан именно с особенностями структурного состояния самого покрытия. В частности, с высоким уровнем остаточных напряжений [82, 170, 171].

Как видно из поляризационных диаграмм металлокерамических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni (рисунок 46), влияние металлических компонентов системы приводит к заметному разблагораживанию стационарных потенциалов обеих композиций. При этом на анодных поляризационных кривых при потенциале около 500 мВ для обеих систем обнаруживаются едва заметные активационные пики, которые могут интерпретироваться как признак пониженной склонности этих покрытий к самопассивации или низкой скоростью формирования пассивирующего слоя на поверхности этих композиций. Последнее подтверждается при снятии стационарных поляризационных диаграмм, на которых активационные пики в этой области потенциалов отсутствуют.

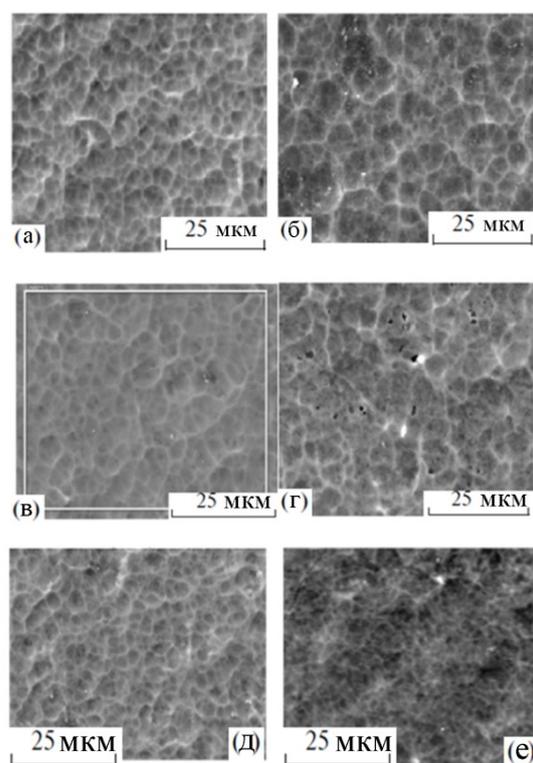


Рисунок 47 – Морфология покрытий (Ti,Al)N (а, б), (Ti,Al)N-Cu (в, г), (Ti,Al)N-Ni (д, е) до (а, в, д) и после (б, г, е) электрохимических исследований в растворе I

В отличие от (Ti,Al)N, несмотря на проявление эффекта репассивации питтинга, на поверхности образцов с покрытием (Ti,Al)N-Cu, извлеченных из раствора при достижении потенциала 2500 мВ, уже обнаруживаются питтинги микрометрического размера (рисунок 47 в, г). В то же время покрытие (Ti,Al)N-Ni, как по виду анодной поляризационной кривой, так и микрофотографиям образцов, извлеченных из раствора при достижении потенциала 2500 мВ

(рисунок 47 д, е), не проявляет никаких признаков зарождения питтингов вплоть до потенциала 2700 мВ. Вместе с тем, это покрытие обладает более узкой областью устойчивой пассивности (500-1500 мВ), отличается более высокими значениями плотности тока пассивного состояния и вторичной активацией (при достижении потенциала 1500 мВ). А вторичная пассивность характеризуется значениями плотностей токов, более чем на два порядка превышающими плотности токов пассивного состояния керамического и керамикометаллического покрытия (Ti,Al)N-Cu. Наличие вторичного активно-пассивного перехода может быть связано с тем, что при потенциалах, превышающих 1500 мВ, большая часть титана, на основе которого формируется пассивирующий слой на покрытии (Ti,Al)N-Ni, переходит из 2-х валентного в 4-х валентное состояние (TiO<sub>2</sub>) [172, 173]. Это предположение согласуется с результатами элементного анализа, представленными в таблице 15. Как видно, содержание кислорода в покрытии составляет ~ 10 ат. %, что с учетом содержания азота и количеств титана и никеля в системе (Ti,Al)N-Ni отвечает оксиду TiO<sub>2</sub>.

Составы покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N после электрохимических испытаний (таблица 15) так же дают основание полагать, что на их поверхности образуется пленка TiO<sub>2</sub>.

Таблица 15 – Результаты элементного анализа покрытий до и после электрохимических испытаний в растворе I

| Покрытие    | Элементный состав, ат.% |      |     |     |     |                              |      |     |     |     |     |
|-------------|-------------------------|------|-----|-----|-----|------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
|             | исходное состояние      |      |     |     |     | после извлечения из раствора |      |     |     |     |     |
|             | Ti                      | N    | Al  | Ni  | Cu  | Ti                           | N    | Al  | Ni  | Cu  | O   |
| (Ti,Al)N    | 52,7                    | 46,3 | 1,0 | -   | -   | 49,4                         | 42,0 | 0,9 | -   | -   | 7,7 |
| (Ti,Al)N-Ni | 51,6                    | 39,3 | 0,6 | 8,5 | -   | 49,5                         | 31,6 | 0,6 | 9,0 | -   | 9,3 |
| (Ti,Al)N-Cu | 51,4                    | 44,8 | 1,1 | -   | 2,7 | 50,7                         | 41,0 | 0,9 | -   | 1,5 | 5,9 |

Подтверждением этого являются результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии покрытий (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N. После 15 минутного травления образцов энергии связи Ti2p равны 454,6 эВ и 461,1 эВ, что отвечает нитриду титана, и 458,8 эВ и 464,7 эВ, что соответствует TiO<sub>2</sub>.

Поскольку в области устойчивой пассивности (до 1500 мВ) величина тока анодного растворения композиций (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni составляет  $\sim 1$  мкА/см<sup>2</sup>, имеются основания считать, что эти покрытия обладают достаточно высокой электрохимической устойчивостью в указанной области потенциалов.

На рисунке 48 представлены анодные поляризационные кривые сплава ТТ10К8Б без покрытия и с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, снятые в растворе II.

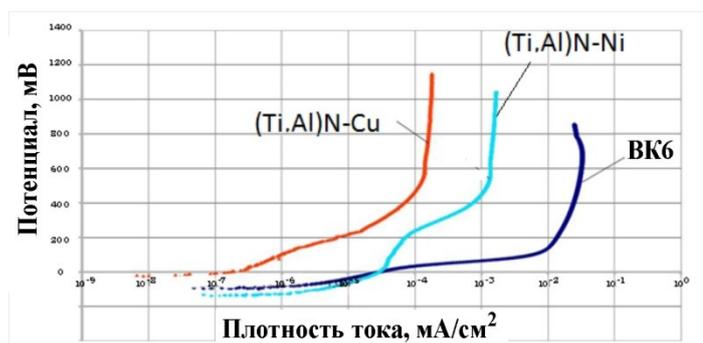


Рисунок 48 – Потенциал динамические кривые в щелочной среде раствора II

Стационарные потенциалы образцов находятся в области небольших отрицательных значений и отличаются незначительно. Однако характер изменения анодного тока в процессе поляризации указывает на принципиальные различия в их анодном поведении. Отсутствие активационного пика на анодных кривых композиций (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni (рисунок 48), а также низкие значения плотностей токов ( $1,5-2,0$  мкА/см<sup>2</sup> соответственно) в области потенциалов 600-1200 мВ, указывают на способность этих систем самопроизвольно пассивироваться.

В то же время переход сплава ТТ10К8Б в формально «пассивное» состояние сопровождается широким (в интервале 200 - 800 мВ), хотя и неявно выраженным, активационным пиком с вершиной при 700 мВ. При этом наблюдаемое устойчивое значение плотности анодного тока (начиная с 800 мВ), составляющее около  $30$  мкА/см<sup>2</sup>, указывает на высокую скорость анодного растворения, не характерную для классического пассивного состояния, и может указывать на проявление в области указанных потенциалов солевой пассивности. С учетом отмеченного выше можно утверждать, что, находясь в стационарном состоянии в растворе II, сплав ТТ10К8Б будет подвергаться электрохимической коррозии по механизму активного растворения [128].

Таким образом, полученные результаты указывают на высокую эффективность применения покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni для защиты от коррозии твердосплавной основы при воздействии как кислотной, так щелочной сред.

#### 4.6 Эксплуатационные (Режущие) свойства твердосплавных СМП с наноструктурными керамикометаллическими покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

На основе литературных данных [174, 175], о возможном применении твердосплавных пластин с нанесенными на них керамикометаллическими покрытиями, проведены сравнительные испытания твердосплавных пластин без покрытий и с покрытиями при фрезеровании стали ЭП302Ш с плавным выходом режущих кромок инструмента из обрабатываемого материала. В связи с тем, что данные покрытия обладают высокой вязкостью, было предположено, что они могут продемонстрировать высокие значения стойкости в условиях ударных нагрузок при обработке стали.

При фрезеровании стали ЭП302Ш с плавным выходом происходил износ пластин по задней поверхности с отсутствием сколов [176]. На рисунке 49 приведен график зависимости износа инструмента от времени работы. За критерий затупления был принят износ по задней поверхности  $h_3 = 1$  мм.

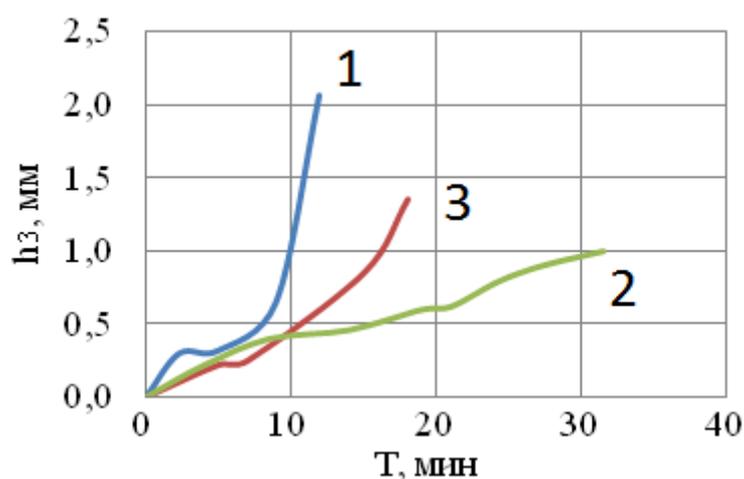


Рисунок 49 – Зависимость износа инструмента от времени работы при фрезеровании стали ЭП302-Ш с плавным выходом (1 – твердый сплав без покрытия, 2– (Ti,Al)N-Cu, 3 – (Ti,Al)N-Ni)

Сравнительные испытания твердосплавных пластин без покрытий и с покрытиями проводились при точении сталей 09Г2С и 35ХГСА. Наблюдения за характером износа показали, что преобладающим является износ по задней поверхности. За критерий затупления был принят износ по задней поверхности  $h_3 = 0,5$  мм.

На рисунке 50 (а, б) приведены зависимости износа резцов от времени работы при точении сталей 09Г2С и 35ХГСА.

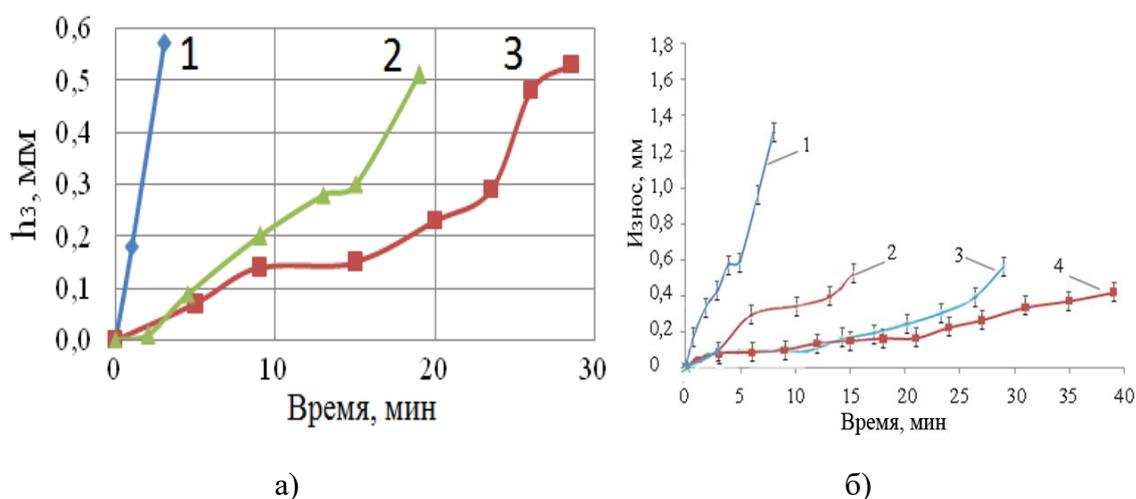


Рисунок 50 – Зависимость износа резцов от времени работы при точении стали 09Г2С (а – где, 1 – твердый сплав без покрытия, 2 – с покрытием (Ti,Al)N-Cu, 3 – с покрытием (Ti,Al)N-Ni) и 35ХГСА (б – где, 1 – твердый сплав без покрытия, 2 – с покрытием (Ti,Al)N, 3 – с покрытием (Ti,Al)N-Cu, 4 – с покрытием (Ti,Al)N-Ni)

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой стойкости режущего инструмента с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni. При токарной обработке стойкость возросла в 3,1 и 1,7 раза. При фрезерной обработке рост составлял 7,6 и 10,8 раза для стали 09Г2С и 2,8 и 3,8 раза для стали 35ХГСА соответственно по сравнению с твердым сплавом.

В процессе фрезерования, как и при токарной обработке твердосплавные пластины с покрытиями модифицированные медью и никелем показали себя лучше, чем твердосплавные пластины без покрытия и с покрытием (Ti,Al)N, что в первую очередь связано с их более высокими физико-механическими и трибологическими свойствами. Факт того, что покрытия с большим индексом сопротивления пластической деформации должны обладать меньшим износом [177] в работе не просматривается, что можно объяснить следующим образом.

Исследуемые покрытия характеризуются помимо высокой твердости (более 45 ГПа), высокой вязкостью, которая может быть оценена по относительной работе пластической деформации. Для образцов с модифицированными покрытиями медью и никелем она на 10-15 % выше для покрытия (Ti,Al)N и твердого сплава без покрытия, что объясняется образовавшейся в процессе осаждения покрытий наноструктурой путем блокирования роста зерен нитрида титана мягкими пластичными металлами меди и никеля.

Для оценки влияния износостойких покрытий на силы резания были проведены испытания при точении стали 09Г2С при скорости резания 120м/мин, подаче  $S_0 = 0,1$  мм/об, глубине резания  $t = 3$  мм.

Силы трения замеренные в ходе точения распределены на три вида:  $F_x$  (усилие подачи),  $F_y$  (тангенсальная сила, касательная сила),  $F_z$  (осевая сила). Влияние покрытий на силы резания при точении стали 09Г2С приведены на рисунке 51 и в таблице 16.

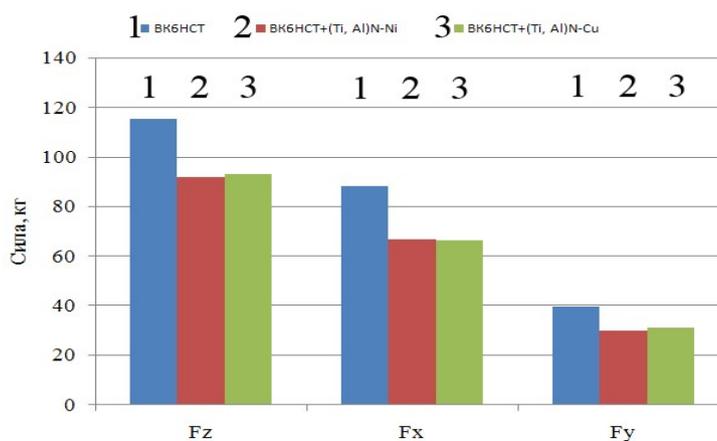


Рисунок 51 – Влияние покрытий на силы резания при точении стали 09Г2С

Вид разрушения инструмента может быть определен соотношением нормальных ( $F_z$ ) и касательных ( $F_x$ ) напряжений, в данном случае весь ряд используемых режущих инструментов с покрытиями и без них разрушался путем среза после предварительной пластической деформации. Как Можно видеть из таблицы 16 прочность покрытий не много выше, что по всей видимости связано с их более высокой микротвердостью ~ 50 ГПа против 22-24 ГПа твердого сплава.

Таблица 16 – Эффект уменьшения сил резания на пластинах с нанесенными покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni можно объяснить тем, что покрытия обладают меньшими коэффициентами трения, чем твердый сплав без покрытия.

| Режущий инструмент | Силы резания, кг |       |       | Отношение Fz/Fx |
|--------------------|------------------|-------|-------|-----------------|
|                    | Fz               | Fx    | Fy    |                 |
| ВК6НСТ             | 115,55           | 88,59 | 39,65 | 1,30            |
| ВК6НСТ+(Ti,Al)N-Ni | 92,00            | 66,95 | 29,88 | 1,37            |
| ВК6НСТ+(Ti,Al)N-Cu | 93,33            | 66,38 | 31,23 | 1,41            |

Из графиков видно, что силы резания при использовании твердосплавных пластин с покрытиями (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu снижаются на 20-25 и на 55-60 % соответственно.

Снимки режущей кромки при достижении критерия затупления в 1 и 0,5 мм (фрезерная и токарная обработки соответственно) представлены на рисунке 52.

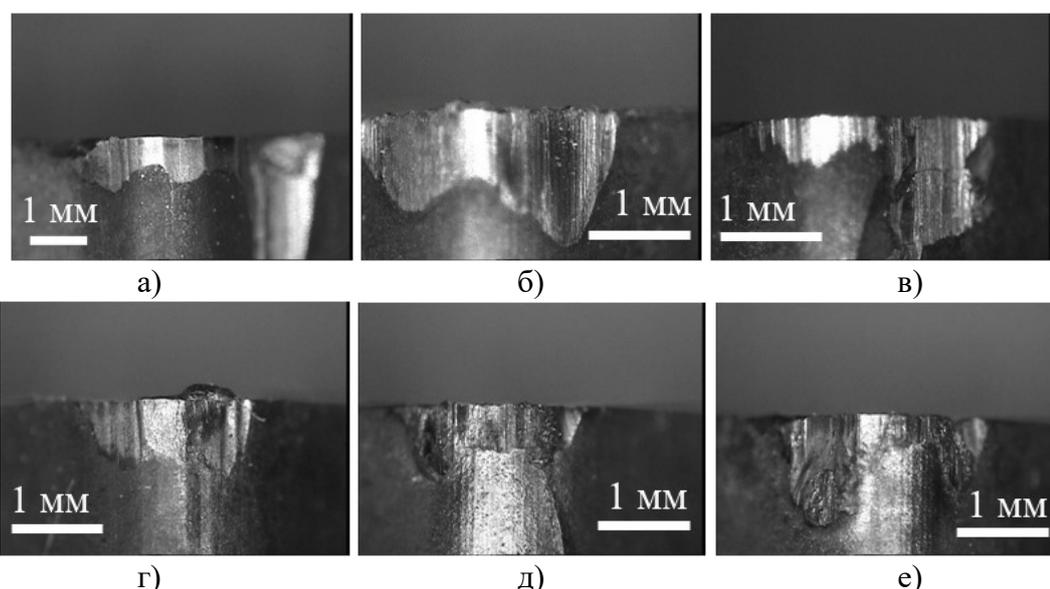


Рисунок 52 – Снимки задних поверхностей режущих инструментов ВК6нст без покрытия (а, г) и с покрытиями (Ti,Al)N-Cu (б, д) и (Ti,Al)N-Ni (в, е) после фрезерной (а, б, в) и токарной обработок (г, д, е)

Изображения свидетельствуют об отсутствии сколов на конечных этапах резания на твердосплавных пластинах с нанесенными покрытиями, чего нельзя сказать о твердом сплаве без покрытия, рисунок 52 (а). Кроме того, при токарной обработке часть обрабатываемой стали приварилась к режущей кромке, рисунок 52 (г). Рисунки 52 (д, е) характеризуются оплавлением покрытия, причина этого может заключаться в наличии в составе покрытия мягких пластичных металлов меди и никеля. Что не снижает износостойких характеристик, и даже наоборот, можно рассматривать эти добавки в качестве твердой смазки.

Помимо приведенных выше стойкостных испытаний, для сравнения полученных результатов были выполнены сравнительные испытания твердосплавных пластин с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni в ФГУП «ВНИИТС», ООО «НПФ «Карат». В качестве обрабатываемого материала при фрезерной обработке использовалась Сталь 50. Стойкость режущих пластин с керамикометаллическими покрытиями более чем в 5,5 раз превосходили по стойкости твердосплавные пластины без покрытия. Проведенные сравнительные испытания стойкости режущего инструмента с керамикометаллическими покрытиями и без них при непрерывном точении стали 35ХГСА, показали, что стойкость пластин с покрытием (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni в 5,2 и в 4,8 раза соответственно выше, чем у пластин без покрытия. Соответствующие акты испытаний приведены в Приложении А.

## **Заключение**

1. Исследованы процессы структуро- и фазообразования при формировании наноструктурных керамикометаллических покрытий в системах Ti-Al-(Cu,Ni)-N на твердом сплаве. Установлено, что при введении меди и никеля в состав ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N до 10 – 11 ат.% и 12 – 13 ат.% соответственно происходит измельчение кристаллитов нитридной фазы от 100-120 до 15-18 нм с переходом от столбчатой структуры к равноосной зёрненной. При этих концентрациях металлическая фаза в керамикометаллических покрытиях находится в рентгеноаморфном состоянии. Превышение содержания Ni и Cu выше указанных значений сопровождается формированием пористости в структуре осаждаемых слоёв, с одновременным появлением в составе покрытий интерметаллидов TiNi и TiCu.

2. Исследованы физико-механические свойства покрытий (Ti,Al)N-Cu (Ti,Al)N-Ni. Твердость покрытий растёт с 20 – 22 до 49 ГПа при увеличении меди до 3,5 ат. % и до 54 ГПа с возрастанием содержания никеля до 12 ат. % Это определяется влиянием наноструктурирования нитридной составляющей покрытий. При этом разработанные покрытия характеризуются высокой вязкостью разрушения, о которой судили по величинам относительной работы пластического деформирования, которая была равна 60-65% и 65-70% для покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu соответственно. Дальнейшее возрастание содержания меди до 20 ат.% и никеля до 26 ат.% характеризуется уменьшением твердости первых покрытий до 14 – 15 ГПа и вторых до 23 – 25 ГПа, которое связано с влиянием на неё мягких пластичных металлов и появлением пористости. Величины коэффициентов  $H \cdot E^{-1}$  и  $H^3 \cdot E^{-2}$  достигают значений 0,104 и 0,567 ГПа и 0,11 и 0,43 ГПа соответственно для покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.

3. Нанокристаллические керамикометаллические покрытия (Ti,Al)N-Cu (Ti,Al)N-Ni толщиной ~ 4 мкм характеризуются термической устойчивостью структуры и состава при отжиге в вакууме до 700°C и жаростойкостью до 700 и 800 °C соответственно в течение 1,5 часов.

4. Исследование электрохимического поведения керамикометаллические покрытий показало, что присутствие атомов меди и никеля, способствующих их наноструктурированию, приводит к некоторому ухудшению пассивационных характеристик данных керамикометаллических покрытий по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N. Вместе с тем, исследуемые покрытия характеризуются достаточно высокой склонностью к самопассивации, низкими значениями плотностей токов пассивного состояния и высокой устойчивостью к питтинговой коррозии.

5. Измельчение структуры и наличие в разработанных покрытиях пластичных меди и никеля улучшает их трибологические свойства, уменьшая коэффициент трения. Так, средняя величина коэффициента трения твердого сплава ВК6 без покрытия составляет 0,72- 0,75; с покрытием (Ti,Al)N – 0,58; с наноструктурированными покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni – 0,50 и 0,45 соответственно. Это говорит о хорошей трибологической адаптируемости покрытия за счет наличия меди и никеля, оказывающих смазывающее действие во время трения.

6. Изучение макронапряжённого состояния керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni методами рентгеноструктурного анализа и по радиусу кривизны образца композита «покрытие-основа» (метод Стони) показало, что присутствие пластичной металлической фазы способствует значительному снижению макронапряжений в данных

структурах по сравнению с керамическим покрытием (Ti,Al)N. Их абсолютные значения уменьшаются с 4,70 - 4,30 до 0,17 - 0,32 ГПа. При этом покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni имеют высокие значения твёрдости ~ 43 и 51 ГПа против 29 ГПа в покрытии (Ti,Al)N соответственно. Механизм релаксации макронапряжений может быть связан с диссипацией полей напряжения в пластичной фазе, а также вследствие поглощения упругой энергии разветвленными, характеризующимися большой площадью, межзеренными и межкристаллитными границами, реализующимися в наноструктурных керамикометаллических покрытиях. Полученные результаты дают основание утверждать, что определяющим фактором высокой твёрдости керамикометаллических покрытий является их нанозеренная структура, а не сжимающие макронапряжения.

7. Установлен когезионный механизм разрушения наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Ni (от 2,8 до 12 ат.%) и (Ti,Al)N-Cu (от 2.5 до 11 ат.% Cu). Определены критические нагрузки, характеризующие появление первой трещины (23-24 Н) и (11-12 Н), а также локальное истирание покрытия до подложки (61,9-64,4 Н) и (51,3-52,5 Н). Полного истирания покрытий не происходит вплоть до нагрузки 90 Н, что говорит об их высокой адгезионной прочности. Высокая адгезионно/когезионная прочность покрытий связана с их нанокристаллическим строением, изоморфной структурой, отсутствием заметных остаточных макронапряжений и наличием диффузионной зоны на границе покрытия-основа.

8. Проведенные сравнительные стойкостные испытания в ФГУП «ВНИИТС», ООО «НПФ «Карат», ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» исследуемых покрытий на твердосплавном режущем инструменте в условиях постоянных нагрузок на сталях 09Г2С и 35ХГСА и знакопеременных нагрузок на сталях ЭП302Ш, Сталь 50 и 40Х показали прирост стойкости данных покрытий по сравнению с твердым сплавом без покрытия в 3-9 и в 1,7-6 раз и с покрытием (Ti,Al)N в 2-3 и 1,4 раза соответственно.

9. Разработаны способы получения ионно-плазменного вакуумно-дугового керамикометаллического покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni для твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения (Патент РФ №2573845, 2014 г., патент РФ № 2613837, 2015г.). Созданы технические условия (ТУ 1960-001-02066500-2018) и технологический процесс на пластины твердосплавные с наноструктурным керамикометаллическим покрытием TiN-Cu.

## Список литературы

1. Фальковский, В.А., Твердые сплавы [Текст] / В.А. Фальковский, Л.И. Клячко ; – М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2005. – 414 с.;
2. Панов, В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них [Текст] : учебное пособие для вузов. – 2-е изд. доп. и перераб. / В.С. Панов, А.М. Чувилин, В.А. Фальковский; – М. : МИСиС. 2004. – 464 с.;
3. Энтелиса, С.Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием [Текст] : справочник; под ред. С.Г. Энтелиса, Э.М. Берлинера; – М.: Машиностроению. – 1986. – 352 с.;
4. Гусарова, Д.В. Анализ негативного воздействия смазочно-охлаждающих жидкостей в условиях химического производства и методов его снижения [Текст] / Д.В. Гусарова, А.В. Васильев; Башкирский химический журнал «Коршуновские чтения». – 2012. – № 5. – том 19. – С. 29–32;
5. Evaluation of Different Methods of Cooling-lubrication in Cylindrical Grinding of Advanced Ceramic Dip [Текст] / R. P. Simões, E. C. Bianchi, M. H. Oikawa, P. Roberto de Aguiar, R. Droppa Jún., R. Ch. Canarim // Materials Research. – 2014. – Vol. 17. № 5. – P. 1201–1212;
6. Кисель, А.Г. Подбор смазочно-охлаждающей жидкости для чистовой обработки [Текст] / А.Г. Кисель, Д.С. Реченко, Ю.В. Титов, Е.Д. Пуртов, И.В. Петров; Системы. Методы. Технологии. – 2015. – № 3. – С. 39–43;
7. Вода дистиллированная. Технические условия [Текст] : ГОСТ 6709–72. – Взамен ГОСТ 6709–53 ; введ. 29.06.72;
8. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости [Текст] : ГОСТ 4151–72. – Взамен ГОСТ 4151–48 ; введ. 09.10.72;
9. Эмульсолы и пасты. Методы испытаний [Текст] : ГОСТ 6243–75. – Взамен ГОСТ 6243–64 ; введ. 07.08.75;
10. Кирюханцев-Корнеев, Ф.В. Наноструктурированные износостойкие покрытия для металлорежущего инструмента, полученные методами электродугового испарения и магнетронного распыления [Текст] Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Н.А. Ширманов, А.Н. Швейко, Е.А. Левашов, М.И. Петржик, Д.В. Штанский; Вестник Машиностроения, Инновационное машиностроение. – М.: – 2010. – № 3. – С. 65–75;

11. Никитин, М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления [Текст] М.М. Никитин; – М.: Металлургия. – 1992. – 112 с.;
12. Mechanical behaviour of PVD/CVD-coated hard metals under cyclic loads [Текст] / P. Schlund, P. Kindermann, R. Schulte, H.G. Sockel, U. Schleinkofer, K. Görting, W. Heinrich // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1999. – Vol. 17. – Iss. 1–3. – P. 179–185;
13. Nanostructured coatings for tooling applications [Текст] / A. Köpf, J. Keckes, J. Todt, R. Pitonak, R. Weissenbacher // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – Vol. 62. – Part B. – P. 219–224;
14. Григорьев, С.Н. Технологии нанобработки: учебное пособие [Текст] С.Н. Григорьев, А.А. Грибков, С.В. Алёшин; – Старый Оскол: ТНТ. – 2008. – 320 с.;
15. Magnetron sputtering of thin nitride films [Текст] / P.V. Kola // PhD thesis. – 1995. – P. 219;
16. Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроени. – 2008. – 314 с.;
17. Macroparticle filtering of high-current vacuum arc plasmas [Текст] / Th. Schulke, A. Anders, P. Siemroth // XVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum-Berkeley-1996. – 1996. – P. 914–917;
18. Plasma transport in magnetic duct filter [Текст] / T. Zhang, P.K. Chu, R.K.Y. Fu, I.G. Brown // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – № 35. – P. 3176–3180;
19. Plasma distribution of cathodic arc deposition system [Текст] / S. Anders, S. Raoux, K. Krishnan, R.A. MacGill, I.G. Brown // Journal of Applied Physics. – 1996. – № 79. P. 6785–6790;
20. Осипов, В.А. Установка для нанесения покрытий осаждением ионов, извлекаемых из плазмы вакуумной дуги [Текст] В.А. Осипов, В.Г. Падалка, Л.П. Саблев, Р.И. Ступак; ПТЭ. – 1978. – № 6. – С. 173–175;
21. Filtered cathode arc source [Текст] : пат. 5279723 (США). C23C14/32. / S. Falabella, D.M. Sanders; опубли. 30.07.1992;

22. Residual stress anisotropy, stress control, and resistivity in post cathode magnetron sputter deposited molybdenum films [Текст] / R.E. Cuthrell, D.M. Mattox, C.R. Peeples, P.L. Dreike, K.P. Lamppa // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1988. – № 6. – P. 2914–2920;
23. The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode [Текст] / J.A. Thornton // Thin Solid Films. – 1977. – № 40. – P. 335;
24. Binary collision cascade prediction of critical ion-to-atom arrival ratio in the production of thin films with reduced intrinsic stress [Текст] / D.R. Brighton, G.K. Hubler // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1987. – № B28. – Iss. 4. P. 527–533;
25. Мовчан, Б.А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме [Текст] Б.А. Мовчан, И.С. Малащенко. – Киев: Наукова думка. – 1983. – 232 с.;
26. Deposition technologies for films and coatings. Development and applications [Текст] / J.A. Thornton. (edit. by R.F. Bunshah) // –Noyes Publications: New Jersey. – 1982;
27. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide [Текст] / B.V. Movchan, A.V. Demchishin // Physics of Metals and Metallography. – 1969. – P. 28–83;
28. Materials Science and Engineering Handbook [Текст] / J.F. Shackelford, W. Alexander // (third edition). – CRC Press. – 1950. – P. 1948;
29. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase [Текст] / J.E. Sundgren, T.G. Hentzell // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1968. – Vol. 4. – № 5. – P. 2259–2279;
30. Андреев, А.А. Влияние давления азота при осаждении сверхтвердых TiN покрытий на их свойства [Текст] А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой; ФП ФИП PSE. – 2007, – т. 5, – № 3-4. – С. 203–206;
31. Андреев, А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография [Текст] А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев; – Харьков:ННЦ ХФТИ. – 2005. – 236 с.;
32. Юрьева, А.В. Введение в плазменные технологии и водородную энергетику: учебное пособие [Текст] А.В. Юрьева, А.Н. Ковальчук; Томский политехнический университет. – Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2014. – 90 с.;

33. Wear and Friction Properties of TiN, TiAlN and CrAlN PVD Coatings [Текст] / A.H. Liu, J.X. Deng, H. Zhang // *Advances in materials manufacturing science and technology XIV*. – 2012. – Vol. 697–698. – P. 436–439;
34. Effect of the Cr content on the mechanical properties of nanostructured TiN/CrN coatings [Текст] / S.Y. Lee, G.S. Kim, J.H. Hahn // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177–178. – P. 426–433;
35. Nanomechanical properties of TiCN and TiCN/Ti coatings on Ti prepared by filtered arc deposition [Текст] / Y. Sun, C. Lu, H. Yu, A. Kiet Tieu, L. Su, Y. Zhao, H. Zhu, C. Kong // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 625. – P. 56–64;
36. Friction and wear behavior of TiN/Au, TiN/MoS<sub>2</sub> and TiN/TiCN/A-C:H coatings [Текст] / K.J. Ma, C.L. Chao, D.S. Liu, Y.T. Chen, M.B. Shieh // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – Vol. 127. – № 2. – P. 182–186;
37. Systematic Approach to Improve the Performance of PVD Coatings for Tools Applications [Текст] / F. H. W. Loffler // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 68–69. – P. 729–740;
38. Верещака, А.А. Многослойно-композиционные наноструктурированные покрытия для режущих инструментов, работающих в тяжелых условиях [Текст] А.А. Верещака, А.С. Верещака, С.Н. Григорьев; Упрочняющие технологии и покрытия. – Изд. Машиностроение. – 2012. – № 12. – С. 3–11;
39. Structure and mechanical properties of Cr–Zr–N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources [Текст] / G. Kim, B. Kim, S. Lee, J. Hahn // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 1669–1675;
40. Multi-functional Nanostructured Coatings: Formation, Structure, and the Uniformity of Measuring Their Mechanical and Tribological Properties [Текст] / E.A. Levashov, D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzhek, M.Ya. Tyurina, A.N. Sheveyko // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2010. – № 10. – P. 917–935;
41. PVD-CrAlN and TiAlN coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic cutting tools-1. Microstructure, turning performance and wear mechanism [Текст] / W. Liu, Q. Chu, J. Zeng // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 12. – P. 8999-9004;
42. Superhard nanocrystalline composite–materials – the TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system [Текст] / S. Veprék, S. Reiprich, Sh. Li // *Applied physics letters*. – 1995. – Vol. 20. – P. 2640–2642;

43. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites [Текст] / S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. P. 1–29;
44. New results in dc reactive magnetron deposition of TiN<sub>x</sub> films [Текст] / J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Valvoda // *Thin Solid Films*. – 1988. – Vol. 167. – P. 107–120;
45. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system [Текст] / P. H. Mayrhofer, A. Horling, L. Karlsson, J. Sjolen, T. Larsson, C. Mitterer, and L. Hultman // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83. – P. 2049–2051;
46. Self-hardening of Nanocrystalline Ti-B-N Thin Films [Текст] / J. G. Wen, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. E. Greene, I. Petrov // *Microscopy And Microanalysis*. – 2006. – Vol. 12. – P. 720–721;
47. Structural and mechanical properties of titanium –aluminum – nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering [Текст] / P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 185. – P. 245–253;
48. Tribological properties of the Ti – Al–N thin films with different components fabricated by double-targeted co-sputtering [Текст] / X. Li, C. Li, Y. Zhang, H. Tang, G. Li, C. Mo // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – P. 4272–4279;
49. Study on d.c., magnetron sputter deposition of titanium aluminum nitride thin films: effect of aluminium content on coating [Текст] / R. Wuhrer, W.Y. Yeung, M.R. Phillips, G. McCredie // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 290–291. P. 339–342;
50. Microstructural, mechanical and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium – aluminum – nitride films for bio-implants [Текст] / B. Subramanian, R. Anathakumar, M. Jayachandran // *Vacuum*. – 2010. – Vol. 85. – P. 601–609;
51. The structure and hardness of magnetron sputtered Ti–Al–N thin films with low N contents (42 at%) [Текст] / J.C. Oliveira, A. Manaia, J.P. Dias, A. Cavaleiro, D. Teer, S. Taylor // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – P. 6583–6587;
52. Mechanical and tribological properties of titanium – aluminium – nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering [Текст] / P.W. Shum, W.C. Tam, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen // *Wear*. – 2004. – Vol. 257. – P. 1030–1040;

53. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage [Текст] / D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 6181–6185;
54. Nanostructured Coatings [Текст] / A. Cavaleiro, J.Th.M. De Hosson // Springer Science+Business Media, LLC. – 2006. – P. 651;
55. Surface and interface characterization of heat-treated (Ti, Al)N coatings on high speed steel substrates [Текст] / H.A. Jehn, S. Hofmann, W.D. Münz // Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153. – Iss. 1–3. P. 45–53;
56. Hall–Petch relation and boundary strengthening [Текст] / N. Hansen // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 51. – P. 801–806;
57. Гуткин, М.Ю. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т.1, Нанокристаллические материалы [Текст] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько; – СПб.; Янус. – 2003. – 194 с.;
58. Рабухин, В.Б. О механизме действия тройных стыков границ в процессах зернограничной неупругости [Текст] В.Б. Рабухин; Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1986. – № 7. – С. 126–130;
59. Disclinations, amorphization and microcrack generation at grain boundary junctions in polycrystalline solids [Текст] / M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko // Philosophical Magazine A. – 1994. – Vol. 70. – № 4. – P. 561–575;
60. Thermal stability of nitride thin films [Текст] / L. Hultman // Vacuum. – 2000. – Vol. 57. – Iss. 1. P. 1–30;
61. Preparation and characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN nanolaminate coatings [Текст] / M.S. Wong, G.Y. Hsiao, S.Y. Yang // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 133–134. – P. 160;
62. Stabilization of cubic CrN<sub>0.6</sub> in CrN<sub>0.6</sub>/TiN superlattices [Текст] / P. Yashar, X. Chu, S.A. Barnett // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72. – P. 987;
63. Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions [Текст] / G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, A.I. Kovalev, G.K. Dosbaeva // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – 3. 1804–1813;

64. Штанский, Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок [Текст] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore; Физика твердого тела. – 2003. – Том 45. – № 6. – С. 1122–1129;
65. Блинков, И.В. Многофазность материала покрытий как фактор, влияющий на формирование наноструктуры и их свойства [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, А.Г. Юдин; ФиХОМ. – 2011. – № 6. – С. 57–64;
66. Волхонский, А.О. Разработка мультислойных наноструктурных покрытий для режущего твердосплавного инструмента расширенной области применения [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.16.06 / Волхонский Алексей Олегович; [Место защиты: Нац. исслед. технол. ун-т]. – Москва, – 2012. – 145 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/2452;
67. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films [Текст] / M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 483. – P. 321–333;
68. Nano-multilayered CrN/BCN coatings for anti-wear and low friction applications [Текст] / K. Yamamoto, H. Ito, S. Kujime // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 5244 – 5248;
69. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings [Текст] / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255. – № 7. – P. 4020–4026;
70. The Effect of Deposition Parameters of Multilayered Nanostructure Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N Coatings Obtained by Arc-PVD Method on Their Structure and Composition [Текст] / I.V. Blinkov, A. Volkhonsky // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2012. – № 2. – P. 163–168;
71. Максимов, М. Износостойкие покрытия как движитель инновационного процесса в технологии инструментальных материалов и современной металлообработке [Электронный ресурс]: 13 - 19 апреля 2010 г, № 106. URL: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2010/iznosostoikie-pokrytiya-kak-dvizhitel-innovatsionnogo-protssessa-v-tekhnologii-instrume> (дата обращения: 01.11.2017);
72. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition [Текст] / S. Z. Li, Y. Shi, H. Peng // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – Springer. – 1992. Vol. 12. – P. 287–297;

73. A concept for the design of novel superhard coatings [Текст] / S. Veprek, S. Reiprich // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 268. – P. 64–71;

74. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings [Текст] / S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.D. Mannling, J.L. He, K. Moto, J. Prochazka, A.S. Argon // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2003. – Vol. 21. – P. 532–544;

75. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites [Текст] / A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, K. Moto, C. Eggs, D.S. Patil, S. Veprek // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146–147. – P. 183–188;

76. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials [Текст] / S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, S.Z. Li, J. Dian // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86–87. – P. 394–401;

77. Superhard nanocrystalline W<sub>2</sub>N/amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials [Текст] / S. Veprek, M. Haussmann, and S. Reiprich // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1996. – Vol. 14. – P. 46–51;

78. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings [Текст] / C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlcek // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 121. – P. 405–411;

79. Interaction of titanium nitride with liquid nickel [Текст] / F.F. Egorov, V.P. Smirnov, I.I. Timofeeva, V.I. Mai // *Adgeziya Rasplavov i Paika Materialov*. – 1987;

80. Titanium nitridation on copper surfaces [Текст] / S.W. Russell, M.-J. Rack, D. Adams, T.L. Alford, T.E. Levine, M. Nastasi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – Vol. 143. – Iss. 7. – P. 2349–2353;

81. The Ti-N-Ni System: Investigations Relevant For Cermet Sintering [Текст] / S. Binder, W. Lengauer, P. Ettmayer // *Journal of alloys and compounds*. – 1991. – Vol. 177. – Iss. 1. – P. 119–127;

82. Блинков, И.В. Термическая стабильность, жаростойкость, электрохимическое поведение и адгезионная прочность с основой наноструктурных покрытий (Ti, Al)N-Ni [Текст] И.В. Блинков, Д.С. Белов, А.О. Волхонский, Ю.А. Пустов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, В.Н.

Аникин, В.С. Сергеевич, И.Ю. Кучина; Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 80–88;

83. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties [Текст] / J. Musil, J. Vlcek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142–144. – P. 557–566;

84. Synthesis and characterization of Ti–Si–C–N nanocomposite coatings prepared by a filtered vacuum arc method [Текст] / E. Thangavel, S. Lee, K.S. Nam, J.K. Kim, D.G. Kim // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 265. – P. 60–65;

85. Study on thermal stability and mechanical properties of nanocomposite Zr–W–B–N thin films [Текст] / P. Dubey, V. Arya, S. Srivastava, D. Singh, R. Chandra // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 284. – P. 173–181;

86. Thermal stability and oxidation resistance of arc evaporated TiAlN, TaAlN, TiAlTaN, and TiAlN/TaAlN coatings [Текст] / C.M. Koller, R. Hollerweger, R. Rachbauer, P. Polcik, J. Paulitsch, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 259. – P. 599–607;

87. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings [Текст] / P. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 289. – P. 189–197;

88. Structure and mechanical properties of magnetron sputtered Zr–Ti–Cu–N films [Текст] / J. Musil, R. Daniel // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 166. – P. 243–253;

89. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material [Текст] / J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, P.H. Mayrhofer // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120–121. – P. 179–183;

90. Левашов, Е.А. Многофункциональные наноструктурные пленки [Текст] Е.А. Левашов, Д.В. Штанский; Успехи химии. – 2007. – № 76. – С. 501–509;

91. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings [Текст] / P.J. Kelly, H. Li, P.S. Benson, K.A. Whitehead, J. Verran, R.D. Arnell, I. Iordanova // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 1606–1610;

92. Hard yet Tough Nanocomposite Coatings – Present Status and Future Trends [Текст] / S. Zhang, H. L. Wang, S.-E. Ong // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – Vol. 4. – P. 219–228;

93. The Plastic Deformation of Metals [Текст] / R.W.K. Honeycombe // (2nd ed. Edward Arnold); – London. – 1984. – P. 483;
94. Deposition of crystalline binary nitride films of tin, copper, and nickel by reactive sputtering [Текст] / L. Maya // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1993. – Vol. A11. – P. 604;
95. Formation of wear-resistant nanostructured TiN/Cu coatings [Текст] / S.D. Latushkina, I.M. Romanov, A.G. Zhizhchenko, O.I. Posylkina, V.M. Komarovskaya, O.Yu. Piskunova // Journal of Friction and Wear, – 2016. – Vol. 37. – Iss. 1. – P. 27–31;
96. Photothermal investigation of Ti-Cu-N and Ti-Ni-N PVD films [Текст] / H. Prekel, M.J. Klopstein, M. Giesselbach // Annals of the CIRP. – 2006. – Vol. 55. – Iss. – P. 585-588;
97. Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings [Текст] / A. Ozturk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanlı, M. Urgen, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir // Tribology International. – 2008. – № 41. – P. 49–59;
98. Кислый, П.С. Керметы [Текст] П.С. Кислый, Н.И. Боднарук, М.С. Боровикова; – Киев: Наук. Думка. – 1985. – 272 с.;
99. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering [Текст] / J. Musil, I. Leipner, M. Kolega // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 115. – Iss. 1. – P. 32–37;
100. Effect of Ar:N<sub>2</sub> ratio on structure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering [Текст] / M. Kumar, S. Mishra, R. Mitra // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 228. – P. 100–114;
101. The microstructure and mechanical properties of TiN-Ni nanocomposite thin films [Текст] / A.M. Pagon, E.D. Doyle, D.G.McCulloch // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 394–400;
102. Ion beam deposition of TiN-Ni nanocomposite coatings [Текст] / A. Akbari, C. Templier, M.F. Beaufort, D. Eyidi, J.P. Riviere // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206. – P. 972–975;
103. Preparation and corrosion behavior of electrodeposited Ni-TiN composite coatings [Текст] / F. Xia, Ch. Liu, Ch. Ma, D. Chu, L. Miao // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 295–299;

104. Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti-Ni-N coatings [Текст] / A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E.L. Bourhis // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 6295–6302;

105. Nanostructural characterization of TiN-Ni films: A XAFS study [Текст] / F. Pinakidou, M. Katsikini, E.C. Paloura, A. Akbari, J.P. Riviere // Materials Science and Engineering B. – 2011. – Vol. 176. – P. 473–476;

106. Enhancing toughness of CrN coatings by Ni addition for safety-critical applications [Текст] / P.Ch. Wo, P.R. Munroe, Zh.T. Jiang // Materials Science and Engineering A. – 2014. – Vol. 596. – P. 264–274;

107. Influence of Ni content on the structure and properties of Cr–Ni–N coatings prepared by direct current magnetron sputtering [Текст] / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N.Allain, D. Mercet, V. Brien, C. Dong, C. Coddet // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 3304–3309;

108. Thermal stability of ZrN–Ni and CrN–Ni superhard nanocomposite coatings [Текст] / P. Karvankova, H.D. Mannling, C. Eggs, S. Veprek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 146–147. – P. 280–285;

109. Effect of substrate bias on microstructure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering [Текст] / M. Kumar, R. Mitra // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 251. – P. 239–246;

110. Hardness and residual stresses in TiN-Ni nanocomposite coatings deposited by reactive dual ion beam sputtering [Текст] / A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E.L. Bourhis, G. Abadias // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – Vol. 15. – P. 111–117;

111. Блинков, И.В. Керамико-металлические (TiN–Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего твердосплавного инструмента [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, А.И. Лаптев, Т.А. Свиридова, Н.Ю. Табачкова, Д.С. Белов; Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 2. – С. 54–59;

112. Блинков, И.В. Структура и фазообразование при получении наноконпозиционных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий TiN-Ni, их термическая стабильность [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, Н.Ю. Табачкова, М.И. Воронова, М.Н. Сорокин, В.А. Андреев; Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 2. – С. 43–50;

113. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis [Текст] / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echil, D.C. Joy, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott // Springer, New York (fourth edition). – 2018. – P. 550;
114. Штанский, Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях [Текст] Д.В. Штанский; Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2002. – т. XLVI. – № 5. – С. 81–89;
115. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [Текст] / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564–1583;
116. Блинков, И.В. Наноструктурирование и модифицирование свойств вакуумно-дуговых покрытий TiN введением в их состав никеля [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, В.И. Блинков, Е.А. Скрылёва, Н.В. Швындина; Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 163–170;
117. Measuring head for nanoindentation instrument and measuring method [Текст] : пат. EP 2816342 A1 (США) / В. Bellaton, R. Consiglio, J. Woïrgard; опубли. 17.06.2013;
118. Петржик, М.И. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей [Текст] М.И. Петржик, Д.В. Штанский, Е.А. Левашов; – М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш, 2004». – 2004;
119. CSM Instruments. [Электронный ресурс] URL: <http://www.csm-instruments.com> (дата обращения: 05.05.2016);
120. Блинков, И.В. Свойства наноструктурных керамико-металлических покрытий TiN-Ni, полученных ионно-плазменным вакуумно-дуговым методом [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, Р.Л. Шаталов, В.И. Блинков, В.А. Андреев; Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 51–58;
121. Металлы. Методы определения жаростойкости [Текст] : ГОСТ 6130–71. – Взамен ГОСТ 6130–52 ; введ. 12.02.71;
122. Гольцев, М.В. Термическая стабильность структурно-фазового состояния аморфных ионно-плазменных покрытий [Текст] М.В. Гольцев, С.В. Гусакова; Вестник БГУ. – 2007. – сер. 1. – № 3. – с. 30–34;

123. PVD coatings for tool applications: Tribological evaluation [Текст] / M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, M. Olsson, S. Hogmark, E. Bergmann // Surface Engineering. – 1994. – Vol. 10. – P. 205–214;

124. A contribution to the study of poisson's ratios and elastic constants of TiN, ZrN and HfN [Текст] / A.J. Perry // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 193–194. – P. 463–471;

125. Structural analysis of tin films by Seemann-Bohlin X-ray diffraction [Текст] / V. Valvoda, R. Kuzel, Jr. R. Cerny, D. Rafaja, J. Musil, C. Kadlec, A.J. Perry // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 193–194. – P. 401–408;

126. Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis [Текст] / G.G. Stoney // Proceedings of the Royal Society A. – 1909. – Vol. 82. – P. 172–175;

127. Блинков, И.В. Высокотвердые наноструктурные керамико-металлические покрытия с низким уровнем макронапряжений [Текст] И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов, В.С. Сергеевнин, А.В. Черногор, Т.В. Киселева, А.В. Бондарев; Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. – № 4. – С. 80–85;

128. Блинков, И.В. Термическая стабильность, жаростойкость и сопротивление электрохимической коррозии наноструктурных покрытий (Ti, Al)N-Cu [Текст] И.В. Блинков, Д.С. Белов, А.О. Волхонский, Ю.А. Пустов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Скрылёва; Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 402–410;

129. Гадалов, В.Н. Использование метода склерометрии для оценки металлов и сплавов с электрофизическими покрытиями [Текст] В.Н. Гадалов, О.А. Бредихина, Ю.П. Камышников, Ю.В. Скрипкина, В.И. Шкодкин, Б.Н. Квашнин; Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2006. – № 6. – С. 10–15;

130. Method for analyzing a scratch test [Текст] : пат. US 2009/0145208 A1 (США) / P.-J. Coudert, V. Bellaton; опубл. 27.11.2007;

131. Фетисов, Г.П. Материаловедение и технология металлов [Текст] Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин, В.С. Гаврилюк, В.С. Соколов, Н.Х. Соколова, Л.В. Тутатчикова, И.П. Спирихин, В.А. Гольцов; ГУП «Издательство «Высшая школа». – М.: – 2001. – 637 с.;

132. Metal-ceramic interactions: V. note on reactions of metals with titanium carbide and titanium nitride [Текст] / W.D. Kingery, F.A. Halden // – 1955. – Vol. 34.;

133. Елютин, А.В. Свойства нанокристаллических Arc-PVD-покрытий TiN Cu [Текст] А.В. Елютин, И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов; Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 11. – С. 1193–1200;
134. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды [Текст] И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик; – М.: Атомиздат. – 1977. – 264 с.;
135. Роул, А. Основные принципы анализа размеров частиц [Текст] А. Роул; Техническая аннотация Malvern Instruments Limited. – 2009. – 12 с.;
136. ESCA studies of some copper and silver selenides [Текст] / A. Romand, M. Roubin, J.P. Deloume // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1978. – Vol. 13. – P. 229–242;
137. X-Ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile [Текст] / J.A. Schreifels, P.C. Maybury, W.E. Swartz // Journal of Catalysis. – 1980. – Vol. 65. – P. 195–206;
138. Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions [Текст] / J. Musil, M. Jaros, R. Cerstvy, S. Haviar // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2017. – Vol. A2. – P. 020601;
139. Добрынин, А.В. Применимости формулы Стони для расчёта механических напряжений в толстых плёнках и покрытиях [Текст] А.В. Добрынин; Письма ЖТФ. – 1997. – т. 23. – № 18. – С. 32–36;
140. Toward hard yet tough ceramic coatings [Текст] / Y.X. Wang, S. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 258. – P. 1–16;
141. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity [Текст] / W.D. Nix, H. Gao // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1998. – Vol. 46. – P. 411–425;
142. Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis [Текст] / G. Lee, M.S. Yurlova, D. Giuntini, E.G. Grigoryev, O.L. Khasanov, J. McKittrick, E.A. Olevsky // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 14973–14987;

143. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering [Текст] / V. Kulikovsky, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, L. Jastrabik // *Diamond and Related Materials*. – 2001. – Vol. 10. P. 1076–1081;

144. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering [Текст] / P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol.142–144. – P. 78–84;

145. The effect of the substrate on the annealing behavior of W-Si-N sputtered films [Текст] / A. Cavaleir, C. Louro, A.P. Marques // Presentation B3-1-3 at ICMCTF 2002, 22-26 April 2002, San-Diego, CA, 2002;

146. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы [Текст] Р.А. Андриевский; *Рос.хим. ж.* – 2002. – т. 19. – № 5. – С. 50–56;

147. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials [Текст] / G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 24. P. 1347–1350;

148. Handbook of Thin Film Materials. Vol.1: Deposition and Processing of Thin Films [Текст] / H.S. Nalwa // Marcell Dekker Inc., N.Y., USA, 2002;

149. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior [Текст] / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–11;

150. Погребняк, А.Д. Микро- и нанокомпозитные защитные покрытия на основе Ti–Al–N/Ni–Cr–B–Si–Fe, их структура и свойства [Текст] А. Д. Погребняк, А.А. Дробышевская, В.М. Береснев, М.К. Кылышканов, М.К. Кирик, С.Н. Дуб, Ф.Ф. Комаров, А.М. Шипиленко, Ю.Ж. Телеушев; *Журнал технической физики*. – 2011. – № 7. – С. 124–131;

151. Черепанов, Г. П. Механика разрушения твердых тел [Текст] Г.П. Черепанов В. М. Пестриков, Е. М. Морозов; – СПб: – 2002;

152. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers [Текст] / Y. Zhou, R. Asaki, W.-H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, A. Iwabuchi // *Wear*. – 1999. – Vol. 236. – P. 159;

153. Моисеев, В.Ф. Влияние азота на структуру и свойства упрочняющих поверхностных покрытий на основе титана [Текст] В.Ф. Моисеев, Г.С. Фукс-Рабинович, Г.К. Досбаева, Н.К. Шаурова, А.И. Ковалев; Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 2. – С. 118–121;

154. Моисеев, В.Ф. Вязкость и пластичность ионно-плазменных покрытий из нитрида титана [Текст] В.Ф. Моисеев, Г.С. Фукс-Рабинович, Г.К. Досбаева, В.Н. Скворцов; Заводская лаборатория. – 1990. – № 1. – С. 57–59;

155. Коротаев, А.Д. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия [Текст] А.Д. Коротаев, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников, Ю.П. Пинжин, В.М. Савостиков, А.Н. Тюменцев; Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – № 5. – С. 103–116;

156. Кошман, В.С. Расширение возможностей прогноза теплопроводности изделий из металлических сплавов [Электронный ресурс] В.С. Кошман; // Пермский аграрный вестник. – 2015. – № 10. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rasshirenie-vozmozhnostey-prognoza-teploprovodnosti-izdeliy-iz-metallicheskih-splavov> (дата обращения: 29.08.2018);

157. Indentation fracture: principles and applications [Текст] / B.R. Lawn, T.R. Wilshaw // Journal of Materials Science. – 1975. – Vol. 10. – P. 1049–1081;

158. Quasi-static solid particle damage in brittle solids – I. Observations, analysis and implications [Текст] / A.G. Evans, T.R. Wilshaw // Acta Materialia. – 1976. – Vol. 24. – P. 939–956;

159. Сергевнин, В.С. Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N-Mo<sub>2</sub>N [Текст] В.С. Сергевнин, И.В. Блинков, Д.С. Белов, А.О. Волхонский, Ю.А. Крупин, А.В. Черногор; Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2016. – № 4. – С. 67–75;

160. Sclerometric characterization of nearly brittle materials [Текст] / T.G. Mathia, B. Lamy // Wear. – 1986. – Vol. 108. – P. 385–399;

161. Качиньски, Р. Определение качества износостойкого покрытия режущего инструмента методами измерения микротвёрдости и сретчтестирования [Текст] Р. Качиньски, Б. Госьцило; Трение и износ. – 2017, – т. 38. – № 2. – С. 92–99;

162. Comparison of Tribological Characteristics of Nanostructured TiN, MoN, and TiN/MoN Arc\_PVD Coatings [Текст] / V.M. Beresnev, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, M.O. Lisovenko, G.

Abadias, P. Chartier, D.A. Kolesnikov, V.N. Borisyuk, B.A. Mukushev, B.R. Zhollybekov, A.A. Andreev // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35. – №. 5. – P. 374–382;

163. Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools [Текст] / C. Ducros, V. Benevent, F. Sanchette // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 163–164. – P. 681–688;

164. Temperature calculation in cutting zones [Текст] / H.-Ch. Möhring, V. Kushner, M. Storchak, Th. Stehle // *CIRP Annals*. – 2018. – Vol. 67. – Iss. 1. – P. 61–64;

165. Thermal stability of PVD hard coatings [Текст] / C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil // *Vacuum*. – 2003. – Vol. 71. – Iss. 1–2. – P. 279–284;

166. Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings [Текст] / H.C. Barshilia, K.S. Rajam // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 11. P. 3196–3205;

167. First-principles study of adsorption and diffusion of oxygen on surfaces of TiN, ZrN and HfN [Текст] / F. Guo, J. Wang, Y. Du, J. Wang, Sh.-L. Shang, S. Li, L. Chen // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 452. – P. 457–462;

168. High-temperature oxidation resistance of the Ni60Ti alloy: An experimental and first-principles study [Текст] / X. Shu, L. Hu, G. Li, S. Lu, K. Wang, P. Peng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 706. – P. 297–304;

169. *Advanced Machining Processes of Metallic Materials [Текст] / W. Grzesik // (Second Edition) Theory, Modelling, and Applications*. – 2017. – P. 195;

170. Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications [Текст] / P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Münz, S.B. Lyon, M. Tomlinson // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 120–121. – P. 535–541;

171. Combined steered arc-unbalanced magnetron grown niobium coatings for decorative and corrosion resistance applications [Текст] / E.E. Salagean, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.-D. Münz, I. Petrov, J.E. Greene // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 82. Iss. 1–2. – P. 57–64;

172. Features Corrosion-electrochemical Behavior of Titanium and NanoSubmicrocrystalline Structure [Текст] / E.K. Sevidova, A.A. Simonova // 47, National Technical University « Kharkiv Polytechnic Institute». – 2016. P. 70–75;

173. Formation of titanate in finely dispersed oxide system TiO<sub>2</sub>-NiO [Текст] / A.S. Serikov, V.E. Gladkov, D.A. Zhrebztov, A.M. Kolmogortsev, V.V. Vicktorov // Vestnik series. Chemical. – 207 31201097–101;

174. Верещака, А.С. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий [Текст] А.С. Верещака, А.А. Верещака; – М.: Упрочняющая технология и покрытия. – 2005. – № 9. – С. 9–18.;

175. Cutting tool application. Chapter 11. Reaming and tapping [Текст] / G. Schneider // Tooling and Production(USA). – 2001. – P.153;

176. Безъязычный, В.Ф. Расчет режимов резания [Текст] В.Ф. Безъязычный, И.Н. Аверьянов, А.В. Кордюков; Учебное пособие (УДК 621.9.06). – Рыбинск: РГАТА. – 2009. – 185 с.;

177. Investigation of the Wear Resistance Properties of Cr/CrN Multilayer Coatings against Sand Erosion [Текст] / M. Naved, A. Obrosof, S. Weiss // Conference Paper, “European Symposium on Friction, Wear, and Wear Protection”, 6 - 8 May 2014, article ID 873543. – 2014.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТЫ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ  
РАЗРАБОТАННЫХ ПОКРЫТИЙ (TI,AL)N-CU И (TI,AL)N-NI НА  
ТВЕРДОСПЛАВНОМ РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ**



УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора ФГУП «ВНИИТС»

Тамбовцева А.А.

«19» февраля 2018 г.

по результатам сравнительных стойкостных испытаний твердосплавных пластин  
ф/р SNUN120408 с различными видами покрытий.

На испытания были представлены пластины ТТ10К8Б ф/р SNUN120408 с покрытиями,  
разработанными в НИТУ «МИСиС» (кафедра ФНСиВТМ) на основе TiN:

№5 легированное Si

№8 легированное Cu

№12 легированное Ni

Сравнительные стойкостные испытания СМП с представленными покрытиями проводились, в условиях лаборатории резания ВНИИТС при обработке Стали 50. Покрытие износостойким покрытием пластины сравнивались с пластинами той же марки и партии, но без покрытия. Для обеспечения прерывистого резания на поверхности заготовок выполнялись 3 продольных паза шириной 20 мм, которые расположены через 120°.

Испытания проводились на токарном станке Л220 на следующих режимах:  $V = 165$  м/мин,  $S_z = 0.2$  мм/зуб,  $t = 1.0$  мм.

Критерием замены инструмента является износ по задней грани  $h = 0.5$  мм, для пластин с покрытием и  $h = 0.8$  для пластин без покрытий.

Результаты испытаний сведены в табл.

Табл.

| № п/п | Марка сплава (основа) | Покрытие      | Средняя стойкость партии пластин T, мин | Износ по задней грани h, мм | Коэффициент стойкости партии, Kст |
|-------|-----------------------|---------------|---|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1.    | ТТ10К8Б               | Без покрытия  | 6,5                                     | 0,8                         | 1                                 |
| 2.    | ТТ10К8Б               | №5 легир. Si  | 10                                      | 0,5                         | 1,5                               |
| 3.    | ТТ10К8Б               | №8 легир. Cu  | 36                                      | 0,5                         | 5,5                               |
| 4.    | ТТ10К8Б               | №12 легир. Ni | 38                                      | 0,5                         | 6,0                               |

Выводы:

1. Лучшие результаты по стойкости при прерывистом резании показали твердосплавные пластины марки ТТ10К8Б с покрытием №12, которое легировано Ni (Kст = 6.0);
2. Стойкость твердосплавных режущих пластин ТТ10К8Б с покрытием №8, легированным Cu, имеют Kст = 5.5;
3. Причиной выхода из строя пластин с покрытием является равномерный износ по задней грани. Сколов, выкрашиваний режущей кромки и отслоения покрытий от основы не наблюдалось.

Зав. сектором НПК «Износостойкие покрытия»

Золотарёва Н.Н.



испытаний покрытий (Ti, Al)N-Cu и (Ti, Al)N-Ni на эрозионную стойкость при гидроабразивном воздействии.

Для испытаний НИТУ «МИСиС» были представлены образцы твердого сплава (BK6) с покрытиями (Ti, Al)N-3,5 ат.% Cu и (Ti, Al)N- 12 ат.% Ni.

Исследуемые образцы устанавливали в испытательной камере перпендикулярно на расстоянии 5 мм от оси сопла, из которого подавался гидроабразивный поток, содержащий корунд размером ~50 мкм, с расходом 1,2 – 1,35 кг/ч при частоте вращения сопел 20 об/сек в течение трех часов. Износ определялся по изменению массы образцов в процессе испытаний и путем профилирования поверхности до и после экспериментов.

Целью испытаний было определение эрозионной стойкости испытуемого материала с изучаемым покрытиями (Ti, Al)N-Cu и (Ti, Al)N-Ni относительно твердого сплава без покрытия и с базовым покрытием Ti-Al-N. Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица – Изменение массы испытуемых образцов после гидроабразивного воздействия

| Испытуемый материал          | Изменение массы, г/см <sup>2</sup> | Глубина пятна износа, мкм |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| BK6                          | 0,0024                             | 8,0                       |
| BK6 с покрытием Ti-Al-N      | 0,0013                             | 4,5                       |
| BK6 с покрытием (Ti, Al)N-Cu | 0,0004                             | 1,5                       |

|                              |        |     |
|------------------------------|--------|-----|
| ВК6 с покрытием (Ti, Al)N-Ni | 0,0003 | - * |
|------------------------------|--------|-----|

\*Глубина пятна износа сопоставима с исходной шероховатостью поверхности

На основании полученных результатов исследований образцов ВК6 с покрытиями (Ti, Al)N-Cu и (Ti, Al)N-Ni показали стойкость в 6 и 8 раз выше, чем у ВК6 без покрытия и в 3-4 раза выше, чем у ВК6 с покрытием (Ti, Al)N соответственно.

С учетом вышеуказанных результатов покрытия (Ti, Al)N-Cu и (Ti, Al)N-Ni могут быть рекомендованы в качестве упрочняющих покрытий для высоконагруженных участков проточной части деталей погружных лопастных насосов.

Зав. отделом «Трение, износ, смазка. Трибология»,

д.т.н., проф.

А.Ю.Албагачиев

Ведущий научный сотрудник, к.т.н.

Н.И.Смирнов

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор ООО «НПФ «Карат»

 П.Д. Ситников

«06» 10 20 16 г.

## АКТ

## Испытаний режущих свойств СМП

- 1 Объект испытания: сменные многогранные твердосплавные пластины (СМП) марки ТТ10К8Б формы SNUN 120408 с износостойким наноструктурным покрытием.
- 2 Цель испытания: определение коэффициента стойкости пластин с износостойким наноструктурным покрытием относительно пластин без покрытия.
- 3 Дата начала испытания 28.09. 2016 г.
- 4 Дата окончания испытания 06.10. 2016 г.
- 5 Место проведения испытания: ООО «НПФ «Карат», лаборатория резания.
- 6 Результаты испытаний

| № | Обозначение                 | Стойкость, мин | Износ, мм | Кст |
|---|-----------------------------|----------------|-----------|-----|
| 1 | ТТ10К8Б                     | 9              | 0,8       | 1   |
| 2 | ТТ10К8Б +TiN                | 15             | 0,5       | 1,7 |
| 3 | ТТ10К8Б +TiN-<br>3,5ат.% Cu | 26             | 0,5       | 2,9 |
| 4 | ТТ10К8Б +TiN-<br>7ат.% Cu   | 47             | 0,5       | 5,2 |
| 5 | ТТ10К8Б +TiN-<br>12ат.% Cu  | 21             | 0,5       | 2,3 |
| 6 | ТТ10К8Б +TiN-<br>20ат.% Cu  | 11             | 0,5       | 1,2 |

7 Замечание и рекомендации: Исследования проводились при продольном точении заготовок из стали 35ХГСА на станке 16К20 в соответствии с ИСО 3685:1993.

Режимы резания:  $V=200$  м/мин,  $S=0,2$  мм/об,  $t=1,0$  мм.

Критерием отказа инструмента служил предельный износ задней поверхности пластины. Коэффициент стойкости (Кст), определялся как отношение стойкости СМП с покрытием, выраженной во времени, в течение которого происходит ее затупление до  $h_{\max}=0,5$  мм, к стойкости пластины из материала основы, выраженной в свою очередь во времени, в течение которого происходит затупление пластины до величины задаваемого износа, равного  $h_{\max}=0,8$  мм.

8 Выводы:

8.1 Лучшие коэффициенты стойкости показали СМП с покрытием, имеющим обозначение ТТ10К8Б +TiN-7ат.% Cu

8.2 Минимальную интенсивность изнашивания показали СМП с обозначением ТТ10К8Б +TiN-7ат.% Cu

Испытания провел



Савчик С.В.

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор ООО «НПФ «Карат»


 П.Д. Ситников  
 «06» 10 20 16 г.


## АКТ

## Испытаний режущих свойств СМП

- 1 Объект испытания: сменные многогранные твердосплавные пластины (СМП) марки ТТ10К8Б формы SNUN 120408 с износостойким наноструктурным покрытием.
- 2 Цель испытания: определение коэффициента стойкости пластин с износостойким наноструктурным покрытием относительно пластин без покрытия.
- 3 Дата начала испытания 28.09. 2016 г.
- 4 Дата окончания испытания 06.10. 2016 г.
- 5 Место проведения испытания: ООО «НПФ «Карат», лаборатория резания.
- 6 Результаты испытаний

| № | Обозначение               | Стойкость, мин | Износ, мм | Кст |
|---|---------------------------|----------------|-----------|-----|
| 1 | ТТ10К8Б                   | 6              | 0,8       | 1   |
| 2 | ТТ10К8Б+TiN               | 15             | 0,5       | 2,5 |
| 3 | ТТ10К8Б+TiN-<br>8ат.% Ni  | 27             | 0,5       | 4,5 |
| 4 | ТТ10К8Б+TiN-<br>12ат.% Ni | 29             | 0,5       | 4,8 |
| 5 | ТТ10К8Б+TiN-<br>16ат.% Ni | 17             | 0,5       | 2,8 |
| 6 | ТТ10К8Б+TiN-<br>22ат.% Ni | 15             | 0,5       | 2,5 |

7 Замечание и рекомендации: Исследования проводились при продольном точении заготовок из стали 35ХГСА на станке 16К20 в соответствии с ИСО 3685:1993.

Режимы резания:  $V=200$  м/мин,  $S=0,2$  мм/об,  $t=1,0$  мм.

Критерием отказа инструмента служил предельный износ задней поверхности пластины. Коэффициент стойкости (Кст), определялся как отношение стойкости СМП с покрытием, выраженной во времени, в течение которого происходит ее затупление до  $h_{\max}=0,5$  мм, к стойкости пластины из материала основы, выраженной в свою очередь во времени, в течение которого происходит затупление пластины до величины задаваемого износа, равного  $h_{\max}=0,8$  мм.

8 Выводы:

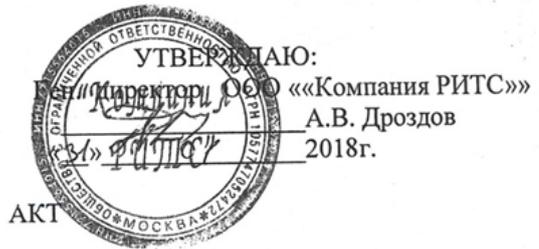
8.1 Лучшие коэффициенты стойкости показали СМП с покрытием, имеющим обозначение ТТ10К8Б+TiN-12ат.%Ni

8.2 Минимальную интенсивность изнашивания показали СМП с обозначением ТТ10К8Б+TiN-12ат.%Ni

Испытания провел



Савчик С.В.



по результатам стойкостных испытаний твердосплавных пластин с покрытием (TiAlCu)N при фрезеровании.

В период с 14 по 31 января 2018г. на ОАО «ММЗ Авангард» специалистами ООО «Компания РИТС» были проведены стойкостные испытания твердосплавных пластин марки Т40, ф/р PNEA110408 с покрытием (TiAlCu)N, разработанным специалистами МИСиС, по сравнению с серийно применяемыми пластинами TP40AM с многослойным покрытием TiAlN + AlTiN.

Испытания проводились при фрезеровании плоскости бугеля из стали 40Х с твердостью HRC 32-35, с охлаждением эмульсией, на следующих режимах:  
 $V = 123,6$  м/мин,  $S_z = 0,08$  мм/зуб,  $t = 2,0$  мм.

Критерий замены фрезы - износ по задней грани  $h \geq 0.5$  мм, выкрашивания или сколы на режущих-кромках, плохая шероховатость обработанной поверхности.

Результаты испытаний сведены в табл.

Табл.

| Марка покрытия          | Изготовитель | Средняя стойкость дет. | Примечание   |
|-------------------------|--------------|------------------------|--|
| TP40AM<br>(TiAlN/AlTiN) | ОАО «КЗТС»   | 18                     | Основной критерий замены пластин – износ по задней грани |
| (Ti,Al,Cu)N             | МИСиС        | 25                     | Основной критерий замены пластин - износ по задней грани |

Выводы:

1. Стойкость твердосплавных концевых фрез, оснащенных пластинами марки Т40 с покрытием (TiAlCu)N, разработанным МИСиС на 40 % выше фрез с пластинами TP40AM (покрытие TiAlN + AlTiN).
2. Критерий выхода из строя пластин с исследуемыми покрытиями – равномерный износ по задней грани.
3. Шероховатость обработанной поверхности фрезами, оснащенными пластинами Т40 с покрытием (Ti,Al,Cu)N, удовлетворяет требованиям к качеству деталей.
4. При выгодном соотношении «цена – качество», пластины с покрытием (TiAlCu)N, разработанным МИСиС, могут быть рекомендованы к промышленному применению.

Технический директор

А.И. Пьянов

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ДОКУМЕНТАЦИЯ. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ.**

## НИТУ «МИСиС»

ОКП 19 6000

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов

*«17» апреля*

2018 г.



**ПЛАСТИНЫ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ С ИЗНОСОСТОЙКИМ  
ПОКРЫТИЕМ (Ti,Al)N-Cu**

Технические условия

ТУ 1960-001-02066500-2018

Срок действия с 30.04.2018г

Разработал: Белов Д.С.

СОГЛАСОВАНО

НИТУ «МИСиС»  
Заведующий кафедрой ФНСиВТМ  
Д.В. Кузнецов

*«17» апреля 2018 г.*

Федеральное агентство по техническому  
регулированию и метрологии  
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»  
зарегистрирован каталожный лист  
внесен в реестр *17.04.2018*  
за № *2007/144-034*

|              |                |              |              |                |
|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|
| Изм. № подл. | Подпись и дата | Взам. инв. № | Изм. № дубл. | Подпись и дата |
|              |                |              |              |                |

**ПРИЛОЖЕНИЕ В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.**

ГОСТ 3.1105-2011 Форма 2

|  |             |             |      |      |  |
|--|-------------|-------------|------|------|--|
| Дубл.  |             |             |      |      |  |
| Взам.  |             |             |      |      |  |
| Подл.  |             |             |      |      |  |
| Изм  | Лист        | № докум     | Подп | Дата |  |
|  | 02271.00001 | 32          |      | 1    |  |
| ФНСиВТМ.002  |             | 02271.00001 |      |      |  |
| Пластины твердосплавные с износостойким покрытием  |             |             |      |      |  |
| <p>МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</p> <p>ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»</p> <p>НИТУ «МИСИС»</p> <p>Кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов</p> <p>УТВЕРЖДАЮ<br/>Проректор МИСИС по науке и инновациям<br/>М.Р. Филонов «<u>    </u>» <u>2018</u> г.</p> <p>КОМПЛЕКТ ПРОЕКТНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ<br/>нанесения износостойкого покрытия (Ti,Al)N-Si на пластины твердосплавные<br/>на установках HNB6.6-И1 типа «Булат»</p> <p>Разработчик технологической документации,<br/>«<u>12</u>» <u>август</u> <u>2018</u> г. А.В. Черногор</p> <p>Разработчик технологического процесса<br/>«<u>12</u>» <u>август</u> <u>2018</u> г. Д.С. Белов</p> <p>Директор ИНИМ И С. Д. Калошкин<br/>«<u>12</u>» <u>август</u> <u>2018</u> г.<br/>Заведующий кафедрой ФНСиВТМ<br/>Д.В. Кузнецов<br/>«<u>12</u>» <u>август</u> <u>2018</u> г.</p> |             |             |      |      |  |
|   |             |             |      |      |  |
| ТЛ   |             |             |      |      |  |