

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ»

На правах рукописи

Купцов Константин Александрович

РАЗРАБОТКА ТВЁРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-Si-C-N И Ti-Al-Si-C-N С
ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ И ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Д.В. Штанский

Москва 2015

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	22
1.1 Обоснование необходимости упрочнения режущего инструмента	22
1.2 Методы повышения физико-механических свойств поверхности режущего инструмента	28
1.3 Классификация покрытий по структуре	32
1.3.1 Однофазные покрытия	32
1.3.2 Бинарные однофазные покрытия, легированные третьим элементом	33
1.3.3 Покрытия с двухфазной структурой (вязкая фаза/твёрдая фаза).....	35
1.3.4 Наноструктурированные покрытия	36
1.3.5 Градиентные покрытия	39
1.3.6 Многослойные покрытия	40
1.3.7 Покрытия, способные к фазовому переходу	43
1.4 Способы осаждения покрытий	44
1.4.1 Химическое осаждение из газовой фазы.....	44
1.4.2 Физическое осаждение из газовой фазы	45
1.4.2.1 Термическое испарение	45
1.4.2.2 Дуговое распыление	46
1.4.2.3 Распыление ионной бомбардировкой	47
1.4.2.3.1 Катодное распыление.....	48
1.4.2.3.2 Магнетронное распыление	48
1.5 Мишени-катоды для магнетронного распыления	50
1.6 Постановка задачи исследования	52
Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ.....	54
2.1 Исходные материалы.....	54
2.1.1 Материалы подложек и их подготовка.....	54
2.1.2 Мишени для осаждения покрытий	55
2.1.3 Используемые газы.....	55
2.2 Осаждение покрытий	56
2.3 Определение химического состава и структуры покрытий	58

2.3.1	Определение химического состава покрытий.....	58
2.3.2	Рентгенофазовый анализ	59
2.3.3	Растровая электронная микроскопия.....	59
2.3.4	Просвечивающая электронная микроскопия	60
2.3.5	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	61
2.3.6	Рамановская спектроскопия.....	61
2.4	Исследование механических и трибологических свойств	62
2.4.1	Определение твёрдости, модуля упругости и упругого восстановления	62
2.4.2	Определение трибологических свойств	62
2.4.3	Измерение когезионной и адгезионной прочности	63
2.4.4	Оптическая профилометрия.....	64
2.4.5	Проведение циклических ударных испытаний	64
Глава 3.	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ	66
3.1	Структура покрытий, осаждённых на твёрдый сплав ВК6М.....	66
3.2	Структура покрытий, осаждённых на монокристаллический кремний	69
3.3	Структура покрытий, осаждённых на поликор.....	76
3.4	Свойства покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N.....	83
3.4.1	Механические свойства.....	83
3.4.2	Трибологические свойства	85
3.4.3.	Адгезионная прочность	92
Глава 4.	УДАРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ.....	97
4.1	Испытания на воздухе	97
4.2	Испытания в растворе 0.9% NaCl	100
4.3	Испытания в дистиллированной воде	103
4.4	Обобщение результатов ударно-динамических испытаний	105
Глава 5.	ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ	107
5.1	Термическая стабильность покрытия Ti-Cr-Si-C-N.....	107
5.1.1	Зависимость твёрдости покрытий от температуры отжига.....	107
5.1.2	Рентгенофазовый анализ	107

5.2 Термическая стабильность покрытия Ti-Al-Si-C-N.....	109
5.2.1 Зависимость твёрдости покрытий Ti-Al-Si-C-N от температуры отжига	110
5.2.2 Исследование изменения микроструктуры покрытий Ti-Al-Si-C-N методами РЭМ и ПЭМ	112
5.2.3 Рентгенофазовый анализ	115
5.2.4 Исследования структуры с помощью РФЭС.....	118
5.2.5 Исследование структуры методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).....	122
5.2.5.1 Отжиги в диапазоне 900 – 1050 °С	123
5.2.5.2 Отжиг при температуре 1300 °С	125
5.2.5.3 Отжиги при температурах 1400 и 1500 °С	126
5.2.5.4 Отжиг при температуре 1600 °С	127
5.2.6 Обобщение результатов структурных исследований	128
Глава 6. ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ	130
6.1 Жаростойкость покрытий Ti-Cr-Si-C-N	130
6.2. Жаростойкость покрытия Ti-Al-Si-C-N.....	131
Глава 7. ИСПЫТАНИЕ ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЯМИ Ti(Al,Cr)SiCN	133
7.1 Фрезерование стали Х12МФ.....	133
7.2 Токарная обработка стали 12Х18Н10Т	133
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	138
Приложение А	159
Приложение Б.....	160
Приложение В	161

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноструктурные покрытия находят широкое применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. Так, в 2007 году объем мирового рынка металлорежущего инструмента составил 14 млрд. долл., в России – 444 млн. долл., причем высокие режущие и обрабатывающие свойства инструмента во многих случаях достигаются за счет нанесения защитных покрытий. При разработке новых видов покрытий основные усилия направлены на придание им качественно новых характеристик и многофункциональности, что помимо высокой твердости и износостойкости включает низкий коэффициент трения, высокую термическую стабильность, стойкость к циклическим ударным нагрузкам, жаро- и коррозионную стойкость, адгезионную прочность.

Срок службы фрезы при работе на современном металлообрабатывающем оборудовании составляет около 20 минут. После замены ее отправляют на предприятие-изготовитель для новой заточки. В то же время срок службы фрезы с нанесенным на режущую поверхность наноструктурированным покрытием может увеличиваться в несколько раз. При этом сроки ее восстановления сокращаются до одних суток, а перерабатывать и повторно использовать ее можно до 12 раз. Очевидно, что применение такого инструмента упрощает процесс организации производства и ведет к снижению издержек.

Среди современных тенденций повышения эффективности металлообработки наиболее перспективными являются следующие:

1. Финишная обработка заготовок уже после этапа термообработки. Твердость материала зачастую составляет 50 – 60 HRC.

2. Интенсификация режимов обработки. Использование высокоскоростных головок для повышения скорости обработки и чистоты поверхности.

3. Отказ от СОЖ вследствие постоянно возрастающих требований к экологической чистоте производства. Затраты на утилизацию могут достигать десятков процентов от себестоимости изделия.

Указанные тенденции ужесточают требования к режущему инструменту, и, прежде всего, к упрочняющим покрытиям, по следующим показателям: твердость на уровне 30 – 40 ГПа, жаростойкость от 1000 °С и выше, низкий коэффициент трения. Отдельно стоит отметить возрастающую в этих условиях роль термической стабильности структуры покрытия и отсутствие диффузии, как со стороны материала подложки (инструмента), так и со стороны обрабатываемого материала.

В настоящее время наиболее перспективными с точки зрения высоких износостойкости, жаростойкости, механических и трибологических свойств являются покрытия на основе карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, легированные функциональными добавками. В этой группе ярко выражена тенденция к получению нанокристаллической структуры с размером кристаллитов или толщиной слоев менее 5 нм. Основная, и пока нерешенная, проблема получения подобных многокомпонентных покрытий состоит в сложности введения неметаллических элементов (B, Si, C) при распылении металлических мишеней.

Актуальность работы

Актуальность работы определяется необходимостью разработки научных подходов и технологических принципов получения твёрдых, износостойких, наноконпозиционных покрытий с высоким уровнем физико-химических свойств для высокотемпературных применений, а также выявлением взаимосвязи между структурой и свойствами покрытий.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ПНИР по следующим проектам:

- Государственный контракт 02.513.12.3091 от «01» октября 2009 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы» по теме: «Разработка многофункциональных наноструктурных покрытий на основе системы (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью с участием научных организаций Франции»;

- Государственный контракт 02.740.11.0859 от «28» июня 2010 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы научно-исследовательские работы» по теме: «Разработка функциональных наноструктурных покрытий при обеспечении единства измерений механических и трибологических свойств в рамках международной кооперации по проектам 7-й Рамочной Программы Евросоюза»;

- Государственный контракт 14.513.11.0051 от «20» марта 2013 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по теме: «Разработка новых материалов композиционных мишеней и защитных наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью для перспективных образцов ракетно-космической техники»;

- Государственный контракт № 02.513.11.3312 от «29» июня 2007 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы» по теме: «Разработка фундаментальных основ и технологических принципов получения сверхтвёрдых износостойких наноструктурных покрытий с высокой термической стабильностью, стойкостью к высокотемпературному окислению и воздействию агрессивных сред»;

– Государственный контракт № 02.740.11.0133 от «15» июня 2009 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» по теме: «Проведение научных исследований коллективом Научно-образовательного центра НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН в области создания и обработки композиционных керамических материалов»;

– Проект №13-03-12129 от «12» марта 2013 г. в рамках «Конкурса ориентированных фундаментальных исследований по актуальным междисциплинарным темам на 2013 – 2015 годы», проводимого РФФИ, по теме: «Изучение процесса формирования, природы исключительно высокой термической стабильности, процесса высокотемпературного окисления и механизма деформации нового класса сверхтвёрдых многокомпонентных покрытий с наноконпозиционной столбчатой структурой типа «гребенки»»

– Государственный контракт №14.575.21.0001 от «17» июня 2014 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме: «Создание нового поколения жаростойких тонкоплёночных материалов на основе нанокompозитных, аморфных и многослойных структур»;

– Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению «Разработка перспективных функциональных неорганических материалов и покрытий с участием ведущих учёных». Грант № K2-2014-012 (Договор № B100-П21-02-0059-2014).

Цель работы

Разработка твёрдых износостойких наноконпозиционных покрытий с высокой жаростойкостью и термической стабильностью, предназначенных для повышения срока службы твердосплавного режущего инструмента, работающего в условиях повышенных температур при интенсивных режимах механической обработки.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- разработка новых составов нанокomпозиционных покрытий с высоким комплексом свойств, превышающим существующие аналоги;
- определение технологических параметров процесса осаждения покрытий, обеспечивающих высокий уровень механических свойств;
- проведение комплекса материаловедческих исследований с целью определения взаимосвязи между механическими и трибологическими свойствами и структурой разрабатываемых покрытий;
- исследование термической стабильности и жаростойкости покрытий в температурном интервале 900–1600 °С с целью выявления влияния повышенных температур на структуру и механические свойства покрытий;
- проведение испытаний твердосплавного режущего инструмента с разрабатываемыми покрытиями.

На защиту выносятся следующие положения:

- особенности формирования нанокomпозиционной структуры покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, полученных методом магнетронного распыления композиционных мишеней;
- установленная взаимосвязь структуры и механических и трибологических свойств покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N;
- установленные особенности структурных и фазовых превращений в покрытии Ti-Al-Si-C-N в интервале температур 900–1600 °С и их влияние на механические свойства;
- способ получения твёрдых износостойких наноструктурированных покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с высокими физико-химическими свойствами.

Научная новизна работы

1. Разработаны новые составы нанокomпозиционных покрытий в системах Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с высокой твёрдостью до 42 ГПа и жаростойкостью до 1000 °C;

2. Установлено, что высокая твёрдость покрытия Ti-Al-Si-C-N на подложках Al₂O₃ сохраняется вплоть до 1300 °C за счёт образования нанокomпозиционной структуры типа «гребёнки», в которой растущие от подложки нанокolonны кристаллической фазы (Ti,Al)(C,N) толщиной 10–30 нм отделены друг от друга тонкими прослойками аморфной фазы толщиной 1–3 нм.

3. Покрытия Ti-Al-Si-C-N на подложках Al₂O₃ после вакуумного отжига в течение 1 часа при 1000 °C характеризуются максимумом твёрдости 49 ГПа, обусловленным перестройкой связей внутри аморфной фазы, исчезновением слабых связей Si–Si и C=C и формированием связей Si-C-N.

4. Описан механизм трансформации нанокomпозиционной структуры типа «гребёнки» покрытия Ti-Al-Si-C-N при вакуумном отжиге, заключающийся в том, что при температуре 1400 °C происходит разрушение нанокomпозиционной столбчатой структуры, распад аморфной фазы и увеличение размера зерен кристаллической фазы (Ti,Al)(C,N) с 18 до 41 нм. При повышении температуры отжига до 1500 °C, в результате интенсификации диффузии алюминия к поверхности, образуется тонкий поверхностный слой гексагонального нитрида алюминия, который испаряется при 1600 °C, при сохранении в объеме покрытия ГЦК фазы Ti(C,N) с текстурой (111).

Практическая значимость работы

1. В депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» под № 11-164-2010 ОИС от 12 марта 2010 г. зарегистрирован «Способ получения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной

термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных CVC-мишеней»

2. В Московском государственном университете приборостроения и информатики на кафедре «Наноматериалы» проведены испытания 8-мм концевых твердосплавных фрез (SGS Tool Company, США) без покрытий и с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и TiN при фрезеровании стали X12МФ, которые показали увеличение срока службы инструмента с покрытием Ti-Cr-Si-C-N в 11,3 раза по сравнению с инструментом без покрытия и в 7 раз по сравнению с базовым покрытием из TiN. Показано, что повышенные режущие свойства обусловлены низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью покрытий TiCrSiCN;

3. В лаборатории «Износостойкие покрытия» Ульяновского государственного технического университета проведены сравнительные испытания твердосплавных режущих пластин из сплава ВК60М с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N при продольном точении нержавеющей стали 12X18H10T на интенсивных режимах резания ($V = 150$ и 180 м/мин, $S = 0,175$ мм/об, $t = 0,5$ мм). Температура режущей кромки достигала 1070 °С. Установлено, что режущие пластины с покрытием Ti-Al-Si-C-N обладают повышенным до 5,5 раз периодом стойкости по сравнению с покрытиями из TiN и до 3 раз - с покрытиями Ti-Si-N и Ti-Al-N. Повышенные режущие свойства пластин с покрытием Ti-Al-Si-C-N по сравнению с покрытием Ti-Cr-Si-C-N связаны с их более высокой твердостью при высоких температурах и термической стабильностью.

4. Разработаны лабораторный регламент на технологию нанесения многофункциональных наноструктурных покрытий с повышенной термостабильностью и жаростойкостью в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N), а также проект технологической инструкции на процесс нанесения многофункциональных наноструктурных покрытий в системе Ti-Al-Si-C-N.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием широкого спектра современных аналитических методов исследований: оптической микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, Рамановской спектроскопии. Физико-механические и трибологические свойства покрытий определялись по стандартным сертифицированным методам и методикам на современном прецизионном оборудовании.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- The 4th International conference on Innovations in thin films processing and characterization (IFPTC), November 17-20, 2009, Nancy, France, book of abstracts, p. 119;
- Научно-техническая конференция Трибология – Машиностроению, Москва, ИМАШ РАН им. А.А. Благоднарова, 7-9 декабря 2010, Тезисы докладов, стр. 54-55;
- Материалы IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано -) систем», Ижевск, 22-26 ноября 2010 г., с 116-117;
- Plasma Surface Engineering (PSE 2010), September 13-17, 2010, Garmich Partenkirchen, Germany, Book of Abstracts, p. 128;
- 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (FGM-2010) September 26-29. 2010. Guimarães, Portugal. Book of abstracts, p.48 and p.176;
- Second International Workshop “Plasma and electron beam technologies for protective coatings” June 16-17, 2010, Kiev, Ukraine, p.21-22;

- European conference on nano films, March 22-25, 2010, Liege, Belgium, book of abstracts, p. 46;
- II-ая всероссийская молодёжная школа-конференция "Современные проблемы металловедения". Абхазия, Пицунда, 16-20 мая 2011 г. Сборник трудов, с. 339-342;
- 3rd European Conference on Tribology ECOTRIB 2011 and 4th Vienna International Conference on Nano-Technology Viennano' 11, June 7-9, 2011, Vienna, Austria, Book of abstracts, p. 769-770;
- Seminar-Exhibition "Russian Technologies", 19-21 октября, 2011, Люксембург, Люксембург, с. 17-18;
- ICMCTF 2011, San Diego, USA, May 2-6, 2011, Abstracts P.11;
- Первая Научная Конференция Фонда "Сколково", 24-25 Мая 2011 Санкт-Петербург, Россия, Тезисы конференции;
- Innovations in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC) and Magnetron, Ion Processing and Arc Technologies European Conference (MIATEC), November 15-17, 2011, Nancy, France, Abstract Booklet, P.5;
- XI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2011), 5-9 September 2011, Eden Beach Resort Hotel, Anavyssos, Attica, Greece, P. 340-341;
- ICMCTF 2012, San Diego, USA, April 23-27, 2012, Book of Abstracts, p. 41;
- 7th international conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization», September 24-28, 2012, Katsively, House of Scientists of NASU Crimea, Ukraine, p. 196;
- 13th Int. Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2012, Garmisch-Partenkirchen, September, 10 – 14, 2012, Abstracts, PO4076;
- Plasma Surface Engineering (PSE 2012) September 10-14, 2012, Garmich Partenkirchen, Germany, Abstract Book (on memory stick) P581;

- European Conference on Nano Films 2012, June 17-21, 2012, Ancona, Italy, Book of abstracts, p. 15 and p. 17;
- Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», Москва, ВИАМ, 25-28 июня 2012, тезисы (на CD);
- Nanostructured coatings for high-temperature and tribological applications IV International Seminar on Nanotechnologies. September, 17-21, Havana, Cuba, 2012;
- 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN11, 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece, p. 8;
- The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering AEPSE 2013, Jeju Island, Korea, August 25-30, 2013, Flash Memory Card;
- V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. /Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, 135-136;
- ICMCTF 2013, San Diego, USA, April 29 – May 3, book of abstracts, BP66.
- NANOSMAT 2014, Dublin, Ireland, September 8-11, book of abstracts, p. 91-92.

Публикации

По материалам диссертации имеется 35 публикации, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 28 тезисов докладов в сборниках трудов конференций и 1 “Ноу-хау” (Приложение В).

1. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A.N., Fernandez A., Petrzhik M.I. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – №19. – P. 4640 – 4648;

2. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Износостойкие покрытия Ti-Al-Si-C-N, полученные методом магнетронного распыления СВС-мишеней // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 22-27;
3. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N. High thermal stability of TiAlSiCN coatings with “comb” like nanocomposite structure // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – Issue 23. – P. 4840 – 4849;
4. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 216. – P. 273-281;
5. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Structural transformations in TiAlSiCN coatings in temperature range of 900-1600°C // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 83. – P. 408–418;
6. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Surface modification of TiAlSiCN coatings to improve oxidation protection // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 347. – p. 713 – 718;
7. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Bondarev A.V., Shtansky D.V. Hard Ti-(Al,Cr)-Si-C-N coatings produced by DC and pulse DC magnetron sputtering of SHS-targets // The 4th International conference on Innovations in thin films processing and characterization (IFPTC), November 17-20, 2009, Nancy, France, book of abstracts, P. 119;
8. Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Купцов К.А., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурированные покрытия трибологического назначения для машиностроения // Научно-техническая конференция Трибология – Машиностроению, Москва, ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова, 7-9 декабря 2010, Тезисы докладов, С. 54-55;

9. Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Штанский Д.В. Сравнительный анализ структуры и свойств твёрдых наноструктурированных покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N // Материалы IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Ижевск, 22-26 ноября 2010 г., С 116-117;
10. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Sheveiko A.N. A study of thermal stability, corrosion- and high-temperature oxidation resistance of (Ti, Cr)-(Al, Si, Y)-(C, N) films // Plasma Surface Engineering (PSE 2010), September 13-17, 2010, Garmich Partenkirchen, Germany, Book of Abstracts, P. 128;
11. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Cecchini R., Fabizi A., Rojas C., Fernandez A., Shtansky D.V. Hard nanocomposite Ti-(Al,Cr,Y)-Si-C-N coatings with improved wear- and oxidation resistance // 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (FGM-2010), September 26-29, 2010, Guimarães, Portugal. Book of abstracts, P.48;
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Kuptsov K.A., Cecchini R., Fabizi A., Fernandez A., Shtansky D.V. Hard nanocomposite Ti-(Al,Cr,Y)-Si-C-N coatings with improved wear- and corrosion resistance produced by Ion Implantation Assisted Magnetron Sputtering // Second International Workshop “Plasma and electron beam technologies for protective coatings” June 16-17, 2010, Kiev, Ukraine, P.21-22;
13. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Mavrin B.N., Cecchini R., Fabizi A., Shtansky D.V. Hard Ti-(Al,Cr)-Si-C-N films with improved oxidation and corrosion resistance produced by DC and pulsed DC magnetron sputtering of SHS targets // European conference on nano films, March 22-25, 2010, Liege, Belgium, book of abstracts, P. 46;
14. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Pogozhev Yu.S., Kurbatkina V.V., Kuptsov K.A., Paternoster C., Delplancke-Ogletree

- M.P., Shtansky D.V. The ceramic SHS-targets for deposition of nanocomposite films using pulsed PVD technologies 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials. 26-29 September 2010, Guimaraes, Portugal. Book of abstracts, P. 176;
15. Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Штанский Д.В. Твёрдые износостойкие покрытия Ti-(Al, Cr)-Si-C-N для применения в условиях повышенных температур // II-ая всероссийская молодёжная школа-конференция "Современные проблемы металловедения". Абхазия, Пицунда, 16-20 мая 2011 г. Сборник трудов, С. 339-342;
16. Kuptsov K., Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sheveyko A., Shtansky D. Hard tribological Ti-(Al,Cr)-Si-C-N coatings for high temperature applications. 3rd European Conference on Tribology ECOTRIB 2011 and 4th Vienna International Conference on Nano-Technology Viennano' 11, June 7-9, 2011, Vienna, Austria, Book of abstracts, P. 769-770;
17. Штанский Д.В., Левашов Е.А., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Погожев Ю.С., Шевейко А.Н. Многокомпонентные наноструктурные покрытия для машиностроения и медицины // Seminar-Exhibition "Russian Technologies", 19-21 октября, 2011, Люксембург, Люксембург, С. 17-18.
18. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Fernandez A. Al- and Cr-doped TiSiCN coatings with high thermal stability and oxidation resistance // ICMCTF 2011, San Diego, USA, May 2-6, 2011, Abstracts, P.11;
19. Штанский Д.В., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Купцов К.А. Разработка энергосберегающих сверхтвёрдых жаростойких и коррозионностойких наноструктурных покрытий для ответственных изделий, работающих при одновременном воздействии высоких температур и агрессивных сред // Первая Научная Конференция Фонда "Сколково", 24-25 Мая 2011 Санкт-Петербург, Россия, Тезисы конференции (на флэш-карте);

20. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Rojas C., Fernandez A., Shtansky D.V. Thermal stability and oxidation resistance of hard nanocomposite Ti-(Al,Cr,Y)-Si-C-N coatings produced by ion implantation assisted magnetron sputtering // Innovations in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC) and Magnetron, Ion Processing and Arc Technologies European Conference (MIATEC), November 15-17, 2011, Nancy, France, Abstract Booklet, P.5;
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Kuptsov K.A., Kurbatkina V.V., Paternoster C., Delplancke-Ogletree M.P. Shtansky D.V. Application of SHS-targets for deposition of nanostructured films using pulsed magnetron sputtering and pulsed arc evaporation // XI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2011), 5-9 September 2011, Eden Beach Resort Hotel, Anavyssos, Attica, Greece, P. 340-341;
22. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A. Multicomponent nanostructured coatings with high thermal stability, corrosion-, oxidation resistance, and improved lubrication // ICMCTF 2012, San Diego, USA, April 23-27, 2012, Book of Abstracts, p. 41;
23. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Rojas C., Fernandez A., Shtansky D.V., Levashov E.A. Heat-resistant multialloyed nanocomposite coatings produced by IIAMS-technology // 7th international conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization», September 24-28, 2012, Katsively, House of Scientists of NASU Crimea, Ukraine, P. 196;
24. Bondarev A. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Petrzhik M. I., Shtansky D. V.. Adhesion studies of magnetron sputtered Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N, and Ti-Al-C-O-N films // 13th Int. Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2012, Garmisch-Partenkirchen, September, 10 – 14, 2012, Abstracts, PO4076;

25. Shtansky Dmitry, Bondarev Andrey, Kuptsov Konstantin, Kiryukhantsev-Korneev Philipp, Petrzhek Mikhail. Adhesion studies of magnetron sputtered Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N, and Ti-Al-C-O-N coatings // Plasma Surface Engineering (PSE 2012) September 10-14, 2012, Garmich Partenkirchen, Germany, Abstract Book (on memory stick) P581;
26. Kuptsov K., Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sheveyko A., Shtansky D. Impact wear and electrochemical behavior of TiCN, TiSiCN, TiAlSiCN and TiCrSiCN coatings // European Conference on Nano Films 2012, June 17-21, 2012, Ancona, Italy, Book of abstracts, P. 17;
27. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N. High thermal stability of TiAlSiCN coatings // European conference of nanofilms ECNF-2012, Ancona, Italy, June 17-21, book of abstracts, P.15;
28. Шевейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Купцов К.А., Штанский Д.В. Твёрдые жаростойкие износостойкие PVD покрытия в системах Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Cr Al Si-B-N // Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», Москва, ВИАМ, 25-28 июня 2012, тезисы (на CD);
29. Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Bondarev A.V., Levashov E.A.. Nanostructured coatings for high-temperature and tribological applications // IV International Seminar on Nanotechnologies. September, 17-21, Gavana, Cuba, 2012;
30. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hard and superhard multicomponent nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and oxidation resistance // 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN11, 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece, P. 8;
31. Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shtansky D.V. Superhard nanocomposite TiAlSiCN coatings with exceptionally high thermal stability // The 9th Asian European International Conference on Plasma Surface

- Engineering AEPSE 2013, Jeju Island, Korea, August 25-30, 2013, Flash Memory Card;
32. Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Штанский Д.В., Левашов Е.А. Создание Покровий В Системе Ti-Al-Si-C-N С Заданной Наноконпозиционной Структурой, Обеспечивающей Высокую Твёрдость И Термическую Стабильность // V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. /Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, С. 135-136;
33. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N. Electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings // ICMCTF 2013, San Diego, USA, April 29 – May 3, book of abstracts, BP66.
34. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Structural changes in TiAlSiCN coatings in temperature range of 900-1600°C // NANOSMAT 2014, Dublin, Ireland, September 8-11, Abstract book, p. 91-92.
35. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Купцов К.А. Способ получения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней // Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела ОИС № 11-164-2010 ОИС от 12 марта 2010 г.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 161 странице, содержит 9 таблиц, 42 рисунков. Список использованной литературы содержит 206 источников.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Обоснование необходимости упрочнения режущего инструмента

Механообработка является основным производственным процессом в машиностроительной отрасли. Основные современные тенденции механообработки, обеспечивающие большую производительность и сокращение себестоимости изготавливаемой продукции, приведены ниже:

- Максимальная скорость удаления материала при оптимальных режимах резания (скорость, подача и глубина резания);
- Черновая и чистовая обработка, выполняемая с одного устнова;
- Производство заготовок с профилем, близким к заданному;
- Создание механообрабатывающих центров для выполнения различных операций в едином технологическом цикле;
- Повышенная точность черновой, например, токарной обработки для замены шлифовки или сверления для замены развёртывания;
- Обработка деталей из труднообрабатываемых материалов или заготовок с твёрдостью 60 HRC и выше (прошедших термическую обработку) с целью устранения некоторых операций абразивной обработки.
- Эффективное охлаждение зоны контакта инструмент заготовка;
- Эффективная организация переработки СОЖ, удовлетворяющая требованиям законодательства по охране окружающей среды;
- Полный или частичный отказ от СОЖ для сокращения расходов на её утилизацию;
- Сведение времени простоя оборудования к минимуму;
- Минимальное время перенастройки оборудования;
- Быстросменная инструментальная оснастка;
- Повышение ресурса изнашиваемых частей, инструмента и т.д. с целью сокращения времени, необходимого на замену;

- Стандартизация режущего инструмента и вспомогательного оборудования с целью сокращения их номенклатуры;
- Обеспечение максимальной безопасности для человека и оборудования;
- Повышения срока службы оборудования (проведение технического обслуживания).

Реализация некоторых из перечисленных направлений развития металлообработки накладывает определённые ограничения на режущий инструмент (РИ) и невозможна без разработки новых материалов для РИ. Так, интенсификация режимов резания с целью получения максимальной скорости удаления обрабатываемого материала приводит к увеличению тепловыделения в области контакта РИ с обрабатываемым материалом или стружкой. Помимо этого время контакта стружки и РИ сокращается, уменьшая при этом теплоотвод из зоны механической обработки в стружку. При оптимальных режимах резания со стружкой отводится до 75% образующего тепла. Было показано, что при обработке хромомолибденовой стали AISI 4140 температура в области стружкообразования достигала 950 и 1150 °C при скоростях резания 750 и 925 м/мин, соответственно [1]. Kitagawa и др. проводили исследования влияния температуры в зоне резания на скорость износа РИ [2]. В качестве материалов для заготовок были выбраны Inconel 718 и сплав Ti-6Al-6V-2Sn, температура в зоне резания определялась с помощью метода перерезаемой термопары. Проведённые исследования показали, что при увеличении скорости резания титанового сплава с 50 до 400 м/мин температура в зоне резания увеличивалась с 400 до 1050 °C. При обработке стали AISI 4140 температура в зоне резания изменялась от 950 до 1200 °C при увеличении скорости резания с 50 до 300 м/мин.

Следующей тенденцией в металлообработке, накладывающей серьёзные ограничения на режущий инструмент, является сухое резание [3]. Сухое резание — это обработка с использованием специальных инструментов без

СОЖ или с подводом микродоз СОЖ (в пределах 20...50 см³/ч и менее с измельчением капель до 3...5 мкм). Это позволяет крупным промышленным предприятиям значительно сократить эксплуатационные расходы по сравнению с традиционным обильным использованием СОЖ, решить ряд экологических проблем, связанных с утилизацией СОЖ, удалением продуктов разложения СОЖ из воды и очисткой стружки от СОЖ, а также сократить энергопотребление оборудования [4].

Теоретической основой для внедрения сухой обработки послужил тот факт, что СОЖ не снижает температуру в зоне непосредственного контакта стружки с инструментом. Более того, применение СОЖ во многих случаях является фактором, ограничивающим производительность, так как увеличение скорости резания при использовании СОЖ приводит к возникновению микротрещин в материале инструмента. Повышение скорости резания увеличивает вероятность возникновения трещин. На практике это означает, что применение СОЖ ограничивает возможности высокоскоростной обработки. При сухой обработке появляется возможность существенно повысить скорость резания, так как отсутствует опасность появления трещин в инструментальном материале при охлаждении режущей кромки потоком СОЖ. Соответственно увеличивается стойкость инструмента. Обработанные без применения СОЖ детали не имеют признаков коррозии, не нуждаются в очистке, имеют лучшее качество поверхности, сокращается площадь, занятая оборудованием. Вместе с тем, отказ от СОЖ требует применения новых материалов для обрабатываемого инструмента, а в отдельных случаях — и станков.

Помимо традиционной металлообработки в промышленности также применяют твёрдую обработку (Hard machining) и высокоскоростную обработку (High speed machining).

Твердая обработка – это обработка деталей твердостью выше 45 HRC [5]. Принцип твердого точения заключается в том, что в зоне среза из-за специально подобранной геометрии инструмента и режимов резания обрабатываемый материал нагревается и пластифицируется. Если твердость

материала была 62 HRC, то в зоне среза пластифицированный материал имеет твердость около 25 HRC, а полученная стружка – 45 HRC.

Высокоскоростная обработка обычно ассоциируется с фрезерованием при больших скоростях вращения инструмента до 100 000 об/мин [6]. Типичные значения скоростей вращения и подачи для механообрабатывающих центров составляют 10 000 – 20 000 об/мин и до 20 м/мин, соответственно. Однако для обработки закалённых сталей характерными являются более низкие скорости подачи <10 м/мин. Данная технология применяется для обработки деталей авиакосмической отрасли (например, лонжеронов из алюминиевых сплавов) [2, 7, 8], а также штампов и пресс-форм, изготовленных из закалённой стали [9, 10]. Изготовление последних с помощью высокоскоростной обработки обладает существенными преимуществами по сравнению с традиционными методами, которые включают в себя этапы фрезерования в отожжённом состоянии, термической обработки, электроэрозионной обработки и шлифовки [11].

Таким образом, материалы РИ для современных процессов металлообработки должны обладать комплексом свойств:

- Высокая износостойкость, в том числе и абразивная;
- Высокая твёрдость, в том числе и при повышенных температурах (что важно при высокоскоростной обработке сплавов, применяемых в аэрокосмической промышленности);
- Высокая трещиностойкость;
- Высокая жаростойкость;
- Высокая термическая стабильность (стабильность структуры и свойств при повышенных температурах);
- Высокая коррозионная стойкость;
- Низкий коэффициент трения в паре с обрабатываемым материалом;
- Высокое сопротивление термическому удару

В настоящее время для создания РИ применяется широкий спектр материалов, обладающих рядом перечисленных свойств, но ни один из них не способен удовлетворить всем требованиям, налагаемым на РИ современными процессами металлообработки. В связи с этим существует тенденция создания материалов для РИ, которые обладают всё большим набором свойств, расширяя тем самым область применения данного материала по сравнению с присутствующими на рынке аналогами.

Основные материалы для РИ можно разделить на 6 групп:

- Быстрорежущие инструментальные стали;
- Твёрдые сплавы;
- Керметы (металлокерамические материалы);
- Кубический нитрид бора;
- Керамические материалы;
- Поликристаллические алмазы.

Быстрорежущие стали представляют собой класс высокоуглеродистых сталей с большим содержанием легирующих элементов: вольфрама, молибдена, хрома, ванадия и кобальта. Средняя твёрдость быстрорежущих сталей составляет 60 – 70 HRC, максимальная рабочая температура ~ 500 – 600 °С. Основным преимуществом данного класса материалов являются высокая прочность и трещиностойкость. Однако как для высокоскоростной обработки, так и для обработки авиационных сплавов и закалённых сталей, быстрорежущие сплавы практически не применяются из-за низкой твёрдости и недостаточной прочности при высоких температурах. Обычно РИ из данных сталей применяются при скоростях резания до 30 м/мин.

Твёрдые сплавы – это класс материалов, полученных методами порошковой металлургии из карбидов (в основном применяется карбид вольфрама) и металлов группы железа в качестве связки (чаще всего кобальт). Не исключено также добавление небольшого количества карбидов титана, тантала или ванадия. Свойства полученных твёрдых сплавов зависят от двух параметров: от соотношения связки и карбидной фазы и от размера карбидных

частиц. Данные материалы обладают высокой твёрдостью (600...2100 HV) и износостойкостью, а также жаростойкостью до 800 °С, что позволяет использовать твердосплавный РИ при скоростях резания 30 – 360 м/мин. На данный момент этот материал является основным для твёрдой и высокоскоростной обработки.

Из-за дефицита вольфрама, а также из-за растущего интереса к сухой обработке, была разработана группа безвольфрамовых твердых сплавов, называемых **керметами**. Современные керметы состоят из зёрен карбидов, нитридов и карбонитридов титана, связанных металлической (никель, кобальт) основой [12, 13]. Также в их состав добавляют небольшое количество карбидов тантала, вольфрама, молибдена, ниобия или ванадия для улучшения спекаемости и эксплуатационных свойств [14–16]. Эти сплавы по сравнению с вольфрамовыми твердыми сплавами имеют меньшую прочность на изгиб, ударную вязкость, чувствительны к перепаду температур. К преимуществам стоит отнести высокую жаростойкость (до 1000°C), высокую твёрдость при повышенных температурах, что позволяет работать на более высоких скоростях резания, а также высокую химическую стабильность.

Основными **керамическими материалами** для РИ являются оксидная керамика (Al_2O_3 [17], $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZiO}_2$ [18]), смешанная керамика ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ [19], $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2$ [20]), нитрид кремния (Si_3N_4 [21]) и керамика, армированная нитевидными кристаллами SiC [22]. Основными преимуществами данных материалов являются [23]: высокая твёрдость (в том числе при повышенных температурах), термическая стабильность, абразивная и коррозионная стойкость, низкая химическая активность. Перечисленные преимущества позволяют достигать высоких скоростей резания до 900 м/мин [24]. К недостаткам керамических материалов для РИ относят низкое сопротивление ударным нагрузкам или трещиностойкость и низкую теплопроводность. Низкая прочность является основной проблемой при обработке никелевых сплавов.

Кубический нитрид бора представляет собой композиционный материал, состоящий из кристаллической фазы нитрида бора и связки из

кобальта, циркония, тантала, хрома или керамики [25]. Данный материал обладает высокой твёрдостью (более 95 HRC) [26], стойкостью к абразивному износу и химической инертностью до 1400 °С, что позволяет использовать скорости резания свыше 1200 м/мин [24]. РИ из кубического нитрида бора применяются для обработки (особенно высокоскоростной) закалённого чугуна, металлокерамики, твёрдых покрытий, перлитного чугуна и твёрдых сталей (55 HRC). Из-за склонности к химическому износу РИ из кубического нитрида бора не применяют для обработки высокопрочного чугуна, титана и низкоуглеродистых сталей.

Режущие пластины из **поликристаллического алмаза** изготавливают путём спекания зёрен искусственного алмаза с кобальтом, связками на его основе или без использования связок при высоких температурах (до 2500 °С) и давлениях (15 ГПа и более) [27]. Алмазный режущий инструмент обладает рядом превосходных химических, физических и механических свойств, таких как низкий коэффициент трения и термического расширения, высокая твёрдость (до 120 ГПа [27]), износо- и коррозионная стойкость. Однако при обработке чёрных металлов и температурах в зоне резания свыше 600 °С из-за высокого химического сродства углерода и железа наблюдается высокий износ алмазного инструмента. Очень часто небольшие режущие кромки из поликристаллического алмаза закрепляют на твёрдосплавных пластинах, что позволяет повысить ресурс таких пластин в 50 и более раз [28]. В настоящее время алмазный РИ широко применяют при обработке силуминов [29].

1.2 Методы повышения физико-механических свойств поверхности режущего инструмента

Современные методы поверхностной модификации инструментальных материалов по энергетическим затратам и временному фактору с целью придания им нового комплекса свойств можно разбить на следующие основные группы:

- методы механической модификации поверхностных свойств инструментальных материалов путем пластического деформирования;
- химико-термическая обработка (ХТО), к которой можно отнести азотирование, цементацию, карбонитрацию, оксидирование, борирование в газовых, жидких средах, тлеющем газовом электрическом разряде;
- модификация свойств инструментальных материалов путем физико-химического воздействия, которое включает: электроискровое, магнитно-импульсное, ультразвуковое упрочнение;
- модификация свойств инструментальных материалов путем физического воздействия, к которому можно отнести лазерную обработку и ионную имплантацию.

В мировой и отечественной практике производства режущего инструмента наибольшее применение, среди перечисленных выше методов, получили методы ХТО. Методы модификации свойств инструментального материала путем физического воздействия (лазерное упрочнение, модификация путем ионной имплантации) хотя и не нашли достаточно широкого практического применения, однако имеют хорошую перспективу применения в будущем из-за возможностей направленного изменения свойств инструментальных материалов.

Химико–термическая обработка. К методам ХТО относятся процессы, сочетающие в себе термическое и химическое воздействие на рабочие поверхности инструмента, с целью изменения состава, структуры и свойств поверхностного слоя инструментального материала [30]. Как правило, ХТО позволяет повысить твердость и износостойкость приповерхностных слоев инструмента, сопротивляемость коррозии, жаростойкость (теплостойкость), т.е. механические и физико-химические свойства рабочих поверхностей инструмента. Состав, строение и физико-механические свойства диффузионного слоя инструментального материала зависят от состава насыщающей среды, температуры и продолжительности процесса ХТО. Наилучшей средой, с точки зрения активности насыщающего элемента,

является газовая среда и, в частности, азот (азотирование), углеродосодержащие газы (цементация) или их смеси (карбонитрация, нитроцементация), а также бор (борирование).

ХТО (низко- или высокотемпературная) в газовой среде может привести к браку инструмента из-за существенных линейных деформаций. Этот недостаток в значительной мере может быть устранён при ХТО в плазме тлеющего разряда, в частности, при ионном азотировании.

Ионное азотирование получило применение при производстве инструмента из быстрорежущих сталей и позволяет повысить период стойкости режущего инструмента (сверла, метчики, концевые фрезы) до 1,5 раз.

Лазерная модификация. Сущность лазерной модификации состоит в мощном импульсном ($\tau = 10^{-3} \dots 10^{-6}$ с) или непрерывном воздействии светового пучка чрезвычайно большой плотности энергии, что вызывает локальный (практически мгновенный) нагрев поверхности до температур, превышающих не только температуры структурно-фазовых превращений металла, но и в некоторых случаях температуру плавления [31]. С учетом высоких скоростей охлаждения, за счет отвода тепла в основную массу металла, которые на 1 – 2 порядка превышают скорости охлаждения при закалке инструмента, в поверхности инструментального материала формируется мелкозернистая (мартенсит и незначительное количество остаточного аустенита) или даже псевдо аморфная структура, имеющая повышенную (на 20...30 %) твердость на глубине до 0,2 мм. Лазерную модификацию проводят в атмосфере воздуха или защитного газа (например, аргона).

Для модификации свойств рабочих поверхностей режущего инструмента используют несколько типов технологических лазеров, оснащенных следующими источниками генерации лазерного излучения: газовые с накачкой электрическим разрядом (CO₂-лазер) и твердотельные с рабочим телом в виде кристалла из алюмо-иттриевого граната (АИГ).

В настоящее время технологические CO₂-лазеры достаточно широко применяются для упрочняющей обработки различных РИ из быстрорежущей стали и твердых сплавов.

Ионная имплантация. Сущность данного метода заключается в обработке (бомбардировке) поверхностей РИ потоком ускоренных ионов с энергиями порядка 20...200 кэВ, в результате которой происходит внедрение ионов и атомов легирующих элементов в тонкие приповерхностные слои материала РИ с образованием упрочняющих фаз и соединений [32].

Можно выделить две области модифицированного приповерхностного слоя инструментального материала в результате ионной имплантации. Первая область, непосредственно примыкающая к внешней поверхности, имеет сильно измененный химический состав (легированный слой, толщина которого обычно составляет 50 – 100 нм). Вторая область, являющаяся переходным слоем между исходным и модифицирующим материалами, характеризуется наличием дефектов деформационного типа с сильно измененной дислокационной структурой. Толщина этого слоя существенно превышает толщину модифицированного слоя.

Следует отметить, что технология ионной имплантации с целью формирования прогнозируемых свойств поверхностного слоя инструментального материала является перспективной с точки зрения создания композиционных материалов с оптимальным набором поверхностных и объемных свойств.

Ионная имплантация позволяет увеличить период стойкости РИ в 1,5 – 4 раза. При этом не увеличивается радиус скругления режущих кромок, что чрезвычайно важно для РИ, предназначенного для чистовых операций.

Осаждение защитных покрытий. Данный способ является наиболее эффективным и развивающимся из всех выше упомянутых способов, позволяет резко повысить эксплуатационные качества РИ, расширяя тем самым его область применения [33].

Появление износостойких покрытий совершило революцию в металлообработке потому, что совпало во времени с двумя другими значительными процессами. Так, благодаря износостойким покрытиям, была поставлена точка в развитии инструмента с напайными пластинами. Конструкции инструментов со сменными неперетачиваемыми пластинами показали значительно более высокий потенциал, поскольку износостойкое покрытие легко может быть нанесено только на сменную режущую часть, и тем самым сборные инструменты сразу получили решающее конкурентное преимущество. Также в этот период стала активно развиваться автоматизация металлорежущего оборудования на базе ЧПУ. Инструменты со стабильной геометрией режущей части, восстанавливаемой за счет замены режущей кромки поворотной пластины с высокими эксплуатационными характеристиками, полученными от применения износостойких покрытий, были жизненно необходимы для исключения потребности постоянного контроля оператора за процессом обработки.

Как уже было упомянуто выше, современная металлообработка накладывает существенные ограничения на РИ, и, чтобы увеличить ресурс и универсальность РИ, а также сократить расходы, связанные с процессом механообработки, защитные покрытия должны обладать целым комплексом свойств, таких как оптимальная микроструктура [34–37], высокие механические и трибологические свойства (также при повышенных температурах) [37, 38], высокая стойкость к окислению [34, 39], термическая стабильность [34, 36], стабильный и предсказуемый износ [40], стойкость к ударно-циклическому нагружению.

1.3 Классификация покрытий по структуре

1.3.1 Однофазные покрытия

Развитие износостойких покрытий началось с TiN и TiC. Поначалу область использования покрытий на основе тугоплавких соединений титана

ограничивалась режущим инструментом. Ряд исследований позволил сделать вывод о том, что TiC в основном уменьшает износ по задней поверхности режущей пластины (т.е. хорошо работает на истирание), в то время как TiN уменьшает образование лунки на передней грани резца, замедляя диффузию материала в стружку. Покрытия TiC обладают превосходными трибологическими свойствами, и при оптимальных режимах осаждения коэффициентом трения по стали ШХ15 для этих покрытий составляет около 0,2 [41], в то время как для TiN коэффициент трения находится в диапазоне 0,6 – 0,8 [42]. Жаростойкость покрытий TiC и TiN является одним из основных недостатков и составляет 400 и 700 °С, соответственно [43]. Термическая стабильность этих покрытий находится также на недостаточно высоком уровне 700 °С [44]. Оба покрытия обладают высокими механическими характеристиками. Так, твёрдость покрытия TiN достигает 26 ГПа [45], а TiC 27 ГПа [46].

Наравне с TiN широкое распространение в промышленности получили также покрытия CrN, которые характеризуются сочетанием высоких механических, трибологических, коррозионных свойств и стойкостью к высокотемпературному окислению. Твёрдость данных покрытий составляет 18,5 – 22,8 ГПа [47–49], коэффициент трения по стали 0,5 – 0,9. Но, несмотря на более низкие механические и трибологические свойства, скорость приведённого износа для покрытий CrN на порядок ниже, чем у TiN [49]. Также РИ, упрочнённый покрытием CrN, обладает большим ресурсом при сухом сверлении серого чугуна, чем TiN [47].

1.3.2 Бинарные однофазные покрытия, легированные третьим элементом

Легирование покрытий TiN, TiC, CrN, ZrN и т.д. третьим элементом, обладающим растворимостью в основной фазе, способствует значительному улучшению различных свойств базовых покрытий. К данному типу покрытий относятся Ti-Al-N, Cr-Al-N, Ti-C-N и т.д.

Так, покрытия Ti-Al-N находят широкое применение благодаря их высокой твердости до 33 ГПа [34], относительно низкому коэффициенту трения 0.5 – 0.6 [50], жаростойкости до 800 °C [51], термической стабильности до 1000 °C [44] а также более высоким эксплуатационным характеристикам при сверлении, фрезеровании и точении по сравнению с покрытиями на основе TiN и Ti-C-N [51]. Также покрытие Ti-Al-N создает тепловой барьер, практически изолирующий инструментальный материал. Вследствие чего происходит перераспределение тепловых потоков, и большая часть тепла уходит в стружку. Существенное увеличение жаростойкости покрытий Ti-Al-N по сравнению с TiN связано с тем, что при повышенных температурах происходит образование плотного оксидного слоя Al_2O_3 , который предотвращает как диффузию атомов кислорода в покрытие, так и диффузию атомов титана на поверхность.

Ряд зарубежных компаний, таких как Balzers [52, 53], Platit [54], CemeCon [55] и Ceratizit [56] наладили производство режущего и обрабатывающего инструмента с покрытием Ti-Al-N.

Покрытия на основе Ti-C-N обладают всеми преимуществами покрытий TiN и TiC, являясь их твёрдым раствором. Благодаря высокой твёрдости на уровне 30 ГПа, низкому коэффициенту трения 0,15 – 0,2 [57, 58] и высокой термической стабильности покрытие Ti-C-N широко применяется в процессах, в которых необходимы достаточно высокие антифрикционные свойства. Низкий коэффициент трения связан с присутствием в покрытии аморфного углерода, который выполняет роль твёрдой смазки. Благодаря этому комплексу свойств, износостойкость покрытий Ti-C-N по сравнению с TiN может быть увеличена в 2,5 – 4 раза. Также, в отличие от покрытий на основе TiC, имеющих склонность к отслаиванию из-за высоких внутренних напряжений, покрытия Ti-C-N обладают незначительными сжимающими напряжениями, что приводит к лучшей адгезии к подложке.

Покрытия CrAlN находят всё большее применение благодаря высокой стойкости к окислению и высокой пластичности. Также как и Ti-Al-N, покрытия CrAlN с небольшим содержанием алюминия состоят из твёрдого

раствора AlN в CrN. Твёрдость покрытий CrAlN достигает 33 ГПа, а коэффициент трения 0,7 [59]. В работе Vanakh et al. [9] изучали стойкость покрытий $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.63$) к окислению при температурах 400 – 900°C. Было установлено, что при $0.2 \leq x \leq 0.63$ покрытия являются стойкими к окислению даже при температуре 900°C. Отожжённые покрытия с $x > 0.2$ имели тенденцию к образованию аморфных оксидов алюминия и хрома, что может являться причиной более высокой стабильности и стойкости к окислению.

1.3.3 Покрытия с двухфазной структурой (вязкая фаза/твёрдая фаза)

Для того чтобы компенсировать хрупкость керамических покрытий часто в них вводят вязкую фазу. В этом случае увеличение прочности связано с двумя механизмами: (1) релаксация полей напряжений у вершины трещины или затупление вершины трещины в вязкой фазе и (2) перекрытие трещин позади её вершины (Рисунок 1). В своих работах Musil и др. вводили в нитридные покрытия (ZrN, TiN) медь [60, 61], никель [62–64] и иттрий [65]. При этом наблюдалось измельчение структуры (размер кристаллитов ~ 10 нм) и увеличение твёрдости и прочности исследуемых покрытий. Оптимальные механические свойства были получены при большем содержании объёмной доли зернограницной (металлической) фазы, чем кристаллической [66].

Введение металлической фазы с целью образования покрытий Me/a-C или Me/a-C:H (Me = Cu, Ni или Ag) позволяет существенно повысить прочность покрытий [67–71], но может привести к снижению твёрдости. Избежать снижения механических свойств в данном случае можно путём внедрения в покрытие нанокристаллической фазы. Так, в работе [72] авторы осаждали покрытия из аморфного углерода, легированного алюминием, с распределёнными в них кристаллитами TiC. Это позволило сохранить высокую прочность (упругое восстановление $\sim 55\%$) и твёрдость на уровне 20 ГПа.



Рисунок 1 – Схематическое изображение механизмов упрочнения при введении в покрытие вязкой фазы (тёмные зоны): (1) деформация вязкой фазы или затупление вершины трещины, (2) перекрытие трещины

1.3.4 Наноструктурированные покрытия

Данный подход основан на том, что в покрытии создаётся структура, затрудняющая зарождение и распространение трещин. При зарождении трещины эффективные напряжения на её вершине должны превышать напряжения разрушения материала. Напряжения у вершины трещины зависят от коэффициента концентрации напряжений, который может быть оценен по следующей формуле:

$$\frac{\sigma_{tip}}{\sigma_{applied}} = 1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}}, \quad (1)$$

где $2a$ – это длина трещины, а ρ – радиус вершины. Так как размер трещины (или дефекта) обычно пропорционален размеру зерна, коэффициент концентрации напряжений (т.е. напряжение у вершины трещины) может быть существенно снижен при уменьшении размера зерна до нескольких десятков нанометров и менее. Помимо этого, т.к. трещина распространяется через области с наименьшей энергией связей (чаще всего, границы раздела),

замедление распространения трещин может быть реализовано путём упрочнения границ зёрен и усложнения их конфигурации.

Эти принципы легли в основу разработанной Veprek и др. концепции создания сверхтвёрдых покрытий, и были детально описаны в ряде обзоров [73, 74]. Данная концепция основана на теории спинодального распада и сегрегации вторичных фаз, не растворимых в объёме кристаллических зёрен. Что в свою очередь приводит к самоорганизации наноструктур. Высокая твёрдость таких покрытий объясняется малым размером кристаллитов. Это связано с тем, что при размерах зёрен 5 – 8 нм невозможны генерация и распространение в них дислокаций, или вероятность возникновения этих дефектов существенно снижена. Максимальная твердость достигается в том случае, когда нанокристаллиты на основе тугоплавких соединений окружены монослоем ковалентного нитрида, например Si_3N_4 (nc-Me_nN/a- Si_3N_4), что препятствует зёрнограничному проскальзыванию и распространению дислокаций по границам раздела. Следует отметить, что полная фазовая сегрегация, как правило, наблюдается при осаждении плёнок при высоких температурах (500 – 600 °C), что ограничивает область применения таких покрытий. В настоящее время покрытия TiSiN используются на практике, например фирмой HVM Plasma Ltd, Чехия [75]. Нанокристаллическая фаза может быть основана на нитридах, карбидах, боридах и оксидах, в то время как аморфная фаза может также содержать металлы и алмазоподобный углерод.

Эта концепция была с успехом опробована на ряде систем, таких как, nc-TiN/a- Si_3N_4 [76], nc-MeN/a-C [77], nc-W₂N/a- Si_3N_4 [77], nc-VN/a- Si_3N_4 [78], nc-TiN/a- Si_3N_4 /a- и nc-TiSi₂ [79], nc-TiN/a-BN [80] и nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ [81, 82]. В покрытиях nc-TiN/a- Si_3N_4 /a- и nc-TiSi₂ (Рисунок 2) кристаллиты нитрида и силицида титана заключены в аморфную матрицу Si_3N_4 . Также присутствует небольшое количество аморфного силицида титана.

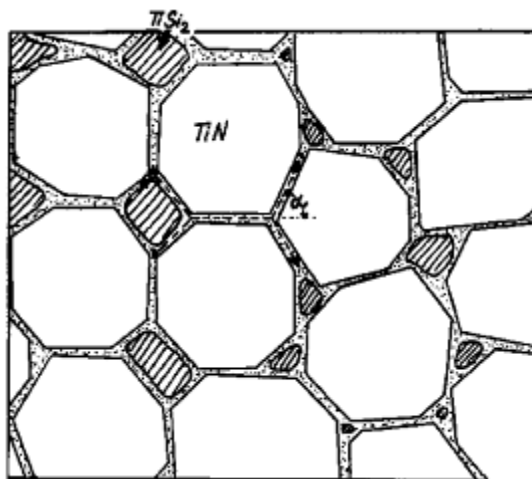


Рисунок 2 – Схематическое изображение наноструктуры покрытий nc-TiN/a-Si₃N₄/a- и nc-TiSi₂ [79]

Вместе с тем, существует большое количество работ, в которых высокие механические и трибологические свойства достигаются за счет интенсивной ионной бомбардировки, которая приводит к формированию различных неравновесных наноструктурных состояний [83, 84]. В процессе осаждения покрытий в интервале 100 – 350 °С, аморфная фаза, как правило, образуется преимущественно в виде локализованных участков, а не в виде тонких аморфных прослоек по границам кристаллитов [85]. Контролируемое введение “аморфизаторов”, например бора или кремния, позволяет управлять структурой и свойствами наноструктурных пленок. Так, при содержании кремния в покрытии TiSiN порядка 2 – 6,5 %, покрытия имеют максимальную твёрдость и структуру nc-TiN_x/a-Si₃N₄. С увеличением содержания кремния структура покрытия меняется на nc-TiSi_x/a-TiN, что приводит к резкому уменьшению твёрдости.

В работе [86] авторами было сделано предположение, что заменой кремнию в качестве аморфизатора покрытий TiN может служить бор, способный обеспечить большую структурную гибкость аморфной прослойке. Помимо этого, связи B-N сильнее, чем Si-N. Главной проблемой при осаждении покрытий TiBN является возможность образования гексагонального BN, обладающего невысокой твёрдостью. Авторами было доказано, что при

реализации концепции спинодального распада TiN-BN образование h-BN энергетически невыгодно. Таким образом, при варьировании азота и бора были получены различные покрытия nc-TiN/a-TiB₂ и nc-TiN/nc-TiB₂/a-BN и nc-TiN/a-TiB₂/a-BN. Покрытия TiBN обладали твёрдостью 40 – 50 ГПа при размерах структурных составляющих <15 нм, и 30 – 40 ГПа от 15 до 40 нм. Также было установлено, что оптимальная твёрдость покрытий достигается при содержании бора на уровне 2 – 6 ат.%. Эта концентрация соответствует толщине аморфной прослойки BN равной примерно 1 монослою. Эта особенность также характерна и для покрытий TiSiN [87], для которых оптимальные свойства были получены при толщине аморфной прослойки Si₃N₄ соответствующей 1 монослою.

В работе [88] исследовались покрытия TiN, легированные Al и C. Идея заключалась в получении нанокпозиционной структуры на основе ГЦК фазы (Ti, Al)(C, N) и аморфной прослойки углерода. Было установлено, что при содержании углерода < 8 ат.% покрытие состояло лишь из метастабильной ГЦК фазы. При 8 ат.% < C < 16,5 ат.% структура покрытий представляла собой ГЦК фазу и отдельные нанокластеры углерода по границам раздела зёрен. Когда концентрация углерода превышала 16,5 ат.% нанокристаллиты (Ti, Al)(C, N) были полностью окружены прослойкой аморфного углерода. Также было выявлено, что механические и трибологические свойства, а также термическая стабильность являются функцией от содержания углерода в покрытии, и, как следствие, от его структуры.

1.3.5 Градиентные покрытия

Градиентный подслои часто используется для снижения концентрации трещин и улучшения адгезии между покрытием и подложкой. На начальном этапе осаждения подложка покрывается слоем, обеспечивающим высокую адгезионную прочность покрытия. После этого осаждается переходный слой, в котором состав покрытия равномерно (или неравномерно) выводится на

уровень основного слоя покрытия [89]. Такой подход используется при осаждении толстых (до 5 микрон) покрытий с высокой износостойкостью: c-BN с градиентным B(C,N) слоем (2,7 мкм) [90], WC-Ni с изменением объёмной доли карбида вольфрама от поверхности к подложке [91]. Zhang и др. осаждали градиентное покрытие a-C на инструментальную сталь с помощью магнетронного распыления с изменяемым напряжением смещения от -20 до -150 В [92]. Покрытие обладало относительно высокой твёрдостью (25 ГПа) и высокой прочностью (упругое восстановление ~ 57.6%). Постепенное изменение напряжения смещения во время осаждения привело к тому, что нижний слой покрытия обладал максимальным соотношением sp^2/sp^3 углерода, с чем связаны низкие остаточные напряжения и превосходная адгезия покрытия. Верхний слой содержал минимальное соотношение sp^2/sp^3 углерода, что привело к оптимальным трибологическим свойствам.

1.3.6 Многослойные покрытия

Многослойные покрытия состоят из набора последовательно осаждённых слоёв с отчётливой границей раздела между ними. В пределах одного слоя покрытие гомогенно как по составу, так и по структуре. Многослойный подход позволяет существенно изменять различные свойства по сравнению с базовыми покрытиями. Выбор материалов слоёв играет важную роль. На рисунке 3 приведены примеры материалов, которые потенциально могут применяться в многослойных покрытиях. Материалы с ковалентными связями обладают высокой твёрдостью и термической стабильностью. Для материалов с металлическими связями характерны высокие значения адгезии и прочности. Материалы с ионной связью демонстрируют отличную стабильность и инертность как при нормальных условиях, так в условиях повышенных температур.



Рисунок 3 – Твёрдые материалы для нанокпозиционных покрытий и изменение их свойств в зависимости от типа связей [93]

За последние 10 лет было разработано большое количество многослойных покрытий в системах:

- а) **керамика/керамика** (TiN/MeN, Me = Cr, Zr, Mo, Nb, Ta [94–96]; AlTiN/MeN, Me = Cr, Zr, Mo, V, W, Nb [97, 98], TiSiN/CrN [99], ZrN/W₂N [100], CrN/ZrN [101], Ti-Al-N/TiAlZrN [102], Ti-Al-N/Si₃N₄ [103], TiC/Al₂O₃ и TiN/Al₂O₃ [104]);
- б) **керамика/металл** (AlTiN/Cu [105], ZrN/W [106], CrN/Cr [107], TiN/CrN/Ti [108] и Ti-Al-N/Mo [109]);
- в) **керамика/DLC** (например, TiC/a-C [110], CrN/DLC [111]).

Многослойные покрытия также могут быть основаны на одном материале, но с различной микроструктурой в промежуточных слоях. Примером такого материала является алмазоподобное покрытие a-C с различным соотношением sp^2 и sp^3 гибридизаций углерода в слоях [112]. При разработке многослойных покрытий важную роль играют количество слоёв, толщина каждого слоя, соотношение толщин слоёв и период чередования слоёв. Варьируя эти параметры можно существенно повысить (по сравнению с материалами слоёв) механические и трибологические свойства покрытий, их термическую стабильность, стойкость к циклическим ударным нагрузкам, и, в

случае покрытий для режущего инструмента, значительно увеличить его ресурс.

В многослойных покрытиях количество слоёв, толщина каждого промежуточного слоя, а также соотношение толщин различных слоёв позволяют существенно изменять структуру и свойства покрытий. Например, ударная вязкость многослойных покрытий TiC/TiB_2 изменялась с 3,34 до $2,52 \text{ м}^{1/2}$ при увеличении количества слоёв с 4 до 10 [113]. В работе [114] авторами было изучено влияние периода двойного слоя покрытий TiN/CN_x , полученных магнетронным распылением мишеней из титана и графита в реакционной среде Ar+N_2 . При изменении периода с 40,5 нм до 4,5 нм твёрдость полученных покрытий возросла с 12,5 до 31 ГПа (твёрдость исходных компонентов TiN и CN_x составляла 24,5 и 16,5 ГПа, соответственно), остаточные напряжения изменились с 1,5 до 4,3 ГПа, а коэффициент трения в паре с контртелом из Si_3N_4 снизился с 0,3 до 0,16. При уменьшении периода слоёв с 9,7 до 1,8 нм у покрытий TiN/TiBN также наблюдалось увеличение твёрдости с 18,7 до 29,5 ГПа, причём твёрдость исходных компонентов TiN и TiBN составляла 22,7 и 16,8 ГПа, соответственно [115]. Данная зависимость механических свойств многослойных покрытий от периода двойного (или более) слоя наблюдается довольно часто. Так, для покрытий $\text{CrN/W}_2\text{N}$ наблюдается увеличение твёрдости с 20 до 30 ГПа при уменьшении периода двойного слоя с 79 до 12 нм [116]. Помимо этого, при варьировании периода слоёв существует возможность создания покрытий с превосходными антикоррозионными свойствами. В работе [117] проводилось сравнение электрохимического поведения покрытий NbN , TiN и TiN/NbN . Ток коррозии для базовых покрытий находился примерно на одном уровне и составлял примерно $1,3 - 1,4 \text{ мкА/см}^2$. Оптимальные защитные свойства были получены для покрытий TiN/NbN с периодом двойного слоя $\lambda = 3,6 \text{ нм}$. При этом ток коррозии в 0,5М NaCl составлял всего $0,4 \text{ мкА/см}^2$. Также существуют работы, в которых было выявлено влияние слоистой структуры на адгезионную прочность покрытий. Так, при проведении тестов по измерительному

царапанию покрытий CrN, CrCN и CrCN/CrN было установлено, что наибольшая критическая нагрузка 125 Н характерна именно для многослойных покрытий CrCN/CrN [118].

Частным случаем многослойных покрытий являются покрытия со структурой «super lattice». Такая структура формируется при использовании в качестве слоёв многослойного покрытия материалов с близкими кристаллическими решётками и толщиной одного слоя порядка 5 – 25 нм. Примером могут служить покрытия TiN/NbN [119], TaN/TiN [120, 121].

Ещё на ранних этапах работ по многослойным покрытиям рядом авторов было установлено, что их твёрдость зависит от периода чередования, и эта зависимость удовлетворяет соотношению Холла-Петча [122, 123].

1.3.7 Покрытия, способные к фазовому переходу

Основным представителем этой категории материалов является частично стабилизированный оксид циркония (Partially stabilized zirconia (PSZ)). Под действием механической нагрузки тетрагональный оксид циркония превращается в моноклинный с увеличением объёма. Такое фазовое превращение происходит в поле напряжений вокруг вершины трещины. Напряжения, вовлечённые в этот процесс, частично релаксируют и поглощают энергию разрушения. При получении подобных материалов ключевым моментом является стабилизация высокотемпературной тетрагональной фазы, что достигается при осаждении покрытий методами PVD. Так, в работе [124] авторами с помощью реакционного магнетронного распыления были получены метастабильные покрытия тетрагонального оксида циркония. Объёмная доля тетрагональной фазы контролировалась с помощью приложенного напряжения смещения и последующей термической обработки полученных покрытий. При изменении напряжения смещения от 0 до -850 В структура получаемых покрытий ZrO_2 изменялась от неупорядоченной равновесной моноклинной, неупорядоченной метастабильной тетрагональной

и, в конечном итоге, до тетрагональной структуры с сильной (111)-текстурой. Ещё одним потенциальным кандидатом для материалов, способных к упрочнению при фазовом переходе, являются покрытия TiNi, обладающие эффектом памяти формы. В этих покрытиях фазовые превращения аустенитной структуры в мартенситную под действием наведенных напряжений могут привести к частичной релаксации напряжений и, тем самым, повысить сопротивление распространению трещин [125].

1.4 Способы осаждения покрытий

1.4.1 Химическое осаждение из газовой фазы

Процессы химического осаждения (CVD) реализуются следующим образом: реакционные газы, содержащие все необходимые для формирования покрытия элементы, подаются в камеру, где реагируют и конденсируются на поверхности подложки [126, 127]. Обычно этот процесс происходит при высоких температурах около 800 – 1200 °С. Давление в реакционной камере может варьироваться в широком диапазоне от атмосферного до 1 Па и ниже. Существует несколько способов комбинированной обработки при химическом осаждении: применение лазеров или электронно-лучевых пушек, а также ионная бомбардировка растущего покрытия. Данные методы позволяют несколько снизить температуру подложки, при которой происходит формирование покрытий с плотной, однородной структурой и высокой адгезионной прочностью, что и является сильной стороной CVD процессов. В зависимости от технологических параметров состав, структура, ориентация и размер зёрен может существенно варьироваться. Химическое осаждение применяется для получения большого числа износостойких покрытий, в число которых входят бориды, карбиды, нитриды, оксиды, карбо- и оксинитриды практически всех переходных металлов [127–129].

1.4.2 Физическое осаждение из газовой фазы

Вакуумное напыление представляет собой группу методов получения покрытий, в которых атомарный поток осаждаемого вещества создается с помощью физических процессов испарения материалов в вакууме или распыления атомов поверхности исходного материала в результате бомбардировки ускоренными ионами или нейтральными атомами.

Образование покрытия определяется последовательностью ряда сложных физико-химических процессов: преобразование исходного осаждаемого материала в поток распыленных атомов; распространение потока в направлении поверхности напыления; соударением потока с поверхностью и последующей адсорбцией или десорбцией атомов на ней; поверхностной диффузией атомов к местам предпочтительного образования зародышей покрытия; миграцией, коалесценцией и ростом зародышей; срастанием островков в сплошную пленку, ростом сплошной пленки и образованием покрытия необходимой толщины. Каждый из этих этапов характеризуется рядом параметров, которые определяют, в конечном счете, эксплуатационные и функциональные характеристики осажденных покрытий.

Вакуумные методы нанесения покрытий делятся на две группы: методы физического осаждения из паровой фазы (PVD) и методы химического осаждения из газовой фазы (CVD). В свою очередь методы PVD включают термическое испарение, дуговое распыление и распыление ионной бомбардировкой.

1.4.2.1 Термическое испарение

При термическом испарении распыление материала осуществляется посредством его нагрева до температуры плавления или сублимации. Характер распределения испаряемого вещества в пространстве над испарителем определяется двумя основными параметрами: рабочим давлением в вакуумной

камере: высокий вакуум ($\lambda \gg d$), средний вакуум ($\lambda \approx d$) и низкий вакуум ($\lambda \ll d$), где λ - длина свободного пути молекул; d – линейный размер вакуумной камеры. Наиболее значимым показателем эффективности процесса является скорость испарения материала.

При термическом испарении для подвода энергии к испаряемому материалу используется один из следующих видов нагрева: резистивный, электронно-лучевой, лазерный или индукционный.

1.4.2.2 Дуговое распыление

Дуговое распыление – эффективный метод получения покрытий, при котором для испарения металлов в вакууме применяют дуговой разряд с нестационарными катодными пятнами, перемещающимися по поверхности со скоростью до 10 м/с. Дуговой разряд формируется в парах материала катода и весь электронный ток концентрируется в катодном пятне. Пятно объединяет две различные области – поверхность металла, нагретого до температур, намного превышающих температуру кипения, и прикатодную плазму, образующуюся в процессе формирования пятна или генерирующуюся при испарении. Высокие токи в пятне ($10^5 - 10^7$ А) обуславливают интенсивное испарение материала катода и появление микро капель в осаждаемом потоке.

Преимущества метода заключаются в следующем: высокая скорость роста покрытий (до 1 – 1,5 мкм, в зависимости от распыляемого материала и конфигурации вакуумной камеры); возможность управлять составом покрытия, используя одновременно несколько катодов или один многокомпонентный катод; высокая адгезионная прочность покрытий.

Один из наиболее серьезных недостатков метода – наличие капельной фазы в потоке частиц, поступающих на поверхность изделий - как правило, отрицательно влияет на свойства пленок и ограничивает применение метода. Данную проблему решают с помощью фильтрации дуги [130, 131].

1.4.2.3 Распыление ионной бомбардировкой

Ионное распыление – метод вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала.

Характеристикой процесса ионного распыления служит коэффициент распыления, определяемый средним количеством атомов мишени, выбитых с бомбардируемой поверхности.

$$S_j = \frac{K \cdot \Delta m}{A \cdot j \cdot \tau} \quad (1)$$

где S_j – коэффициент распыления;

K – Коэффициент, зависящий от выбора единиц измерения;

Δm – потеря массы материала;

A – массовое число атома;

j – ионный ток;

τ – время.

Коэффициент распыления определяется энергией и направлением падения ионов, природой взаимодействующих материалов, кристаллографической структурой и атомным строением бомбардируемой поверхности.

При энергиях ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5 – 10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии приводит к снижению коэффициента распыления, в связи с тем, что при этих энергиях часть ионов способна к имплантации в распыляемый материал. Диапазон энергий бомбардирующих ионов, представляющих интерес при получении покрытий, находится в пределах от 0,3 до 5 кэВ [132]. В зависимости от схемы распылительного устройства распыление происходит при давлении остаточных паров в диапазоне от 10 до 10^{-2} Па [133].

Существуют несколько разновидностей распыления ионной бомбардировкой: катодное, магнетронное и высокочастотное.

1.4.2.3.1 Катодное распыление

Катодного распыления реализуется следующим образом. Между распыляемым материалом (катодом) и анодом подается высокое напряжение 1 – 10 кВ для формирования тлеющего разряда. Положительные ионы инертного или реакционного газа ускоряются в электрическом поле и бомбардируют катод, вызывая его распыление. Распыленные атомы попадают на подложку и формируют покрытие.

Существует несколько схем катодного распыления: диодная схема, диодная схема со смещением, триодная схема и схема с автономным ионным источником.

К недостаткам метода относятся низкая скорость осаждения, загрязнение пленок рабочим газом вследствие проведения процесса при высоких давлениях; низкая степень ионизации осаждаемого вещества и невысокая адгезионная прочность полученных покрытий [134].

1.4.2.3.2 Магнетронное распыление

В магнетронных распылительных системах атомы распыляемого материала удаляются с поверхности мишени при ее бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Отличие данной схемы распыления от приведенных выше заключается в том, что электронная компонента плазмы «заморожена», в отличие от ионной, т.е. образовавшиеся ионы ускоряются в сторону мишени, а электроны дрейфуют в прикатодной области под действием скрещенных E и B полей (Рисунок 4).

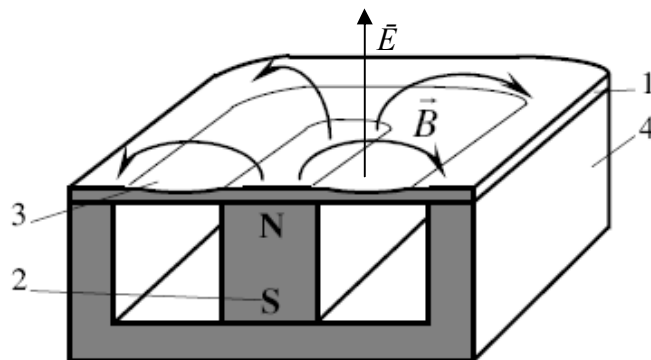


Рисунок 4 – Принципиальная схема магнетрона. 1 – мишень (катод),
2 – магнитная система, 3 – зона эрозии мишени, 4 – магнитопровод

Во многих случаях покрытия, полученные с помощью магнетронного распыления, по своим характеристикам превосходят покрытия, полученные с помощью других PVD методов. Вследствие этого магнетронное распыление широко применяется для осаждения твёрдых, износостойких, антифрикционных, коррозионностойких и декоративных покрытий, а также покрытий со специальными оптическими или электрическими свойствами [135].

Интерес к магнетронному распылению возрос с разработкой так называемой “несбалансированный” схемы магнетрона в 1980-х гг. [136] и магнетронного распыления в замкнутом магнитном поле, образованном несколькими источниками (CUFBMS) [137]. Импульсное магнетронное распыление – это ещё один важный, относительно недавно появившийся метод распыления, успешно применяющийся для осаждения покрытий в реакционной среде [138]. Из современных разрабатываемых методов, не получивших ещё распространения в промышленности, стоит отметить метод HPPMS (высокомощное импульсное магнетронное распыление) [139]. Данная технология заключается в том, что питание магнетрона осуществляется импульсами с характеристиками 1 кВ, 1 кА, с коэффициентом заполнения порядка 1 %. Это позволяет достигать существенно больших по сравнению с

обычным магнетронным распылением на постоянном токе степеней ионизации до 70 – 80 %, что сравнимо с дуговыми источниками.

1.5 Мишени-катоды для магнетронного распыления

Мишени для осаждения покрытий можно условно разделить на 3 группы – однокомпонентные, многокомпонентные и составные.

Наиболее широко распространены одноэлементные мишени, в том числе на основе металлов (Ti, Cr [49]), неметаллов (C [140], Si [141]), интерметаллидов (TiAl [142], TiCu [143]), нитридов (Si_3N_4 [144], TiN, ZrN [145]), силицидов (Ti_3Si [146]) или боридов (TiB_2 [147], CrB_2 [148]), причем сложный химический состав покрытия достигается либо за счет использования реактивной среды, либо путем одновременного распыления двух и более мишеней. Применение таких мишеней, особенно одноэлементных, для осаждения многокомпонентных (4 и более) покрытий затруднительно ввиду увеличения громоздкости оборудования и снижения полезного объема рабочего пространства вакуумной камеры.

В литературных источниках иногда упоминаются составные мишени. Так, для осаждения покрытий Ti-Al-N в работе [50] применялась круглая мишень, состоящая из 4 секторов Ti и 4 секторов Al, расположенных поочередно. В работе [149] упомянута титановая мишень, на которой закреплялись пластины кремния и графита ($3 \times 3 \text{ мм}^2$ каждая); содержание компонентов в покрытии Ti-Si-C-N варьировалось путём изменения соотношения площадей между титаном, графитом и кремнием. Пожалуй, главным недостатком перечисленных технологий является проблема однородности покрытия, так как для каждого состава необходимо определение оптимального расстояния подложка-мишень, при котором будет достигнута заданная однородность покрытия и в то же время – приемлемая скорость осаждения.

К третьей группе можно отнести успешно применяемые для осаждения многокомпонентных покрытий многофазные мишени, полученные различными методами, в том числе и силовым СВС-компактированием. Широко известны такие технологические способы изготовления композиционных мишеней, как горячее прессование, горячая экструзия, горячее изостатическое прессование, плазменное распыление компонентов и др. Однако каждый из этих способов имеет серьезные недостатки: высокая остаточная пористость, неоднородные по объему химический состав и структура, высокое содержание примесей, необходимость использования в ряде случаев дорогого и сложного оборудования.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является альтернативным способом [150], обеспечивающим достижение высокой плотности, однородности структуры продуктов синтеза, низкого содержания примесей благодаря явлению самоочистки в волне горения, требуемых механических, тепло- и электрофизических свойств, необходимых для материала мишени. При этом существенно снижаются материальные и энергетические затраты.

Стоит упомянуть ещё об одном достоинстве СВС-технологии — возможности получения многокомпонентных многослойных функционально-градиентных мишеней (ФГМ) для ионно-плазменного распыления. Ранее [151] была показана перспективность использования для этих целей способа СВС. Основная задача применения дополнительных слоев — повышение ударной вязкости и термостойкости (стойкости к термоциклированию) композиционной мишени в целом, что позволяет многократно использовать ее в установках высокой мощности распыления.

С помощью технологии силового СВС-компактирования успешно получены различные композиционные мишени для магнетронного распыления: TiCrB с различным содержанием Cr [152], $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ при $x = 0.5, 1, 1.5$ и 2 [153], $TiC_{0.5}+10\% ZrO_2$ и $TiC_{0.5}+10\% CaO$ [154], TiSiB [155].

1.6 Постановка задачи исследования

Проведённый анализ литературных данных позволяет сделать вывод о перспективности работ по дальнейшей разработке новых составов и методов осаждения наноструктурированных покрытий. Задачу по увеличению ресурса режущего инструмента, применяемого в условиях, приводящих к разогреву режущей кромки до 1000 °С и более, можно решить с помощью осаждения защитных покрытий. Достижение необходимого комплекса свойств возможно за счёт разработки многокомпонентных покрытий на основе карбонитрида титана, легированного дополнительными функциональными элементами.

Для выбора легирующих добавок и их оптимальных концентраций был проведён детальный анализ, в результате которого было предложено вводить в состав покрытия на основе карбонитрида титана кремний, алюминий и хром. Было неоднократно показано, что максимальные механические свойства покрытий на основе нитридов и карбонитридов переходных металлов получают при 4 – 8 ат.% кремния [156–158], соотношении содержания алюминия к титану в диапазоне 0,4 – 1,0 [159, 160], а хрома – в диапазоне 0,4 – 0,8 [161, 162]. При этом оптимальная концентрация углерода находилась на уровне 10 – 20 ат.% [163]. Также, данные функциональные добавки позволяют существенно повысить жаростойкость покрытий за счёт селективного окисления и формирования плотного защитного оксида, препятствующего диффузии кислорода внутрь материала, а элементов покрытия - наружу. Текстура и фазовый состав покрытий также сильно влияют на их физико-механические свойства [164]. Управлять данными параметрами покрытий можно не только введением в их состав функциональных добавок, но и варьированием технологических параметров при осаждении: температура подложки, парциальное давление азота в газовой смеси, напряжение смещения [164, 165]. Таким образом, целью работы является разработка новых видов твёрдых износостойких наноструктурированных покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N с высокой термической стабильностью и жаростойкостью, оптимизация

режимов осаждения, комплексное изучение взаимосвязи между структурой, физико-механическими и трибологическими свойствами покрытий. Решение данной задачи включает в себя два направления работ. Первое – выбор основного состава покрытия, имеющего высокие механические свойства и износостойкость для дополнительного легирования функциональными элементами. В качестве основного были выбраны покрытия на основе карбонитрида титана, легированного кремнием. Второе направление посвящено выбору функциональных добавок (Al и Cr), повышающих, как механические свойства покрытий, так и их термическую стабильность и жаростойкость. Для оценки влияния легирующих элементов на структуру и свойства разрабатываемых покрытий большинство экспериментов проводились также и на образцах сравнения – покрытиях Ti-C-N и Ti-Si-C-N. Не менее важным для дальнейшего прогресса в создании перспективных материалов, работающих при повышенных температурах, является накопление знаний о механизме разрушения структуры покрытий при нагреве.

Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ

2.1 Исходные материалы

2.1.1 Материалы подложек и их подготовка

При выполнении работы по осаждению использовались подложки из кремния монокристаллического 100-1А2ед-КЭФ-4.5, ЕТО.035.240.ТУ (ОАО «ЭЛМА», г. Зеленоград), поликора ВК-100-1, ТУ ЩЕ7-817-000-10 (ОАО «Поликор», г. Кинешма), ситалла СТ-50-1 (ПГКЖ.431.431.003 ТУ), а также пластины из твёрдого сплава марок ВК6М, ГОСТ 2209-82 (ЗАО «Твердосплавная компания», г. Москва).

Подложки из кремния, поликора и ситалла поставлялись полированными, шероховатость поверхности Ra, измеренная на площадке 100×100 мкм, составляла не более 5 нм. Шлифовка дисковых подложек из твердого сплава марки ВК6М осуществлялась на шлифовально-полировальной машине фирмы Struers (Дания). Полировка подложек из твердого сплава проводилась на алмазных полировальных дисках с добавлением суспензий с синтетическими алмазами в качестве дополнительных абразивов. Размер абразивных частиц при полировке на дисках составлял 9 и 3 мкм. Для финишной полировки твердосплавных подложек применялся специальный суконный диск для алмазного полирования и суспензия с размером алмазов 1 мкм. Шероховатость поверхности после операции полировки, измеренная на площадке 100×100 мкм, была не более Ra = 20 нм. В целях очистки поверхности подложек от органических загрязнений осуществлялась ультразвуковая обработка в смеси растворителей: ацетона и изопропилового спирта. Время промывки составляло 5 минут. Вторая стадия очистки (для всех видов подложек) заключалась в промывке образцов в изопропиловом спирте с использованием ультразвуковой установки в течение пяти минут.

2.1.2 Мишени для осаждения покрытий

Для осаждения покрытий были изготовлены дисковые композиционные мишени Ti-C, Ti-Si-C, Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N диаметром 120 мм и толщиной 6 – 8 мм. Мишени были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по технологии силового СВС - компактирования. Состав мишеней приведён в таблице 1.

Составы мишеней подбирались таким образом, чтобы получить в покрытиях необходимые концентрации легирующих элементов и достичь требуемого уровня свойств покрытий. Для процессов совместного магнетронного распыления с ассистированием ионной имплантацией применялись металлические мишени-катоды для имплантера из титана (BT1-0).

Таблица 1 – Химический состав исходной шихты в весовых процентах

Мишень	Ti	Al	Cr	Si	C	N
Ti-Al-Si-C-N	63.9	17.3	-	8.7	4.5	5.6
Ti-Cr-Si-C-N	55.8	-	25.1	5.1	7.1	6.9
Ti-C	90.0	-	-	-	10.0	-
Ti-Si-C	80.6	-	-	9.5	9.9	-

Крепление всех типов мишеней на титановой водоохлаждаемой пластине магнетрона осуществлялось с помощью механического прижима внешним накладным кольцом из титанового сплава с помощью винтов с потайной головкой.

2.1.3 Используемые газы

Для осаждения покрытий использовались следующие газы:

- Аргон газообразный высокой чистоты 99,993%, ГОСТ 10157-79 (производитель ООО «НИИ КМ»)
- Азот газообразный особой чистоты 99,999%, ГОСТ 9293-74 (ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»)
- Смесь газовая аргон-азот, ТУ 2114-002-00153318-02 (ОАО «МГЗ»)

2.2 Осаждение покрытий

Осаждение покрытий Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, Ti-C-N и Ti-Si-C-N производилось на модернизированной вакуумной установке УВН-2М на базе имплантера «Сокол 20/50», оснащённой 2 магнетронами, 2 ионными источниками, имплантером и держателем образцов. Держатель совмещён с нагревателем и способен осуществлять 2-х осевое вращение для позиционирования подложек с различной геометрией напротив одного из источников. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 5. Откачной пост установки состоит из роторно-пластинчатого насоса 2НВР-60Д (ОАО «Вакууммаш») и диффузионного насоса ДУ 250.

Конструктивно рабочее пространство вакуумной камеры было организовано таким образом, что все ионные пучки и потоки распыляемого материала сориентированы в одну технологическую зону, что позволяет проводить обработку подложек при одновременной работе всех устройств. В процессе нанесения покрытия обеспечивалось непрерывное вращение образца для исключения теневых участков. При подготовке и тренировке мишеней держатель образцов был выведен из рабочей зоны и развёрнут на экран.

Нагрев и тренировка новых мишеней проводилась путем распыления материала катода при парциальном давлении аргона 0,1 – 0,2 Па при постепенном повышении тока магнетрона до 2 А в течение 2 часов. Нагрев и вывод на рабочий режим тренированной мишени проводился при парциальном давлении аргона 0,1 – 0,2 Па при постепенном повышении тока до рабочего значения в течение 10 минут.

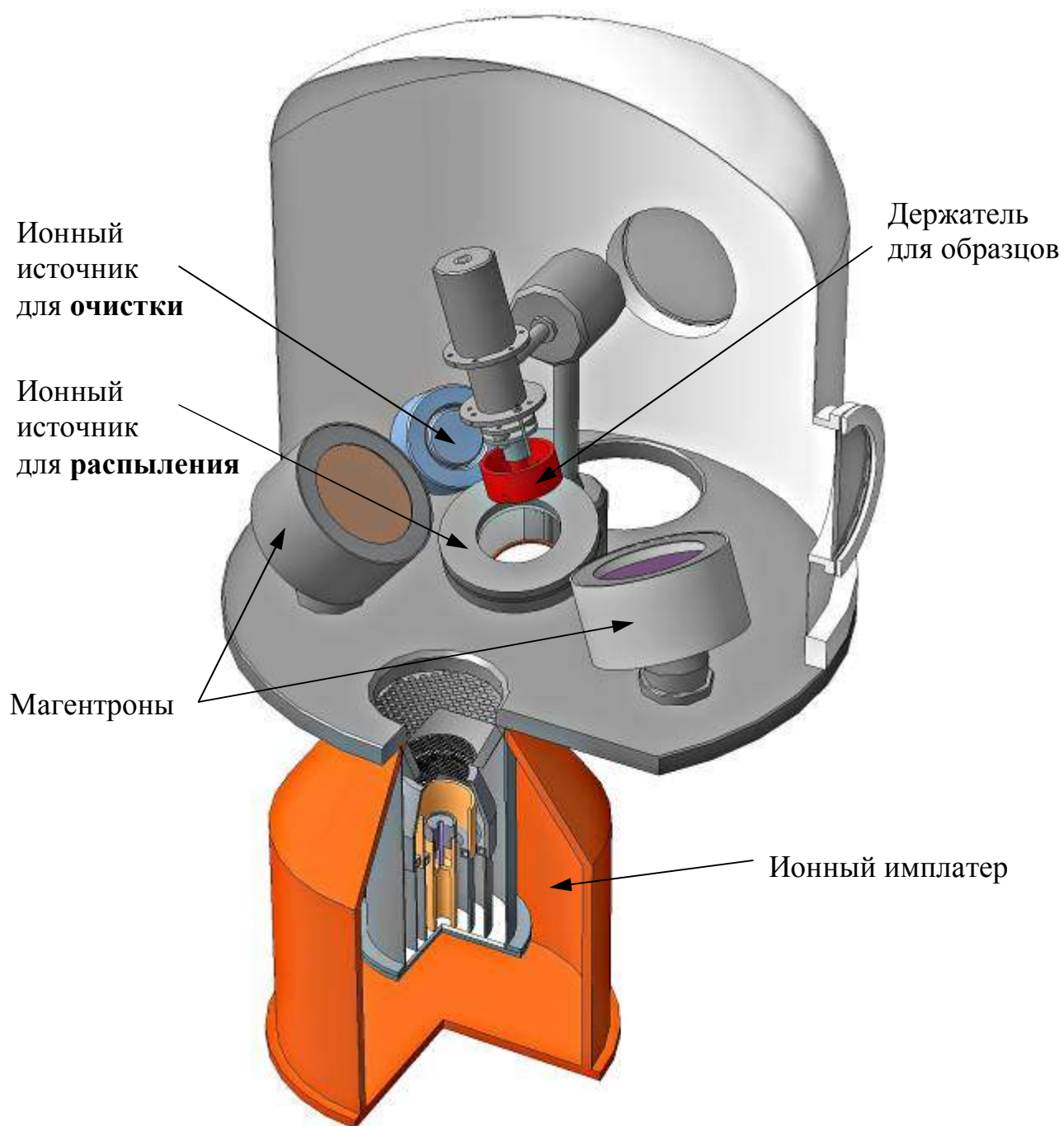


Рисунок 5 – Схема установки магнетронного распыления

Питание магнетронов осуществлялось с помощью источника импульсного питания Pinnacle Plus+ 5 kW (Advanced Energy, USA).

В настоящей работе распыление композиционных СВС-мишеней проводили при технологических параметрах процесса, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – Технологические параметры процесса осаждения покрытий

Технологический параметр	Значение
Базовое давление в камере, Па	$1 \cdot 10^{-3}$
Рабочее давление, Па	0,1
Газовая смесь	Ar + 15%N ₂
Температура подложки, °C	400
Ток магнетрона, А	2
Напряжение магнетрона, В	450 – 530
Напряжение смещения, В	-50
Ускоряющее напряжение имплантера, В	30 кВ
Ток имплантера, мА	10
Ускоряющее напряжение ионного источника, кВ	3
Ток ионного источника, мА	50

2.3 Определение химического состава и структуры покрытий

2.3.1 Определение химического состава покрытий

Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Анализ состава проводился для покрытий в исходном состоянии и после термической обработки. Спектрометр содержит предустановленные каналы (детекторы) для анализа следующих элементов: Ti, Mo, Al, Cr, Ta, Y, Hf, Zr, V, Mn, Ni, Co, W, S, Si, C, O, N, B в полихроматоре. Присутствие дополнительных элементов может быть определено с помощью монохроматора, который работает в режиме контроля интенсивности излучения на фиксированной длине волны, т.е. выполняющий роль дополнительного канала. Кроме того монохроматор в ряде экспериментов был использован для качественного анализа покрытий, при котором осуществлялась съёмка обзорных спектров во всём диапазоне длин волн, включая ультрафиолетовую

область. Для вычисления средних по толщине покрытий концентраций использовались возможности программного обеспечения QUANTUM XP (Horiba Jobin Yvon).

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Исследования покрытий с помощью рентгенофазового анализа проводились на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (США). Съемку проводили с использованием монохромного $\text{Cu K}\alpha$ излучения в интервале углов 2θ $10\ldots 90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и экспозицией 10 секунд на каждую точку. Фазовый анализ был выполнен с помощью программы EVA и международной базы данных PDF2. На первом этапе исследований каждого из типов покрытий съёмка проводилась по стандартной методике. Для минимизации отражений от подложек для отдельных образцов с покрытиями проводилась рентгеновская съёмка по схеме «скользящего пучка» при наклоне образца на угол $2\text{--}5^\circ$. При расчётах положений дифракционных пиков, использовались значения для $\text{Cu K}\alpha_1$ излучения, а на углах 2θ свыше 50° – $\text{Cu K}\alpha_{1-2}$. Ряд экспериментов был выполнен на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония) при использовании монохроматизированного излучения $\text{Co K}\alpha$.

2.3.3 Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры поперечных изломов покрытий, поверхности покрытий после адгезионных и циклических ударных испытаний проводилось с помощью растрового электронного микроскопа с термоэмиссионным вольфрамовым катодом S-3400N (Hitachi, Япония), обеспечивающем разрешение до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для получения изображения с более высоким разрешением использовался микроскоп с автоэмиссионным катодом JEM7700F (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 0,1 – 30 кВ и разрешением 0,6 нм при 5 кВ. Съемка

образцов велась как в режиме обратно отраженных электронов, так и в режиме вторичных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводился с использованием безазотного энергодисперсионного спектрометра Thermo Scientific Ultra Dry с разрешением 138 эВ. МРСА проводился как в отдельных точках, так и с составлением карт распределения элементов по поверхности. Ускоряющее напряжение выбиралась в зависимости от особенностей изучаемого образца.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Для изготовления образцов использовались покрытия, осаждённые на металлическую фольгу (никель марки Н-2, сталь) толщиной 250 мкм и поликор. Металлические подложки с покрытиями подвергались односторонней механической полировке с использованием шлифовальной бумаги различной крупности до получения толщины около 50 мкм. Далее выполнялась односторонняя электрохимическая полировка до образования сквозного отверстия. Затем осуществлялось ионное травление образца пучком низкоэнергетических частиц в колонне электронного микроскопа. В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп марки JEM 200CX (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешение 0,3 нм. В ходе исследований проводилась съёмка электронной дифракции, темнопольных и светлопольных изображений. Для ряда образцов были проведены исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Для этого использовался электронный микроскоп Philips CM200 (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Микроскоп оборудован спектрометром энергетических потерь электронов и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Для данного вида анализа использовались покрытия, осажденные на подложки из поликора. Для приготовления образцов покрытия Ti-Al-Si-C-N в поперечном направлении на поверхность покрытия осаждалось несколько тонких прямоугольных

платиновых плёнок размером 15x2x0,5 мкм. После этого проводилось ионной травление образцов с каждой стороны платиновых плёнок, используя метод сфокусированного ионного пучка (ФИП), чтобы сформировать тонкие пластины. Эти пластины впоследствии подвергались утонению до 30 нм, отделялись от подложки и помещались на медную сетку для дальнейших исследований.

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Энергетические обзорные спектры и спектры высокого разрешения записывались с использованием приборов PHI-5500 (Physical Electronics, США) и ESCALAB 210 (VG Scientific, Швеция). Съёмка велась как с исходной поверхности покрытий, так и а также после её обработки в течение 6-10 минут пучком ионов Ar^+ с целью удаления адсорбированных слоёв с повышенным содержанием углерода и кислорода. Съёмку высокого разрешения проводили с помощью рентгеновского монохроматического и полихроматического излучения $Mg\ K\alpha$ и $Al\ K\alpha$ при мощности 200 – 300 Вт и напряжении 14 кВ. Давление в камере для анализа находилось на уровне 7×10^{-8} Па. Разложение спектров высокого разрешения осуществлялось с помощью программного обеспечения PlotXPS и MagicPlot Pro, вычитание фона проводилось по методу Ширли.

2.3.6 Рамановская спектроскопия

Спектры Рамановского (комбинационного) рассеяния света покрытий были получены на спектрометре с CCD-матрицей LABRAM (Horiba Jobin Yvon, Франция) объединённым с конфокальным микроскопом, оборудованном He-Ne лазером мощностью 5 мВт и длиной волны излучение 532 нм. Прибор обеспечивает спектральное разрешение 1 см^{-1} .

2.4 Исследование механических и трибологических свойств

2.4.1 Определение твёрдости, модуля упругости и упругого восстановления

Для измерения твердости, модуля упругости и упругого восстановления покрытий использовался прибор Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария). Прибор конструктивно объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп, размещенные на едином антивибрационном предметном столе с программируемым цифровым моторизованным приводом.

Измерение твердости, модуля упругости и упругого восстановления проводилось методом измерительного индентирования по методу Оливера–Фарра согласно стандарту ASTM E 2546-07.

Индентором при измерениях служила алмазная трехгранная пирамида - индентор Берковича. Перед началом серии испытаний проводилась калибровка нанотвердомера по эталонному образцу с известным модулем упругости и твёрдостью (плавленый кварц, $E = 72$ ГПа, $H = 9,5$ ГПа) с целью определения точки контакта индентора с поверхностью образца и поправки на несовершенство формы острия индентора.

2.4.2 Определение трибологических свойств

Трибологические свойства покрытий изучались с помощью автоматической машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний образцов использовалась схема «шарик – диск», когда контртелом являлся шарик из сертифицированного материала, закрепленный неподвижно в торце полого стержня, а перпендикулярно стержню закрепляется образец в виде диска с нанесённым на него покрытием. Стержень связан с двумя датчиками перемещения: один фиксирует радиус, другой замеряет отклонение стержня от первоначального положения, которое пропорционально силе трения скольжения для пары трения, что позволяет

установить экспериментально значение коэффициента трения f в определенный момент времени.

Для изучения трибологических свойств покрытий в качестве контртела использовались шарики диаметром $R = 6$ мм из твердого сплава WC - 6 %Co и оксида алюминия Al_2O_3 . Нагрузка, P , прикладываемая на стержень, составляла 1 Н, а линейная скорость – 10 см/с. При испытаниях покрытий при комнатной температуре влажность воздуха колебалась в пределах от 50 до 75 %. Высокотемпературные трибологические испытания проводились при постоянной температуре (500 и 700 °C), контртелом служил шарик Al_2O_3 . Для определения скорости износа покрытия, проводили измерения профиля дорожки износа. Для этого использовался бесконтактный оптический профилометр WYKO NT1100 (Veeco, США).

2.4.3 Измерение когезионной и адгезионной прочности

Для испытаний покрытий с целью определения адгезионной/когезионной прочности использовали «скрэтч–тестер» (REVETEST. CSM Instruments. Швейцария). На этом приборе проводили царапание поверхности покрытия алмазным конусным индентором типа Роквелла с вершиной с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытий фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения индентора и остаточной глубины царапины. В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка (L_c), которая приводила к разрушению покрытия.

2.4.4 Оптическая профилометрия

Изучение топографии поверхности покрытий, построение поперечных профилей и определение геометрических размеров дорожек и лунок износа соответственно после трибологических испытаний и циклических, ударно-динамических испытаний, проводилось с использованием метода оптической профилометрии на профилометре WYKO NT1100 производства компании Veeco (США). Данный оптический профилометр снабжен двумя типами интерференционных объективов: объективами Михельсона с увеличением 2,5х, 5х, 10х и зеркальными объективами типа Миро (Mirau) с увеличением 20х, 50х. Кроме того, в его оптической схеме используются линзы поля зрения (линзы FOV), имеющие увеличения кратные 0,5х, 0,75х, 1х, 1,5х и 2х. Требуемое увеличение достигается использованием различных комбинаций «объектив – линза FOV».

Съемка поверхности проводилась в режиме вертикальной сканирующей интерферометрии (VSI) с предварительной калибровкой прибора при выбранной комбинации «объектив-линза поля зрения». При использовании режима VSI в качестве калибровочного использовался стеклянный образец, на поверхности которого имеется ступенька известной величины.

2.4.5 Проведение циклических ударных испытаний

Исследование трещиностойкости, адгезионной и усталостной прочности покрытий на подложках из твердого сплава проводилось с помощью импакт-тестера (СемеСоп, Германия). Поршень импакт-тестера, на котором закреплён держатель для контртела (шарик из сплава ВК6М Ø5 мм), обеспечивает циклическую нагрузку до 1500 Н с постоянной частотой 50 Гц. Во время испытаний зона деформации образца охлаждается с помощью сжатого воздуха, подаваемого сбоку. Двухпозиционный столик для установки образцов имеет отверстия для крепления специальной оснастки, которая

выбирается в зависимости от геометрии исследуемых образцов и условий проведения экспериментов. Каждый образец подвергался трём сериям испытаний при 100, 500 и 1000 Н при 10^5 циклах на воздухе, в дистиллированной воде и растворе 0,9% NaCl.

Глава 3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

В связи с тем, что для проведения различных испытаний и исследований разрабатываемых покрытий применяются различные типы модельных подложек, необходимо удостовериться, что структура и свойства покрытий, осаждённых на различные подложки, близки.

Для проведения экспериментов в качестве модельных подложек были выбраны кремний, поликор (оксид алюминия) и твёрдый сплав ВК6М. Кремний был выбран с целью изучения структуры разрабатываемых покрытий. Поликор, являясь химически нейтральным материалом в широком диапазоне температур, использовался для экспериментов, направленных на изучение термической стабильности и жаростойкости. Твёрдый сплав, как основной материал для режущего и обрабатывающего инструмента, применялся для изучения трибологических свойств покрытий и их стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам. Отметим, что определение фазового состава многокомпонентных наноструктурированных покрытий является крайне трудоемкой задачей и требует привлечения нескольких высокоточных аналитических методов структурного анализа.

3.1 Структура покрытий, осаждённых на твёрдый сплав ВК6М

Исследования поперечных изломов покрытий, проведённые с помощью РЭМ, показали, что покрытия Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённые на твердосплавные подложки, обладали плотной однородной структурой (Рисунок 6). Видно, что столбчатые элементы структуры характерные для покрытий TiN и Ti-C-N отсутствовали. Отметим, что столбчатая структура не всегда является благоприятной с точки зрения механических характеристик. Поэтому для исследованных покрытий, легированных алюминием и хромом, целесообразно ожидать более высокие

значения твёрдости и, как следствие, износостойкости, чем у образцов сравнения: покрытий Ti-C-N и Ti-Si-C-N.

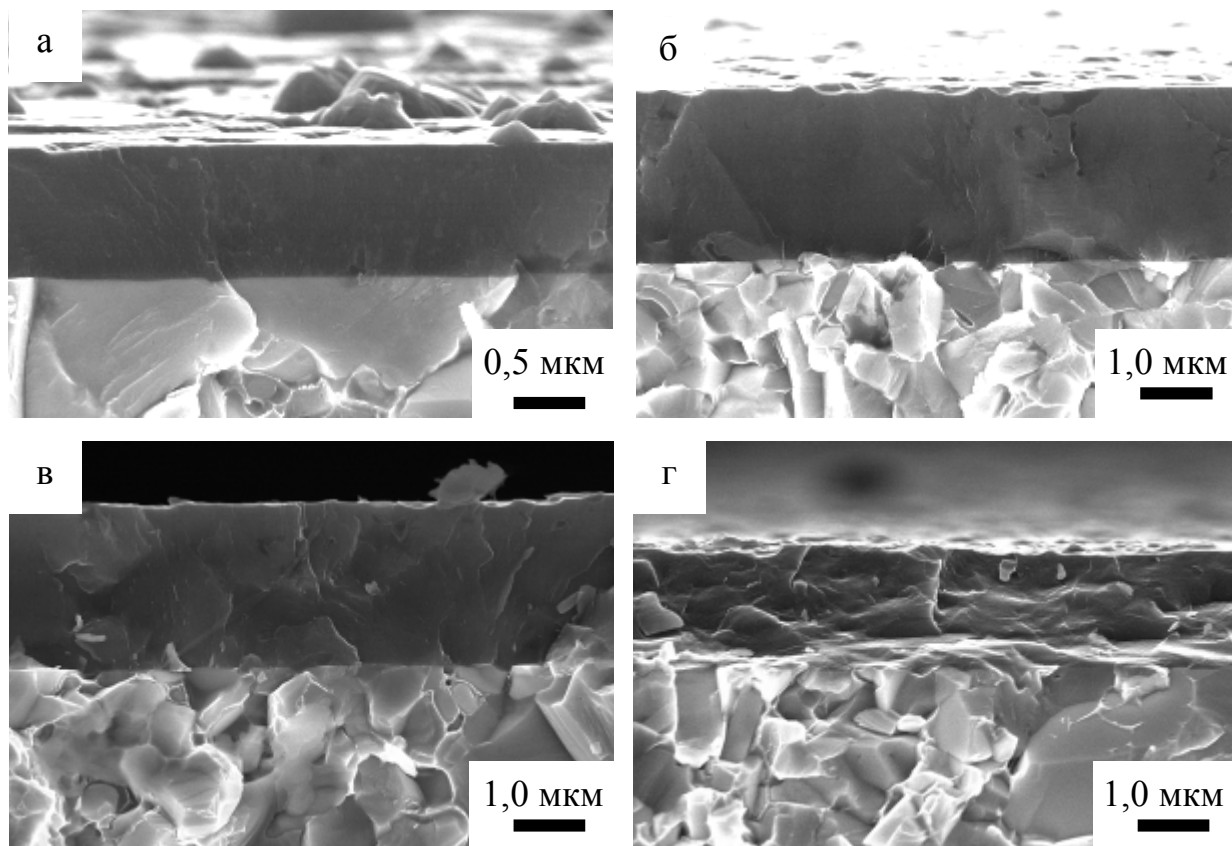


Рисунок 6 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытий (а) Ti-C-N, (б) Ti-Si-C-N, (в) Ti-Cr-Si-C-N, (г) Ti-Al-Si-C-N

Для каждого покрытия была оценена скорость роста, исходя из толщины и времени осаждения, которое во всех случаях составляло 30 мин. Для покрытий Ti-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N скорость роста составляла 80 и 76 нм/мин соответственно, что примерно в 2,5 раза выше, чем для Ti-C-N (30 нм/мин). Покрытие Ti-Al-Si-C-N обладало промежуточной скоростью роста, которая составляла порядка 55 нм/мин. Отличия в скоростях осаждения связаны, в первую очередь, с различным соотношением атомов металлов и неметаллов в мишенях, а также с разницей коэффициентов распыления различных металлических и неметаллических атомов.

Химический состав покрытий определяли с помощью оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР), результаты которой приведены в таблице 3. Отметим, что покрытия Ti-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N имели близкие концентрации азота 25 – 27 ат.% и кремния 9 – 12 ат.%. Так как соотношение металлов к неметаллам покрытия Ti-C-N составляло 0,61, можно сделать вывод о том, что какая-то часть углерода находилась в свободном виде, по-видимому, по границам кристаллических зёрен.

Таблица 3 – Химический состав покрытий

<i>Покрывтие</i>	Концентрация, ат.%					
	Ti	C	N	Si	Al	Cr
Ti-C-N	38	32	30	-	-	-
Ti-Si-C-N	40	23	25	12	-	-
Ti-Al-Si-C-N	35	14	27	9	15	-
Ti-Cr-Si-C-N	31	23	26	9	-	11

На рисунке 7 приведены результаты рентгенофазового анализа покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осажденных на твердосплавные подложки. Для удобства сравнения, на дифрактограмме показаны линии для TiN и TiC. Помимо рефлексов от подложки были обнаружены линии, соответствующие направлениям (111), (200) и (220) кубической решётки.

Покрывтие Ti-C-N обладало слабовыраженной (111) текстурой. При добавлении в покрытие кремния интенсивность пика (111) существенно возрастала, и текстурированность структуры покрытия увеличивалась. Данная особенность наблюдалась и для покрытия Ti-Cr-Si-C-N. Покрывтие Ti-Al-Si-C-N обладало высокой степенью текстурированности в направлении (111), причём отражений от плоскостей (200) и (220) обнаружено не было.

Параметры решётки покрытий Ti-C-N и Ti-Si-C-N составляли 0,43 нм, что вероятно связано с тем, что атомы кремния практически не растворяются в кубической фазе, образуя аморфную прослойку SiCN. Параметр решётки

покрытий, легированных хромом и алюминием, оцененный по положению линии (111), уменьшился с 0,430 до 0,423 – 0,424 нм, что связано с растворением в кубической решётке атомов хрома и алюминия, имеющих меньшие размеры, чем атомы титана.

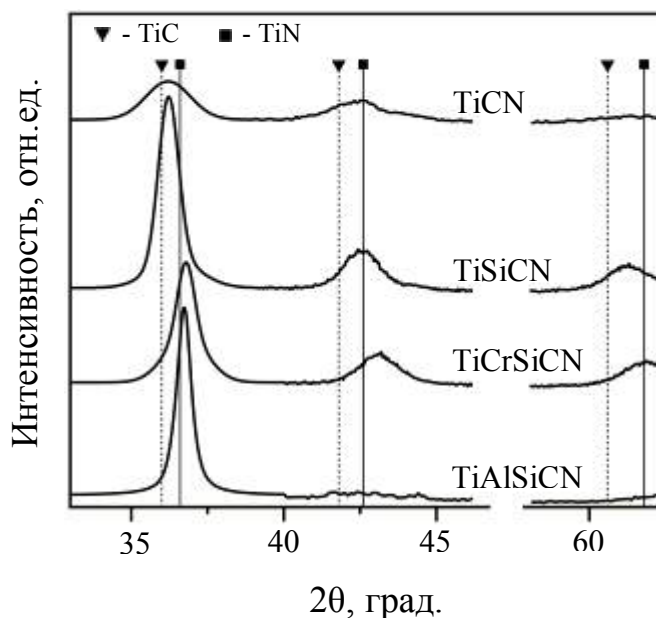


Рисунок 7 – Диффрактограммы покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из твёрдого сплава BK6M. Линии TiC (ICDD No. 89-3828) и TiN (ICDD No. 38-1420) приведены для сравнения

3.2 Структура покрытий, осаждённых на монокристаллический кремний

Исследования поперечных изломов покрытий, проведённые с помощью РЭМ, показали, что покрытие Ti-Al-Si-C-N обладали плотной и однородной структурой, однако, на границе раздела покрытие-подложка наблюдался переходный слой со столбчатой структурой толщиной порядка 100 нм, полученный во время совместного магнетронного распыления и ионной имплантации (Рисунок 8а). Покрытия Ti-Cr-Si-C-N обладали столбчатой структурой с поперечным размером зерен 50 – 150 нм (Рисунок 8б).

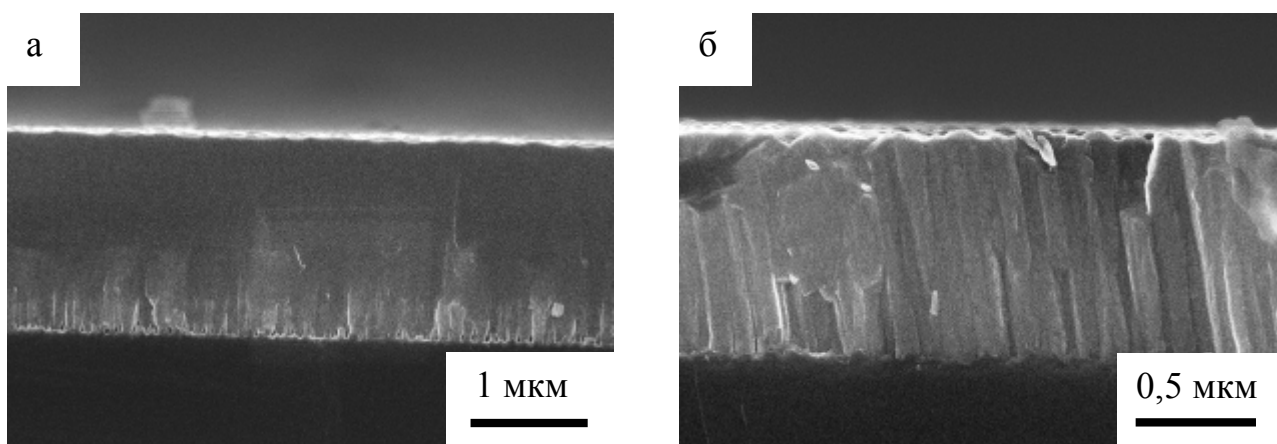


Рисунок 8 – РЭМ изображения поперечных изломов покрытий (а) Ti-Al-Si-C-N и (б) Ti-Cr-Si-C-N, осаждённых на монокристаллическом кремнии

Вероятно, образование подобной (столбчатой) структуры связано с низкой температурой (порядка 300 °C) подложки при осаждении. Стоит отметить, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N, осаждённые на твёрдый сплав, обладали плотной однородной структурой.

По результатам ПЭМ (Рисунок 9), покрытия Ti-Cr-Si-C-N содержали в своём составе ГЦК-фазу с размером кристаллитов в диапазоне от 8 до 25 нм, что существенно меньше размера столбчатых зерен. Размер кристаллитов в покрытии Ti-Al-Si-C-N находился в диапазоне от 3 до 15 нм. На светлопольном изображении структуры покрытий Ti-Cr-Si-C-N, полученном в поперечном направлении, показано столбчатое зерно диаметром примерно 100 нм, внутри которого наблюдаются кристаллиты (субзёрна) размером 20 – 25 нм (Рисунок 10а). Для покрытия Ti-Al-Si-C-N была характерна нанокolonная структура с диаметром столбчатых элементов структуры 20 – 40 нм (Рисунок 10б).

Согласно данным РФА образцов с покрытиями Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждёнными на подложки из монокристаллического кремния, основной структурной составляющей покрытий, также как и в случае твердосплавных подложек, являлась ГЦК-фаза типа NaCl (Рисунок 11). Покрытия Ti-Cr-Si-C-N обладали (100) текстурой, совпадающей с направлением роста покрытий.

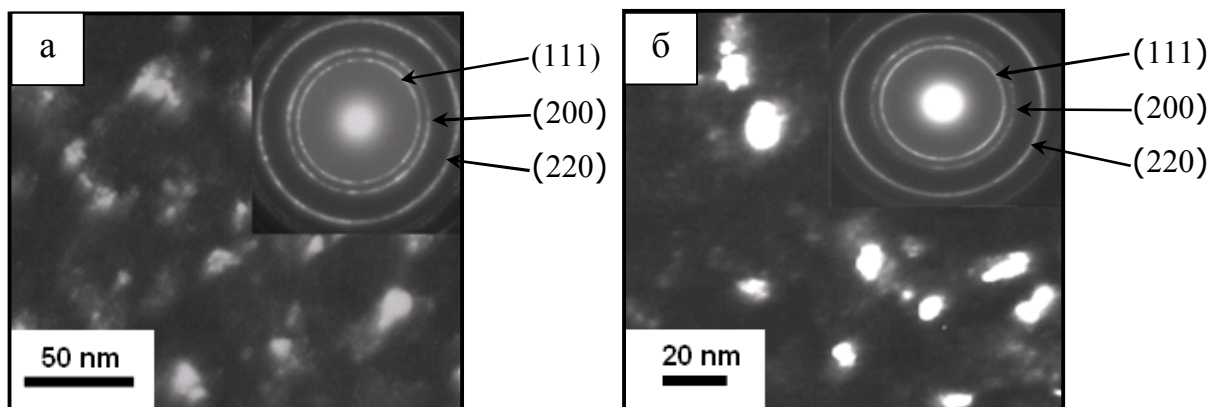


Рисунок 9 – Темнопольные изображения структуры и электронограммы покрытий (а) Ti-Cr-Si-C-N и (б) Ti-Al-Si-C-N. Продольное сечение

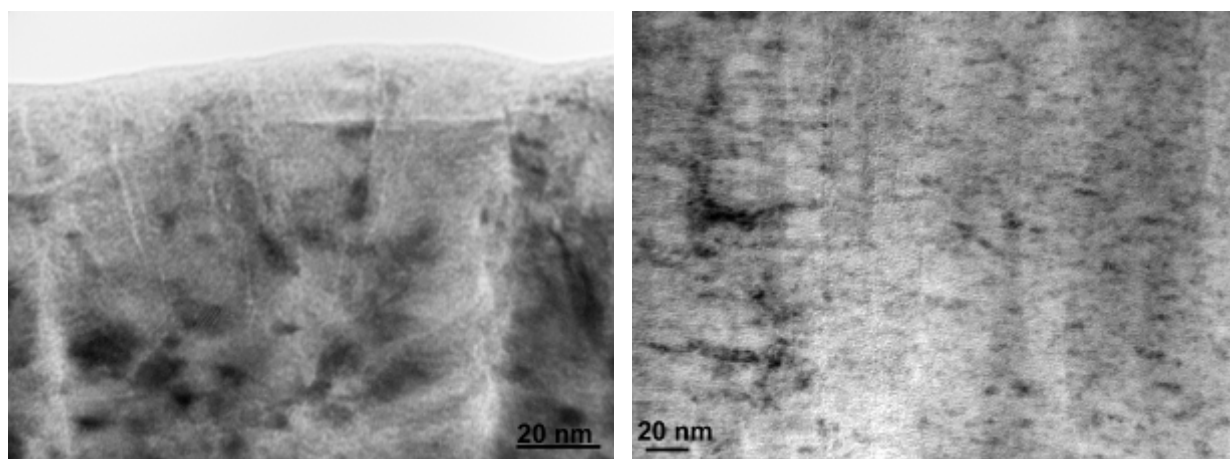


Рисунок 10 – Светлопольное изображение структуры покрытий (а) Ti-Cr-Si-C-N и (б) Ti-Al-Si-C-N. Поперечное сечение

Период решётки покрытий Ti-Cr-Si-C-N составлял $\sim 0,431$ нм, что очень близко к значению для TiC ($0,432$ нм). Средний размер кристаллитов (или ОКР), оценённый по формуле Шеррера по измерению ширины пиков (111) и (200) на половине их высоты, составлял 4 нм, что меньше минимального размера, полученного с помощью ПЭМ. Следовательно, дополнительные факторы, такие как наличие дефектов и напряжения роста, по-видимому, вносят вклад в ширину пика на рентгеновском спектре.

Для покрытий Ti-Al-Si-C-N значение периода решётки было меньше и составляло $0,427$ нм, что соответствует промежуточному положению между TiN и TiC, и может говорить о наличии твёрдого раствора на основе Ti-C-N.

Размер кристаллитов, оцененный по формуле Шеррера, составлял 6 нм, что согласуется с результатами ПЭМ.

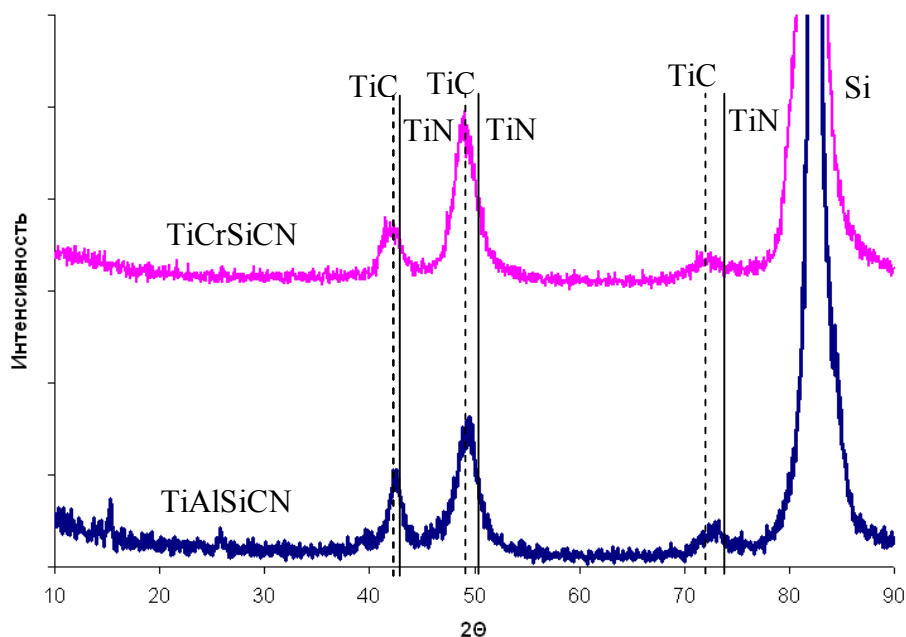


Рисунок 11 – результаты РФА покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, осаждённых на кремниевые подложки

Дополнительная информация о структуре покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из кремния, была получена с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Характерные спектры Ti 2p, N 1s, C 1s, Si 2p, Cr 2p и Al 2p покрытий приведены на рисунке 12. Спектр Ti 2p покрытия Ti-Cr-Si-C-N имел 2 основных пика, соответствующих энергиям связей 455,2 и 461,0 эВ, что соответствует связям Ti-C и Ti-N [166, 167]. Пики Ti 2p_{3/2} и Ti 2p_{1/2} имели асимметричную широкую форму с более пологим плечом со стороны больших энергий связи, характерным для проводящих соединений титана и представляющим собой сателлитную структуру, природа которой подробно описана в работе [168]. Наличие характерных пиков в положениях 397 и 281,4 эВ на спектрах N 1s и C 1s, также является доказательством существования связей Ti-C и Ti-N в покрытии Ti-Cr-Si-C-N (Рис. РФЭС б и в). Более того, плечо со стороны больших энергий

связи пика C 1s позволяет сделать предположение, что углерод существует в покрытии как минимум в двух формах:

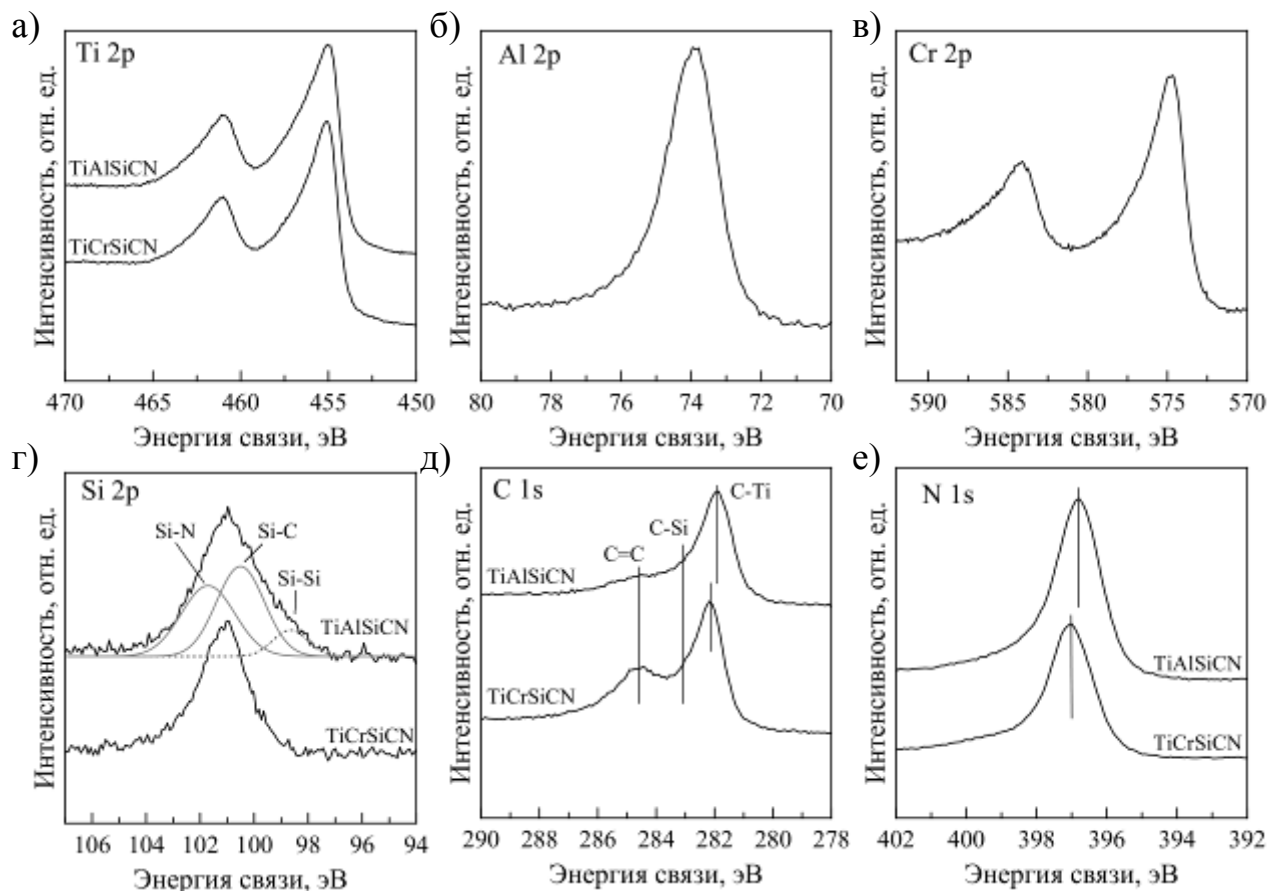


Рисунок 12 – Результаты РФЭС покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N

металлический карбо-нитрид (283 эВ) [169] и аморфный углерод (284,5 эВ) [170]. Спектр кремния Si 2p (Рисунок 12г) демонстрирует характерный пик, соответствующий энергии связи 101 эВ, и расположенный между 100,45 эВ (Si-C [171]) и 101.8 эВ (Si₃N₄ [172]). Пик хрома Cr 2p_{3/2} с энергией связи 574,6 эВ (Рисунок 12в) может быть отнесён к карбонитриду хрома [169], однако, имеет более широкую форму из-за наличия связей хрома с азотом и кислородом [170, 173]. Таким образом, можно сделать вывод, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N состояли из кубической фазы (Ti,Cr)(C,N) и небольшого количества дополнительных фаз на основе SiC_xN_y и углерода. Так как дополнительные фазы не были обнаружены ни с помощью РФА, ни с помощью электронной микродифракции, то можно сделать вывод о том, что данные фазы находятся в

аморфном состоянии и расположены вероятнее всего по границам кристаллитов кубической фазы.

Пики на спектрах Ti 2p и N 1s, полученных для покрытия Ti-Al-Si-C-N, смещены на 1 и 1,3 эВ, соответственно, в сторону низких энергий связи по сравнению с покрытием Ti-Cr-Si-C-N (Рис. 12а, е). Спектр Al 2p (Рис. 12б) также демонстрирует характерный пик в положении 73,1 эВ, энергия связи которого выше, чем у металлического алюминия (72,8 эВ), но ниже, чем у нитрида алюминия (74,5 эВ) [174]. Положения пиков для покрытия Ti-Al-Si-C-N может быть объяснено образованием нестехиометрической фазы (Ti,Al)(C,N)_x. Спектр кремния Si 2p покрытия Ti-Al-Si-C-N (Рис. 12г) демонстрирует пик, расположенный на 100 эВ, что находится в промежуточном положении между связями Si-Si и Si-C.

Для более детального анализа структуры покрытий были дополнительно проведены исследования методом комбинированного рассеяния света. Полученные спектры исходных покрытий приведены на рисунке 13. Спектр покрытия Ti-Cr-Si-C-N представляет собой 2 широких пика, расположенных на 236 (TA/LA) и 552 см⁻¹ (TO/LO) и характерных для покрытий TiN, легированных углеродом [163]. Для покрытия Ti-Al-Si-C-N пик акустических колебаний (TA/LA) смещён в сторону больших волновых чисел и расположен на 276 см⁻¹ (Рисунок 13), что также согласуется с результатами, полученными для покрытий Ti-C-N [175]. Обнаруженное смещение связано, по всей видимости, с тем, что длина ковалентных связей в фазе (Ti,Al)(C,N) меньше, а частота акустических и оптических колебаний выше, чем в (Ti,Cr)(C,N). Оба спектра, представленных на рисунке 13, демонстрируют одну характерную особенность, заключающуюся в том, что интенсивность акустической моды колебаний выше оптической.

Данная особенность связана с высокой плотностью дефектов кристаллической решётки, обусловленной как наличием второго металлического элемента, растворённого в металлической подрешётке, так и дефицитом

неметаллических элементов в кристаллической решётке. Данные результаты согласуются с результатами РФЭС.

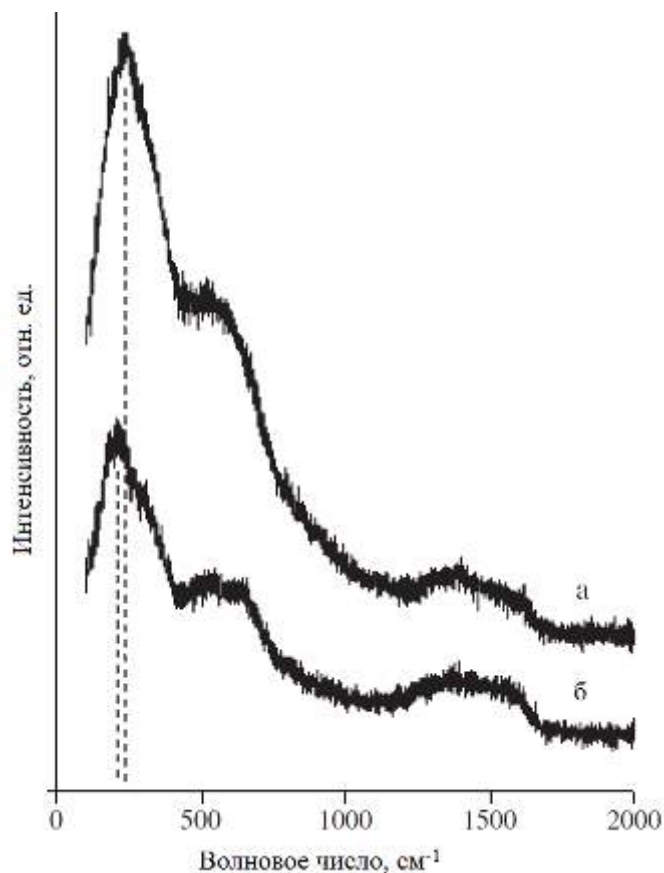


Рисунок 13 – Рамановские спектры покрытий (а) Ti-Al-Si-C-N и (б) Ti-Cr-Si-C-N

Данная особенность связана с высокой плотностью дефектов кристаллической решётки, обусловленной как наличием второго металлической элемента, растворённого в металлической подрешётке, так и дефицитом неметаллических элементов в кристаллической решётке. Данные результаты согласуются с результатами РФЭС.

Также, для обоих спектров характерно наличие широких пиков, расположенных между 1180 и 1680 см⁻¹, соответствующих пикам D и G алмазоподобного или аморфного углерода.

Обобщая результаты РФА, электронной микродифракции, РФЭС и КРС покрытий, осаждённых на кремниевые подложки, можно сделать вывод о том, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N состояли из ГЦК фазы (Ti,Cr)(C,N) с небольшим количеством аморфных прослоек SiC_xN_y и a-C. Покрытие Ti-Al-Si-C-N состояло из кристаллической фазы на основе (Ti,Al)(C,N) и аморфных прослоек a-SiC. Элементный состав покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из кремния, полученный методом РФЭС, приведён в таблице 4. Видно, что фазовый и элементный составы покрытий находятся в хорошем соответствии.

Таблица 4 – Состав покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, осаждённых на подложки из монокристаллического кремния

Покрытие	Состав шихты	Состав покрытия, ат.%						Фазовый состав
		Ti	Al	Cr	Si	C	N	
Ti-Al-Si-C-N	Ti+17.3Al+14.3Si ₃ N ₄ +4.5C	31.8	15.1	-	7.0	19.5	26.6	(Ti,Al)(C,N) _x , a-(Si,C)
Ti-Cr-Si-C-N	Ti+25.1Cr+11.9Si ₃ N ₄ +7.2C	26.0	-	17.0	7.0	28.0	22.0	(Ti,Cr)(C,N) _x , SiC _x N _y , a-C

3.3 Структура покрытий, осаждённых на поликор

Морфология исходных покрытий Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из поликора, приведена на рисунке 14. Видно, что покрытие обладает плотной нанокolonной структурой. На границе раздела покрытие-подложка находится переходный слой толщиной порядка 100 нм, полученный во время совместного магнетронного распыления и ионной имплантации.

Более детально структура данных покрытий была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для исследований из покрытия нормально к поверхности была вырезана тонкая фольга с помощью ФИП. На рисунке 15 представлены светло- и темнопольные изображения исходного покрытия.

Полученные результаты подтвердили, что покрытие обладает плотной, нанокolonной структурой с размером колонн 10-30 нм.

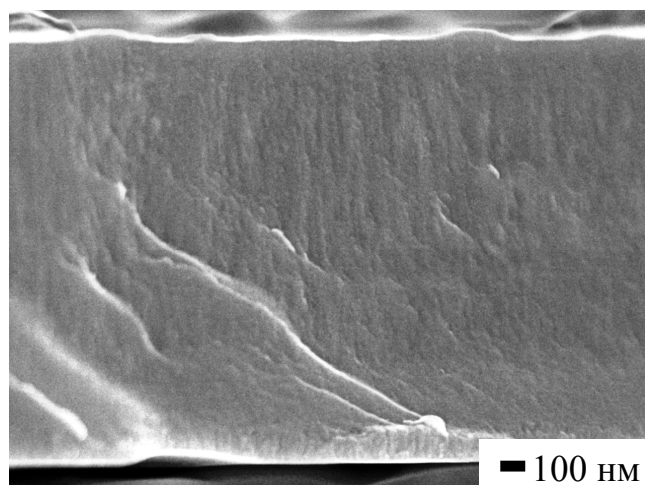


Рисунок 14 – РЭМ изображение поперечного излома покрытия Ti-Al-Si-C-N, осаждённого на поликор

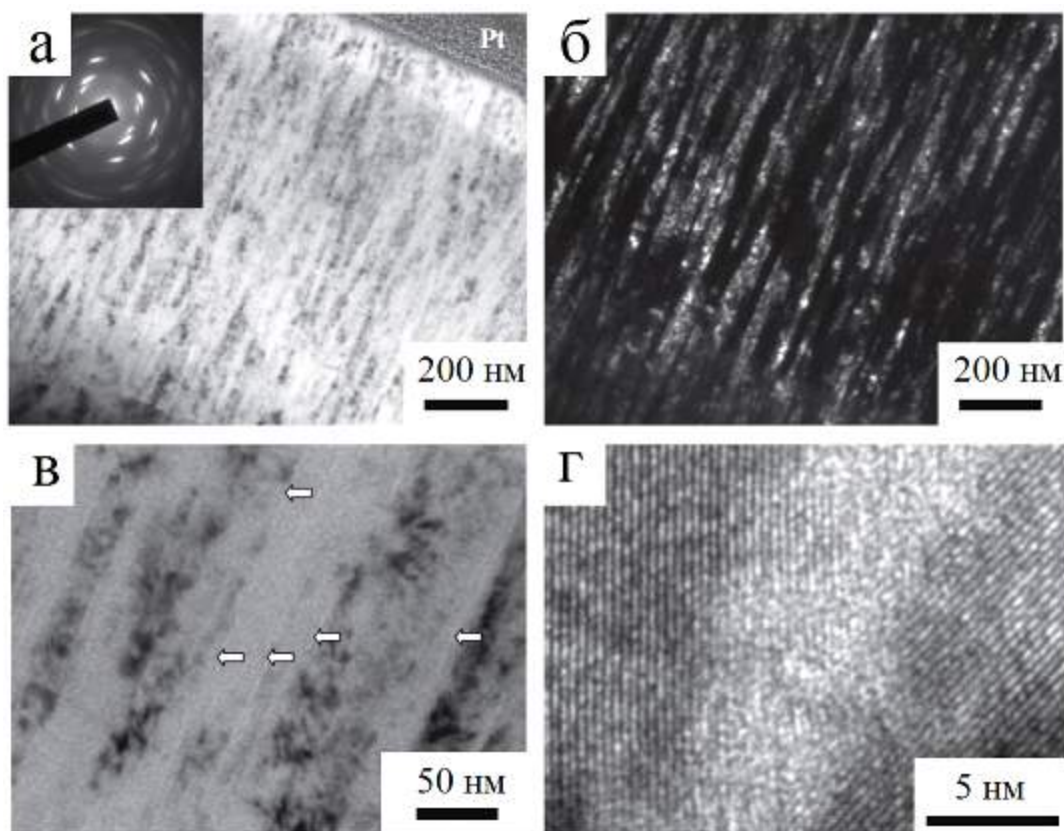


Рисунок 15 – Светлопольные (а, в) и темнопольные (б) изображения исходного покрытия Ti-Al-Si-C-N. ПЭМ изображение высокого разрешения 2-х соседних колонн (г)

Причём колонны распространяются от подложки до самой поверхности покрытия. Тот факт, что размер колонн превышает размер кристаллитов, позволяет предположить наличие субзёрненной наноструктуры внутри колонн.

На рисунке 15в приведена структура покрытия при большем увеличении. Видно, что колонны разделены тонкими аморфными прослойками (показано стрелками), что было также выявлено с помощью ПЭМ высокого разрешения (Рисунок 15г). Таким образом, разделение аморфной и кристаллической фаз происходит непосредственно во время роста покрытия, сохраняя тем самым столбчатую (колонную) структуру. Толщина аморфной прослойки между соседними колоннами составляет порядка 2 нм.

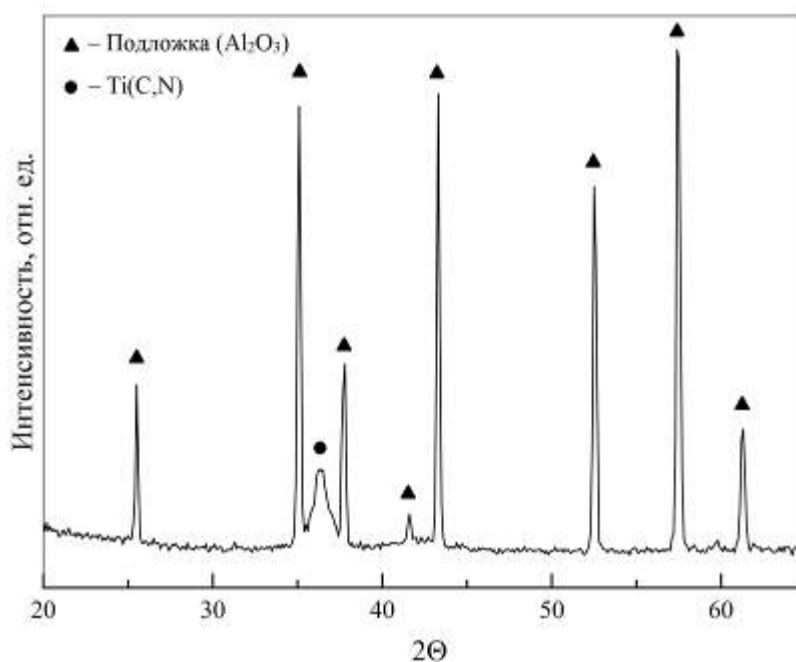


Рисунок 16 – Дифрактограмма исходного покрытия Ti-Al-Si-C-N, осаждённого на поликор

Исследования с помощью рентгенофазового анализа (Рисунок 16) покрытия Ti-Al-Si-C-N, осажденного на поликор, показали, что, как и в случае твердосплавной подложки, покрытия обладали ГЦК решёткой типа NaCl с сильной текстурой (111), причем других отражений от кристаллической решётки обнаружено не было.

Для более детального анализа структуры покрытий Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на поликор, проводились дополнительные исследования с помощью РФЭС и Рамановской спектроскопии.

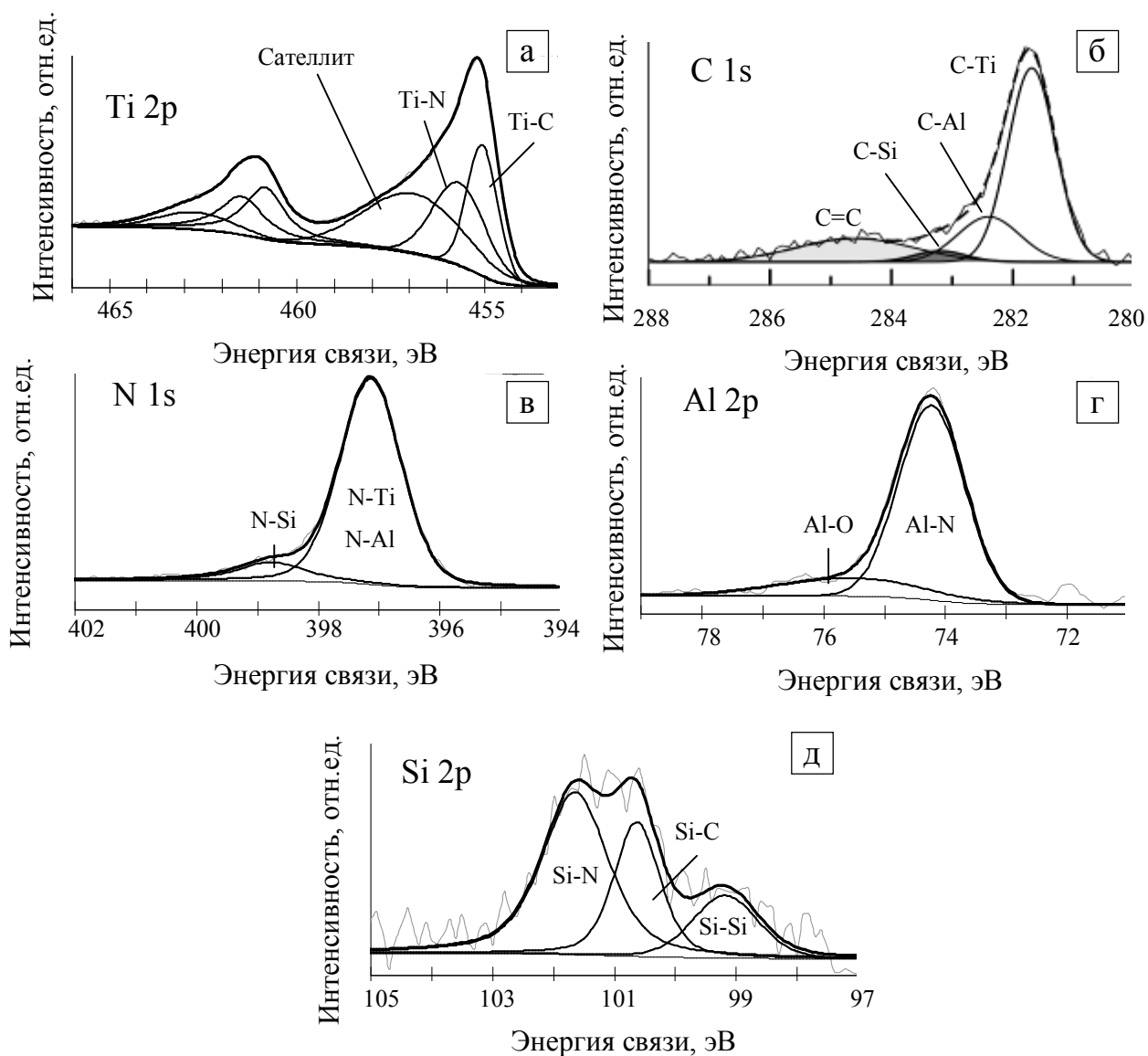


Рисунок 17 – РФЭС спектры линий Ti 2p (а), C 1s (б), N 1s (в), Al 2p (г) и Si 2p (д) покрытия Ti-Al-Si-C-N

Характерные РФЭС спектры Ti 2p, N 1s, C 1s, Si 2p и Al 2p приведены на рисунке 17. Как и в случае покрытий на кремнии, спектр титана представлял собой дуплет Ti 2p_{1/2} и Ti 2p_{3/2} с асимметричной формой пиков (Рисунок 17а). Спектр титана был математически разложен на 3 спин-орбитальных дуплета, соответствующим связям Ti-C (455 и 461,8 эВ), Ti-N (455,7 и 461,5 эВ) и

спутниковая структура (спутники встряски) спектра Ti 2p (457,0 и 462,8 эВ), характерная для металлического титана и его проводящих соединений. Спутники встряски представляют собой результат процессов релаксации атома из состояния возбужденного иона в основное состояние, при котором энергия фотоэлектрона уменьшается на соответствующую величину. Небольшое количество связей Ti–O–N с энергией 457,0 эВ также может присутствовать в покрытии, принимая во внимание, что содержание кислорода может достигать 2 ат.%. Наличие связей Ti–N и Ti–C подтверждается характерными пиками на спектрах C 1s и N 1s с энергиями связи 282,1 (C–Ti) и 397,1 (N–Ti, N–Al), соответственно.

Основной пик на спектре N 1s (Рисунок 17в), расположенный на 397,1 эВ, соответствует связям N–Ti и/или N–Al, которые, как показал I. Bertoti в своей работе [176], имеют энергии связи 396,7 и 396,8 эВ, соответственно. Пики на спектрах азота и углерода обладали асимметричной формой, с пологим плечом со стороны больших энергий связи, соответствующих связям Ni–Si, C–Si и C=C. Пик на 283,2 эВ спектра C 1s соответствует связям C–Al [177] (Рисунок 17б). Спектр алюминия Al 2p (Рисунок 17г) состоит из основного пика с энергией 73,7 эВ, характерного для связей Al–N и Al–C и пика, расположенного на 76,3 эВ, соответствующего связям алюминия с кислородом. Принимая во внимание, что атомы алюминия частично связаны с углеродом, можно сделать основанный на анализе спектров C 1s, N 1s и Al 2p вывод о том, что в покрытии присутствуют как связи Al–N, так и Al–C.

Спектр кремния Si 2p был разложен на 3 пика, соответствующих связям Si–Si (99.5 эВ), Si–C (100.5 эВ) и Si–N (101.8 эВ).

Результаты Рамановской спектроскопии исходного покрытия Ti–Al–Si–C–N, осажденного на подложку из поликора, приведены на рисунке 18. Спектр содержит 2 группы пиков в диапазоне 200 – 350 и 500 – 650 см⁻¹, вызванных акустическими (ТА и LA) и оптическими (ТО и LO) модами колебаний, соответственно [178]. Акустические колебания в основном определяются колебаниями тяжёлых металлических ионов в окрестности

неметаллических вакансий, в то время как оптические колебания обусловлены колебаниями лёгких атомов рядом с металлическими вакансиями. Перед обсуждением результатов Рамановской спектроскопии следует отметить, что все пики от кубической фазы были достаточно широкими ($\text{FWHM} \sim 150 - 160 \text{ см}^{-1}$), и линии второго порядка обладали низкой интенсивностью, что связано с частично разупорядоченной мелкокристаллической структурой.

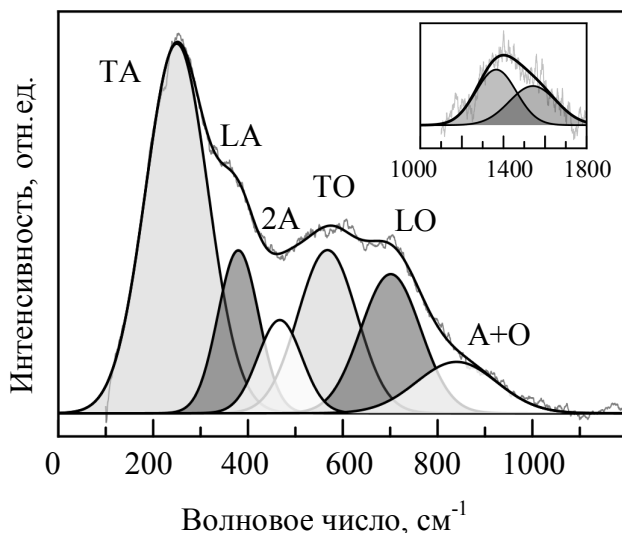


Рисунок 18 – Спектр КРС исходного покрытия Ti-Al-Si-C-N

Разложенный спектр исходного покрытия содержит 4 пика первого порядка, расположенных на 251 (TA), 383 (LA), 564 (TO) и 703 (LO) см^{-1} , и двух менее интенсивных линий второго порядка, расположенных на 467 (2A) и 860 (A+O) см^{-1} и частично перекрывающих линии первого порядка. Пики от рассеяния первого порядка смещены в сторону больших частот, что характерно для покрытий TiC или Ti-C-N с большим содержанием углерода [175]. Однако, учитывая, что концентрация углерода в покрытии Ti-Al-Si-C-N составляла около 13 ат.%, упомянутое выше смещение пиков не может быть объяснено только наличием углерода в ГЦК решётке. Растворение атомов алюминия в металлической подрешётке кубической фазы также способствует смещению пиков акустических и оптических колебаний в сторону больших частот [179].

Помимо положения пиков, их интенсивность также позволяет получить определённую информацию о структуре покрытия. Как видно из рисунка 18, интенсивность акустической моды колебаний выше, чем оптической. Это связано с высокой плотностью дефектов, вызванной дефицитом неметаллических атомов в кубической структуре и наличием дефектов, вызванных растворением алюминия в металлической подрешётке [179].

Разделение ТО и LO мод колебаний между 600 и 700 см^{-1} свидетельствует о том, что атомы углерода частично замещают атомы азота в неметаллической решётке и, соответственно, вносят вклад в оптическую моду колебаний.

Помимо акустических и оптических мод колебаний были обнаружены 2 пика с низкой интенсивностью, расположенные на 1365 и 1542 см^{-1} и отнесенные к D и G пикам разупорядоченной графитоподобной структуры (Рисунок 18, врезка) [180]. Таким образом, в исходном состоянии покрытия Ti-Al-Si-C-N содержат углерод не только в ГЦК решётке, но и в виде графитоподобных включений. Это соответствует наблюдениям Stueber и др., которые показали, что, начиная с концентраций около 13 ат.% углерода, в покрытиях Ti-Al-C-N с помощью Рамановской спектроскопии обнаруживается аморфная углеродная фаза [181].

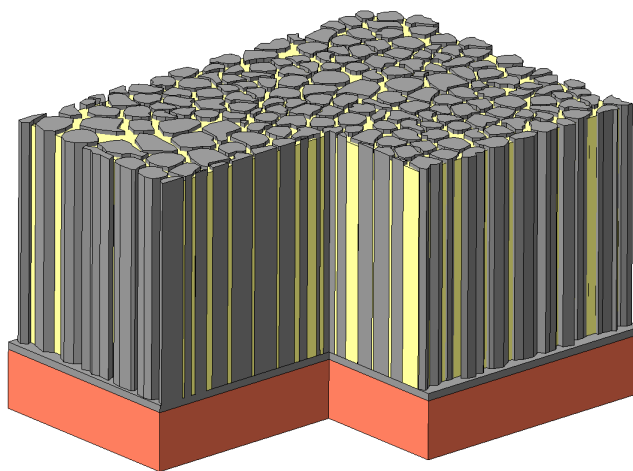


Рисунок 19 – Схематическое изображение нанокпозиционной структуры типа «гребёнки»

Таким образом, суммируя результаты структурных исследований покрытия Ti-Al-Si-C-N, осажденного на поликор, можно сделать вывод, что данное покрытие обладает уникальной нанокпозиционной структурой типа «гребёнки», в которой колонны диаметром 10 – 30 нм, разделённые аморфной прослойкой толщиной 1 – 3 нм и распространяющихся от подложки до поверхности (Рисунок 19). Колонны обладают ГЦК структурой (Ti, Al)(C, N) с сильной текстурой (111). Внутри аморфной составляющей присутствует аморфный углерод, а также наблюдаются связи Si-Si, Si-C и Si-N. ГЦК фаза характеризуется достаточно высокой степенью дефектности, связанной, в основном, с растворением в решётке TiN атомов алюминия и углерода. По имеющимся данным, о существовании такой нанокпозиционной структуры типа «гребёнки» не сообщалось в отечественной и в зарубежной литературе.

Исследование структуры разрабатываемых покрытий в системе Ti-(Al, Cr)-(Si, C, N), осаждённых на различные типы подложек, показало, что в каждом случае основными фазовыми составляющими покрытий являлись ГЦК-фаза, представляющая собой твёрдый раствор (Ti, Al)(C, N), и аморфная фаза на основе кремния, связанного с азотом и углеродом, и аморфного углерода. Таким образом, фазовый состав покрытий, осажденных на различные материалы подложек, изменяется несущественно. Основное влияние материал подложки оказывает на текстуру покрытий. Покрытия на подложках из поликора и твёрдого сплава отличались сильной текстурой (111), в то время как на подложках из кремния заметной текстуры в покрытиях не наблюдалось.

3.4 Свойства покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N

3.4.1 Механические свойства

Износостойкость защитных покрытий (при отсутствии химического взаимодействия между покрытием и обрабатываемым материалом) в значительной степени определяется их высокими механическими свойствами.

Высокая износостойкость защитных покрытий позволяет не только повысить ресурс РИ, но также и качество обрабатываемой поверхности.

В таблице 5 приведены механические свойства (твёрдость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W)) всех типов покрытий, исследованных в данной работе на подложках из поликора, твёрдого сплава (BK6M) и монокристаллического кремния. Механические свойства покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N исследовались на всех типах подложек, в то время как вся группа покрытий, включая покрытия сравнения Ti-C-N и Ti-Si-C-N, была исследована только на твердосплавных подложках. Наименьшими механическими свойствами обладало покрытие Ti-C-N (твёрдость и модуль упругости составляли 17,3 и 293 ГПа, соответственно). Покрытия, легированные Si, имели существенно более высокие свойства (твёрдость и модуль упругости в диапазоне 35,9 – 42,9 и 373 – 449 ГПа, соответственно).

Таблица 5 – Механические свойства покрытий в системе Ti-(Al,Cr)-(Si,C,N), осаждённых на различные подложки

	Ti-C-N			Ti-Si-C-N			Ti-Cr-Si-C-N			Ti-Al-Si-C-N		
Подложка	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H, ГПа	E, ГПа	W, %	H, ГПа	E, ГПа	W, %
Поликор	-	-	-	-	-	-	36,7	329	64,8	41,5	400	58,6
BK6M	17,3	293	47,5	42,9	447	61,4	35,9	373	57,9	39,3	449	56,0
Si	-	-	-	-	-	-	31,4	257	64,9	29,5	268	50,3

Стоит отметить, что покрытие Ti-C-N, помимо низкой твёрдости и модуля упругости, также характеризовалось наименьшим значением упругого восстановления на уровне 47,5 %, что может быть связано с неоптимальной структурой данного покрытия (Рисунок 6а). Твёрдость покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осажденных на кремниевые подложки, была наименьшей и составляла 31,4 и 29,5 ГПа, соответственно. Максимальная твёрдость этих покрытий была получена на подложках из поликора и составляла 36,7 ГПа для

покрытия Ti-Cr-Si-C-N и 41,5 ГПа для покрытия Ti-Al-Si-C-N. Модуль упругости покрытий также был минимальным в случае кремниевой подложки (257 ГПа для Ti-Cr-Si-C-N и 268 ГПа для Ti-Al-Si-C-N), а максимальным – в случае твердосплавной подложки (373 ГПа для Ti-Cr-Si-C-N и 449 ГПа для Ti-Al-Si-C-N). На всех типах подложек покрытие с хромом обладало большим упругим восстановлением, чем покрытия с алюминием.

3.4.2 Трибологические свойства

Одними из основных свойств защитных покрытий для РИ являются трибологические свойства. Низкий коэффициент трения покрытия в паре с обрабатываемым материалом позволят как повысить ресурс инструмента и качество обрабатываемой поверхности, так и существенно снизить температурные нагрузки на РИ, что, в свою очередь, позволяет использовать более жёсткие параметры резания и увеличить производительность, а также отказаться от СОЖ.

Трибологические испытания (как при комнатной, так и при повышенных температурах) проводились для покрытий, осаждённых на подложки из ВК6М. В качестве контртел применялись шарики из Al_2O_3 , стали 440С и ВК6М диаметром 6 мм. Выбор оксида алюминия в качестве контртела обусловлен тем, что эксперименты при высоких температурах – модельные, и для их проведения материал должен быть химически стойким. Кроме того, использование шарика из Al_2O_3 , обладающего высокой твердостью, позволяет лучше оценить свойства самого покрытия без учета влияния износа контртела. Сталь 440С (отечественный аналог 95Х18), обладая высокими механическими свойствами, является превосходным материалом для моделирования условий при чистовой обработке резанием термообработанных деталей и заготовок.

На рисунке 20 приведена зависимость коэффициента трения покрытий сравнения Ti-C-N и Ti-Si-C-N от дистанции. Коэффициент трения покрытия Ti-C-N имел короткий период приработки (~ 20 – 30 м) и находился на уровне

0,3, после чего процесс стабилизировался, а $K_{тр}$ снижался до 0,25. Такое значение $K_{тр}$ является характерным для данного покрытия, что связано с образованием трибослоя на основе свободного углерода, выполняющего роль твёрдой смазки. Тем не менее, часто встречаются работы, где в качестве контртела использовался шарик из стали 100Cr6, что давало более низкие значения $K_{тр}$ на уровне 0,1 – 0,2 [57, 58]. Для покрытия Ti-Si-C-N была характерна длинная дистанция приработки, порядка 50 м, в течение которой $K_{тр}$ увеличился с 0,27 до 1,0. После этого коэффициент трения медленно снижался и после 300 м составил $\sim 0,8$.

Трибологические испытания покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N проводились при температурах 25, 500 и 700 °C с тем, чтобы оценить влияние повышенных температур на коэффициент трения. В качестве контртела использовался шарик из Al_2O_3 , дистанция составляла 300 м.

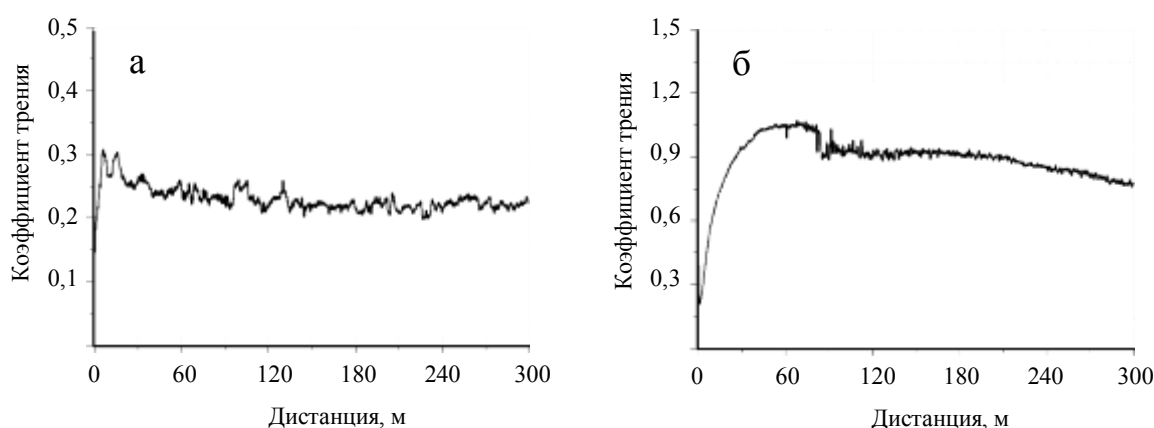


Рисунок 20 – Коэффициент трения покрытий (а) Ti-C-N и (б) Ti-Si-C-N при комнатной температуре. Контртело Al_2O_3 .

На рисунке 21 приведены результаты трибологических испытаний покрытий Ti-Cr-Si-C-N. При комнатной температуре коэффициент трения был стабилен и находился на уровне 0,4. При увеличении температуры до 500 °C после короткого периода приработки наблюдалось значительное увеличение коэффициента трения до 0,75 – 0,8.

Дальнейшее увеличение температуры испытаний до 700 °С привело к снижению коэффициента трения до исходного значения 0,4, которое сохранялось на дистанции 175 м. После чего наблюдалось возрастание коэффициента трения до 0,6, связанное с появлением материала подложки в дорожке износа, что подтверждено результатами профилометрии данной дорожки (Рис. 20, нижний профиль). Видно, что глубина канавки износа превышает толщину покрытия.

Стоит отметить, что при комнатной температуре и при 700 °С характер износа был абразивный, а при 500 °С – адгезионный. Это видно из профиля дорожки износа, полученной при 500 °С, на которой явно прослеживается образование трибослоя (налипание продуктов износа в зоне трибологического контакта). Вероятно, со сменой механизма износа также связано и возрастание коэффициента трения при 500 °С. После удаления продуктов износа был оценен приведённый износ покрытия Ti-Cr-Si-C-N при 500 °С, который составил $1,8 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м.

Приведённый износ покрытия Ti-Cr-Si-C-N при комнатной температуре и при 700 °С соответственно составил $1,8 \times 10^{-5}$ и $1,3 \times 10^{-4}$ мм³/Н·м.

На рисунке 22 приведены результаты трибологических испытаний покрытий Ti-Al-Si-C-N. При всех температурах испытаний значения коэффициента трения покрытия Ti-Al-Si-C-N значительно превышают значения, полученные для покрытия Ti-Cr-Si-C-N. Так, при комнатной температуре коэффициент трения был стабилен и находился на уровне 1,0 – 1,1. С увеличением температуры до 500 °С среднее значение коэффициента трения существенно не изменилось, однако заметно увеличился разброс значений (от 0,8 до 1,2). Приведенный износ при комнатной температуре и при 500 °С составил $2,6 \times 10^{-5}$ и $3,3 \times 10^{-5}$ мм³/Н·м, соответственно, что выше значений, полученных для покрытия Ti-Cr-Si-C-N.

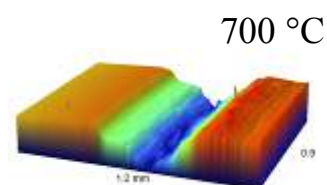
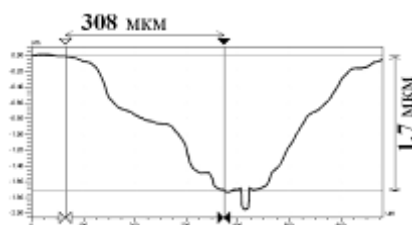
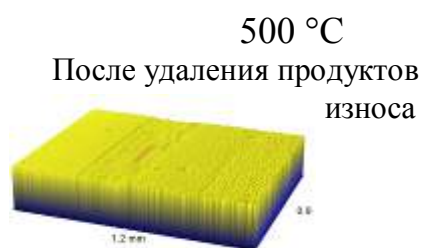
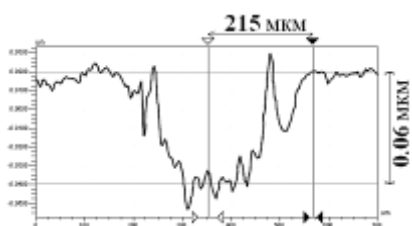
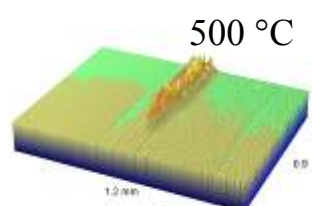
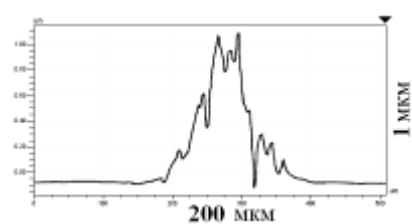
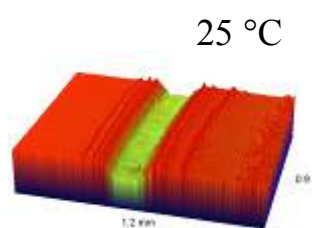
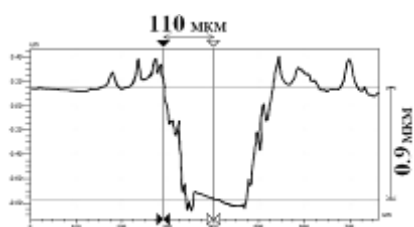
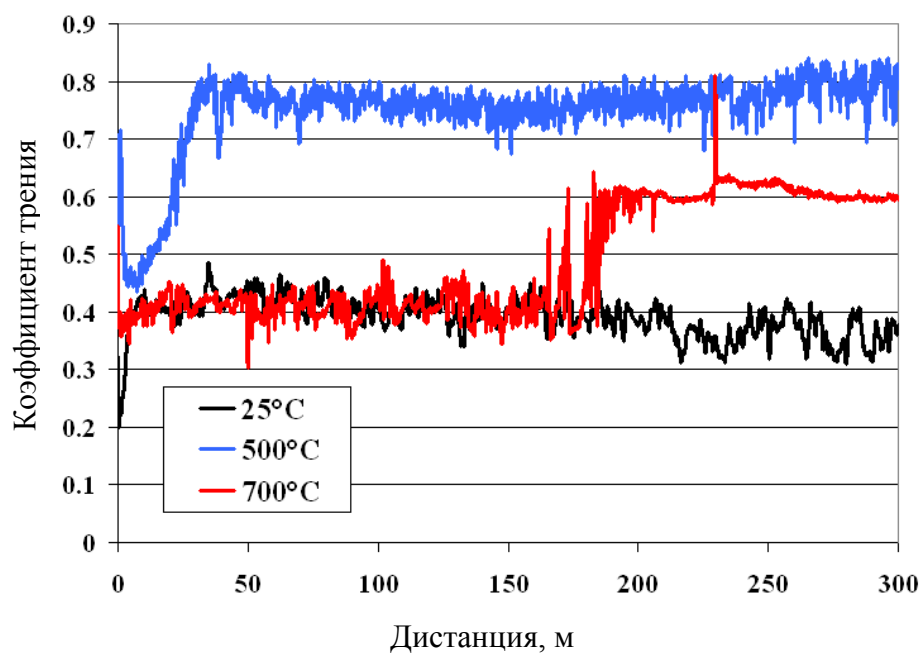


Рисунок 21 – Результаты трибологических испытаний покрытия Ti-Cr-Si-C-N: зависимость коэффициента трения от температуры и профили дорожке износа

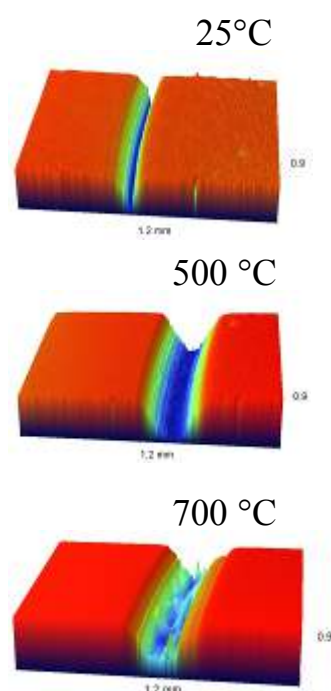
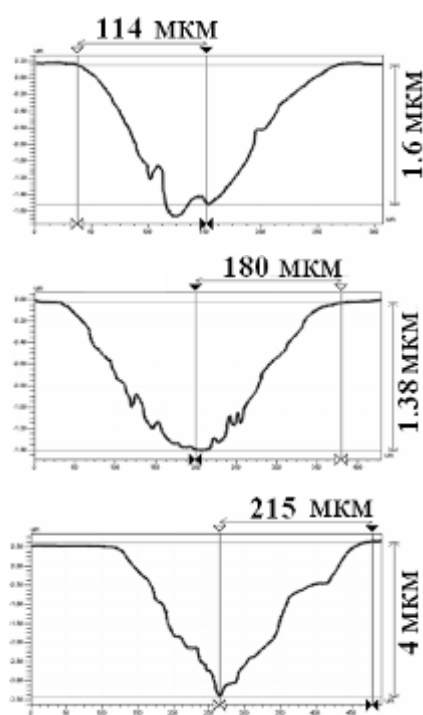
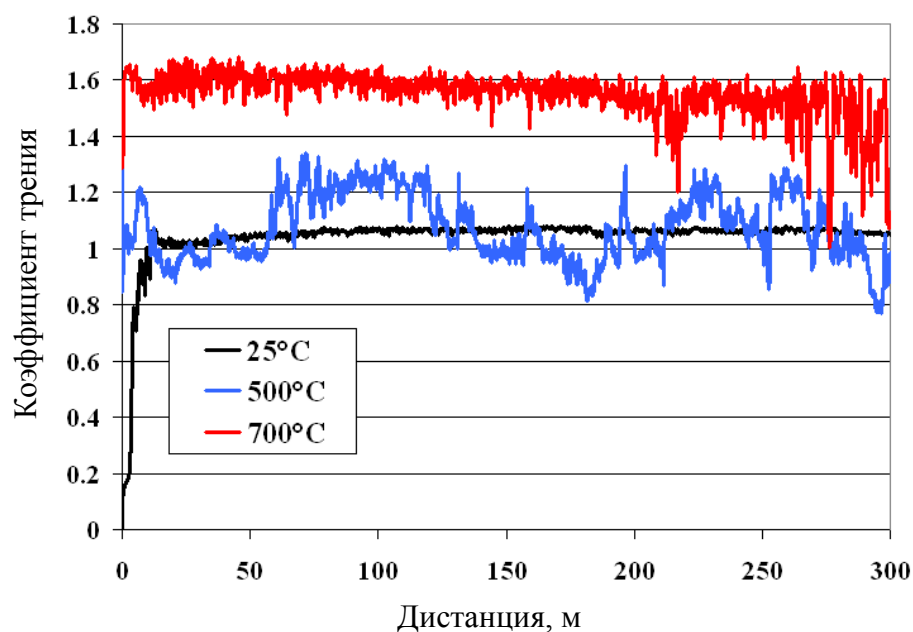


Рисунок 22 – Результаты трибологических испытаний покрытия Ti-Al-Si-C-N: зависимость коэффициента трения от температуры и профили дорожке износа

При дальнейшем увеличении температуры испытаний до 700 °С, коэффициент трения увеличился до 1,6, при этом наблюдался полный износ покрытия в дорожке износа (Рис. 22, нижняя профилограмма). Стоит отметить, что смены механизма износа, как в случае покрытия Ti-Cr-Si-C-N, не

наблюдалось, и при всех температурах механизм износа оставался адгезионным. Отметим, что максимальный износ наблюдался при 700 °С, что, в свою очередь, приводило к возрастанию коэффициента трения, превышающего единицу, что свидетельствует о залипании (адгезионном взаимодействии покрытия и контртела).

Модельные эксперименты с применением контртела из стали 440С (твёрдость 58 HRC) выявили, что на протяжении 300 м все покрытия обладали стабильным коэффициентом трения (Рис. 23).

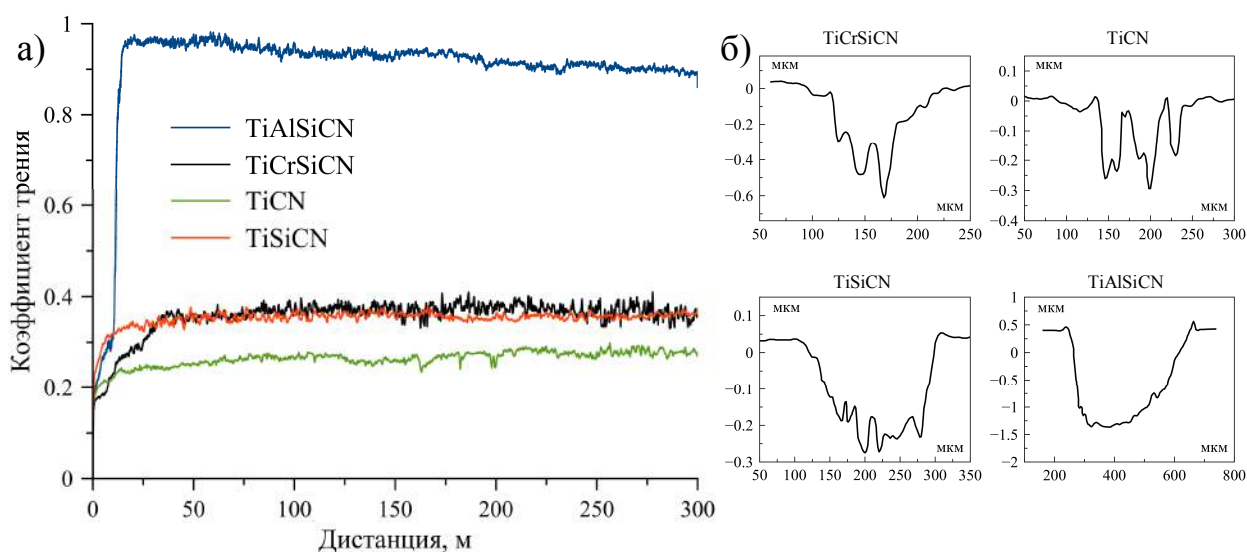


Рисунок 23 – (а) Коэффициент трения покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N и (б) соответствующие профили канавок износа. Контртело – Сталь 440С.

Покрытие Ti-C-N, как и в случае контртела из оксида алюминия, обладало низким коэффициентом трения 0,2 – 0,25 и значением приведённого износа на уровне $2,1 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м. Покрытия Ti-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N продемонстрировали одинаковые значения коэффициента трения в районе 0,35 и близкие значения приведённого износа $3,8 \times 10^{-6}$ и $3,0 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м, соответственно. Покрытие Ti-Al-Si-C-N показало самые высокие значения коэффициента трения и приведённого износа 0,9 и $4,4 \times 10^{-5}$ мм³/Н·м,

соответственно, что вероятно связано с адгезионным взаимодействием стали и материала покрытия.

Чтобы оценить влияние материала контртела на трибологические характеристики пары трения, проводились дополнительные трибологические испытания покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N при комнатной температуре с применением шарика из ВК6М (Рис. 24). Коэффициент трения покрытия Ti-Cr-Si-C-N после короткого периода приработки (порядка 30 м) установился на уровне 0,3. Коэффициент трения покрытия Ti-Al-Si-C-N в первые 50 м находился на уровне 0,5, после чего плавно возрастал до величины 0,6.

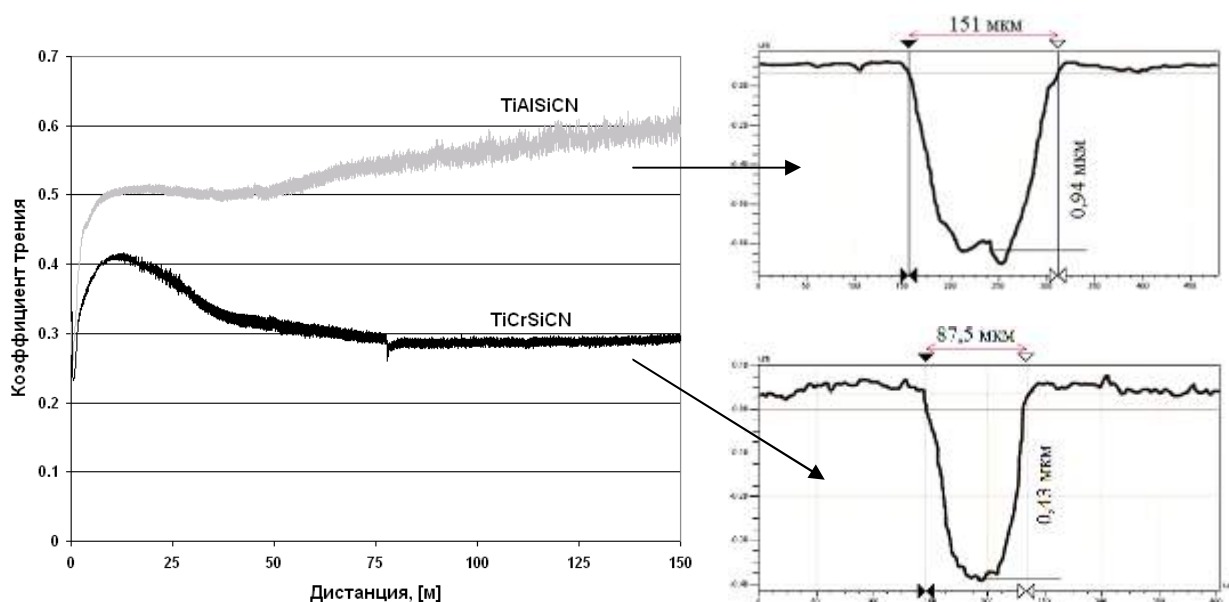


Рисунок 24 – Коэффициент трения и соответствующие профили дорожек износа покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N при комнатной температуре.

Контртелo ВК6М

Для обоих покрытий, при использовании шарика из твёрдого сплава ВК6М, коэффициент трения был ниже, чем при использовании контртела из оксида алюминия. Эта тенденция характерна также и для приведённого износа покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, который, соответственно, составлял $1,08 \times 10^{-6}$ и $4,23 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м.

Таким образом, установлено, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N обладали относительно низким значением коэффициента трения в паре со всеми применёнными контртелами (ВК6М, Al_2O_3 , Сталь 440С) на уровне 0,3 – 0,4. Покрытия Ti-Al-Si-C-N, наоборот, обладали самыми высокими значениями коэффициента трения и приведённого износа в паре со всеми контртелами в диапазоне 0,6 – 1,0, что характерно для покрытий на основе нитрида титана, легированного алюминием.

3.4.3. Адгезионная прочность

Адгезионная прочность сцепления покрытия с подложкой является ключевым фактором для обеспечения высокой надёжности и долговечности изделий. Скратч-тестирование широко применяется для оценки адгезионной и когезионной прочности покрытий. Однако лишь часть разрушений, возникающих в покрытии во время данных испытаний, имеют отношение к отслоению на границе покрытие/подложка и, соответственно, могут быть использованы для оценки адгезии.

Наименьшая нагрузка, при которой наблюдается характерное для покрытия разрушение, называется критической нагрузкой (L_c). L_{c1} обычно соответствует началу когезионного разрушения покрытия (трещинообразование), L_{c2} – первые отслоения (частичные или полные) покрытия от подложки, L_{c3} – полный износ или разрушение покрытия.

Типичная морфология царапин, полученных после скратч-тестирования, а также зависимость величины акустической эмиссии (АЭ) и коэффициента трения (μ) покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N приведены на рисунке 25. Известно, что АЭ связана со свойствами покрытий, в то время как изменение угла наклона кривой коэффициента трения – с износом покрытия (при износе покрытия или слоя, в случае многослойного покрытия, на кривой коэффициента трения наблюдается перегиб). Из рисунка 25 видно, что

характер разрушения покрытий, а также изменение АЭ относительно приложенной нагрузки существенно отличаются.

Ti-C-N. В случае покрытия Ti-C-N после резкого всплеска АЭ, наблюдаемого при $L_{c1} = 22$ Н, последовала серия продолжительных высокоэнергетических пиков. Такой характер АЭ сохранялся до нагрузки 50 Н. Фотографии покрытия, полученные при нагрузках 22 и 32 Н, не содержат никаких признаков трещин или сколов, а коэффициент трения при этих нагрузках стабилен. Тем не менее, известно, что интенсивность АЭ от единичного всплеска (разрушения) пропорциональна площади этого разрушения [182]. Для того чтобы понять причины, вызвавшие пики АЭ с большой амплитудой, структура покрытия Ti-C-N внутри царапины была исследована с помощью РЭМ, и соответствующее изображение покрытия представлено на рисунке 26. Видно, что покрытие растрескалось с образованием многочисленных микро-фрагментов. Также, в покрытии были обнаружены закрытые поры или микросколы, на краях которых покрытие было сильно повреждено. О возможности скалывания небольших сегментов PVD наноструктурных покрытий сообщалось ранее [182, 183].

Оба этих фактора, т.е. наличие дефектов морфологии и высокая хрупкость, являются причиной низкой трещиностойкости покрытия Ti-C-N. При дальнейшем увеличении нагрузки покрытие постепенно изнашивалось, а царапина становилась более широкой.

При нагрузке $L_{c3} > 50$ Н на дне царапины появился материал подложки. При этом на кривой зависимости коэффициента трения от приложенной нагрузки наблюдалось резкое изменение угла наклона, связанное с контактом контртела с подложкой [184]. Также, этот участок характеризовался менее интенсивным сигналом от АЭ.

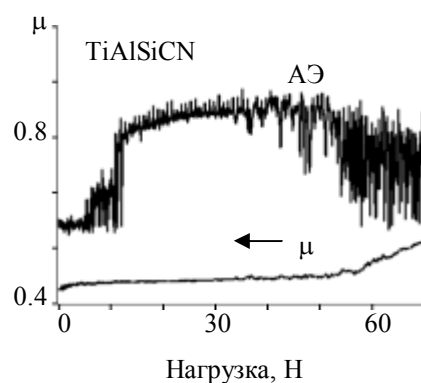
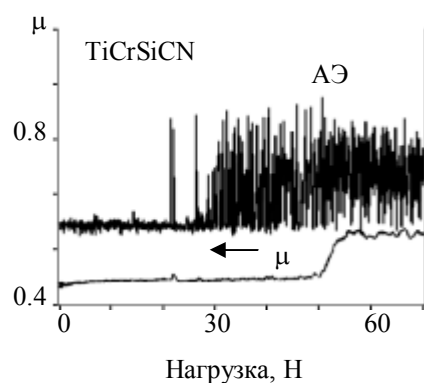
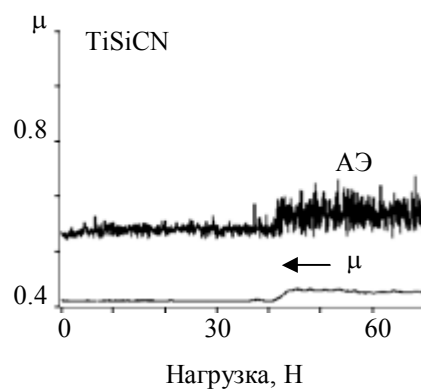
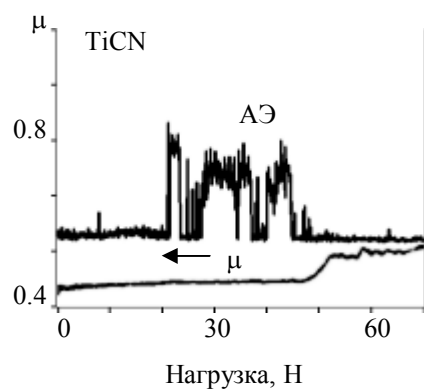
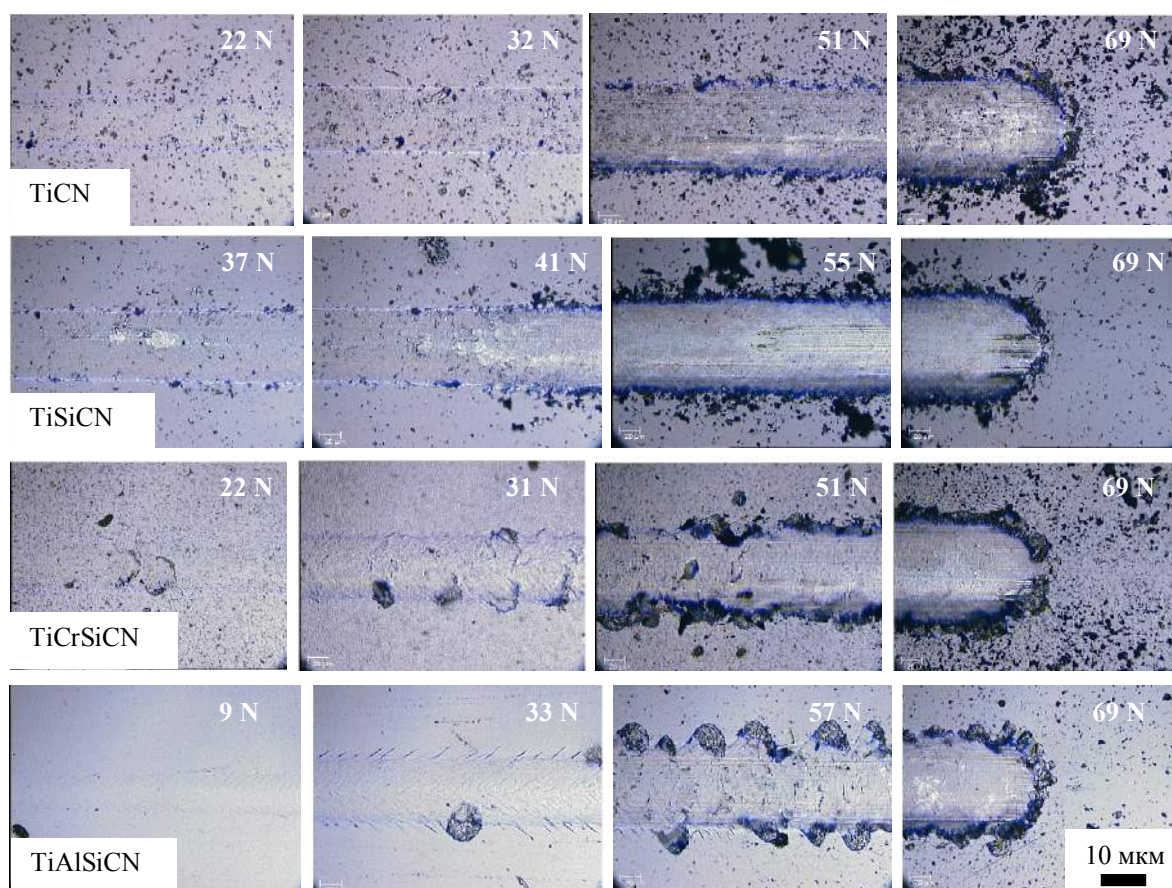


Рисунок 25 – Типичные микрофотографии царапин покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с соответствующими кривыми АЭ и коэффициента трения в зависимости от приложенной нагрузки

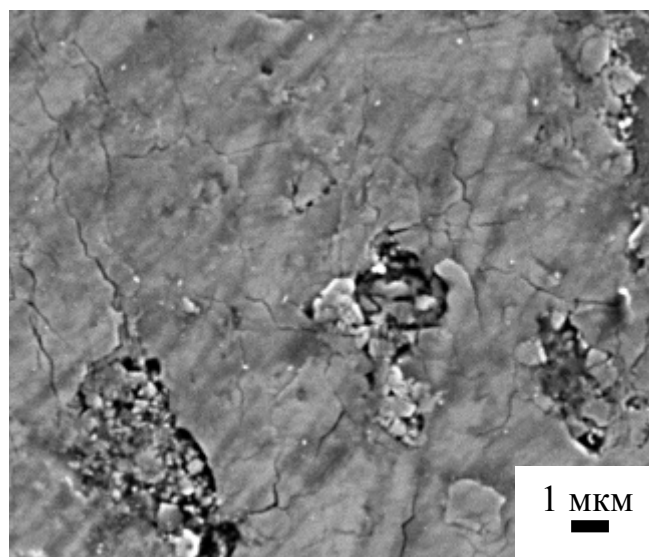


Рисунок 26 – Микрофотография покрытия Ti-C-N внутри царапины

Ti-Si-C-N. Для покрытия Ti-Si-C-N были характерны самые низкие значения акустической эмиссии среди всех исследованных образцов. Кривая акустической эмиссии была достаточно гладкой (без флуктуаций) вплоть до 37 Н, после чего наблюдалось небольшое возрастание сигналов АЭ и коэффициента трения. Предположительно, это связано с появлением материала подложки на дне царапины при 37 Н. Следует отметить, что никаких характерных особенностей в сигнале акустической эмиссии, соответствующих образованию небольших трещин по краю и внутри царапины при нагрузках от 20 до 37 Н, обнаружено не было. С последующим увеличением нагрузки (Рис. 25, фотография покрытия Ti-Si-C-N при 69 Н) наблюдался полный износ покрытия.

Ti-Cr-Si-C-N. Для покрытия Ti-Cr-Si-C-N первый пик на кривой акустической эмиссии был обнаружен при нагрузке $L_{c1} = 22$ Н. Фотография царапины, полученной при этой нагрузке, содержит признаки первых скалываний покрытия внутри царапины. При увеличении нагрузки до 31 Н покрытие разрушалось более интенсивно, что видно по образованию ряда полукольцевых (конформных) трещин и отдельных сколов покрытия на внешней стороне царапины. Разрушение покрытия сопровождалось большим числом всплесков акустической эмиссии. Образование каждой трещины или

скола порождало новый всплеск сигнала АЭ. С увеличением нагрузки до 51 Н, наблюдалось увеличение ширины трещин и их распространение за пределы зоны контакта с индентором. Зона образования сколов по краям трещины стала практически постоянной. Резкое изменение угла наклона кривой коэффициента трения при нагрузке 50 Н связано с появлением на дне трещины материала подложки, что было подтверждено при анализе оптических микрофотографий, полученных в диапазоне нагрузок 51 – 69 Н.

Ti-Al-Si-C-N. Основным механизмом разрушения покрытия Ti-Al-Si-C-N являлось хрупкое растрескивание, когезионное скалывание материала покрытия, а также адгезионное отслаивание согласно схеме, описанной в работе [185]. Первые конформные трещины были обнаружены как внутри, так и снаружи царапины при нагрузке $L_{c1} = 8$ Н. Образование трещин сопровождалось резким увеличением уровня сигнала АЭ, но с низкой амплитудой, что соответствует незначительному разрушению покрытия. Рост сигнала АЭ, вероятно, связан с высвобождением энергии упругой деформации, появившейся при распространении полукольцевых трещин. При нагрузке > 33 Н, внешние поперечные трещины стали распространяться от края царапины. Дальнейший рост нагрузки до 57 Н привёл к образованию нерегулярной сетки трещин на дне царапины и появлению отдельных сколов снаружи царапины. Материал подложки появился, когда нагрузка достигла 69 Н, что, предположительно, связано с высокой адгезионной прочностью покрытия.

Таким образом, результаты скратч-тестирования позволяют сделать вывод, что основным типом разрушения покрытий Ti-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N является когезионное разрушение. Отслоений данных покрытий от подложек не наблюдалось, однако, при высоких нагрузках происходил износ покрытий до подложки. В случае покрытия Ti-Si-C-N наблюдался достаточно быстрый износ, происходивший по механизму пластической деформации, без заметного хрупкого разрушения.

Глава 4. УДАРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Циклические ударно-динамические испытания (импакт-тестирование) применяются для оценки усталостной прочности покрытий в условиях циклического нагружения, что, в свою очередь, позволяет прогнозировать поведение покрытий при металлообработке, в частности, при фрезеровании [186]. Однако во многих механических системах процессы трения и износа происходят при наличии коррозионной среды, что приводит к более интенсивному разрушению материала. Данное явление носит название трибокоррозия. Помимо этого, при наличии жидкой среды не исключено влияние гидродинамических эффектов, также увеличивающих интенсивность воздействия на материал покрытия. Поэтому для оценки вклада механического, гидродинамического и электрохимического воздействий на разрушение покрытий циклические ударно-динамические испытания проводились в разных средах:

- *на воздухе* для оценки механического износа;
- *в растворе 0.9% NaCl* для оценки трибокоррозионного воздействия;
- *в дистиллированной воде* для оценки гидродинамических эффектов.

4.1 Испытания на воздухе

Стойкость к циклическим нагрузкам и динамический износ покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N изучали с помощью импакт-тестирования, проводимого по схеме «шар-плоскость». Для каждого покрытия при одной нагрузке проводили не менее трех испытаний в течение 10^5 циклов. Результаты проведённых испытаний сведены в таблицу 6. Адгезионного разрушения в случае экспериментов на воздухе после 10^5 циклов не было обнаружено ни для одного из покрытий. При этом все покрытия, кроме Ti-C-N, для которого в одном случае из трёх наблюдались следы разрушения, выдержали динамическую нагрузку 500 Н.

Таблица 6 – Радиус (R) и глубина (h) кратеров, полученных при импакт тестировании на воздухе

Покрытие	Нагрузка, Н			
	500		1000	
	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм
Ti-C-N	174±6	0.71±0.01 ^a	245±5	1.7 ^a
Ti-Si-C-N	161±1	0.75±0.04	227±10	1.9±0.1
Ti-Cr-Si-C-N	174±4	0.58±0.04	246±12	1.56±0.14
Ti-Al-Si-C-N	170±6	0.58±0.03	255±12	1.65±0.05

^a В некоторых экспериментах было обнаружено частичное или полное разрушение покрытия.

Внешний вид канавок износа, полученных на разных покрытиях при нагрузке 1000 Н, приведён на рисунке 27. Видно, что в процессе испытаний покрытия показали различный характер разрушений. При наибольшей нагрузке (1000 Н) покрытие Ti-C-N обладало самой низкой стойкостью к ударному воздействию среди всех испытанных покрытий (Рис. 27а). На фотографии, полученной при большем увеличении (Рис. 27б), показан край канавки, где видна граница раздела покрытие (снаружи канавки) - подложка (внутри канавки).

В случае покрытия Ti-Si-C-N, в канавке было обнаружено большое количество продуктов износа, большая часть которых находилась на периферии лунки износа (Рис. 27в). Однако некоторое количество пластически деформированных и агломерированных продуктов износа было также обнаружено внутри канавки (Рис. 27г). Профилограмма, приведённая на врезке (Рис. 27в), была получена с того места кратера, где было обнаружено большое количество налипших и деформированных продуктов износа.

Зоны механического контакта на покрытиях Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N были едва различимы на РЭМ изображениях (Рис. 27д, е). Оба покрытия выдержали испытания при 1000 Н в течение 10^5 циклов, при этом хрупкого

разрушения обнаружено не было, а износ проходил по механизму пластической деформации, т.к. продуктов износа, трещин или отслоений покрытия обнаружено не было.

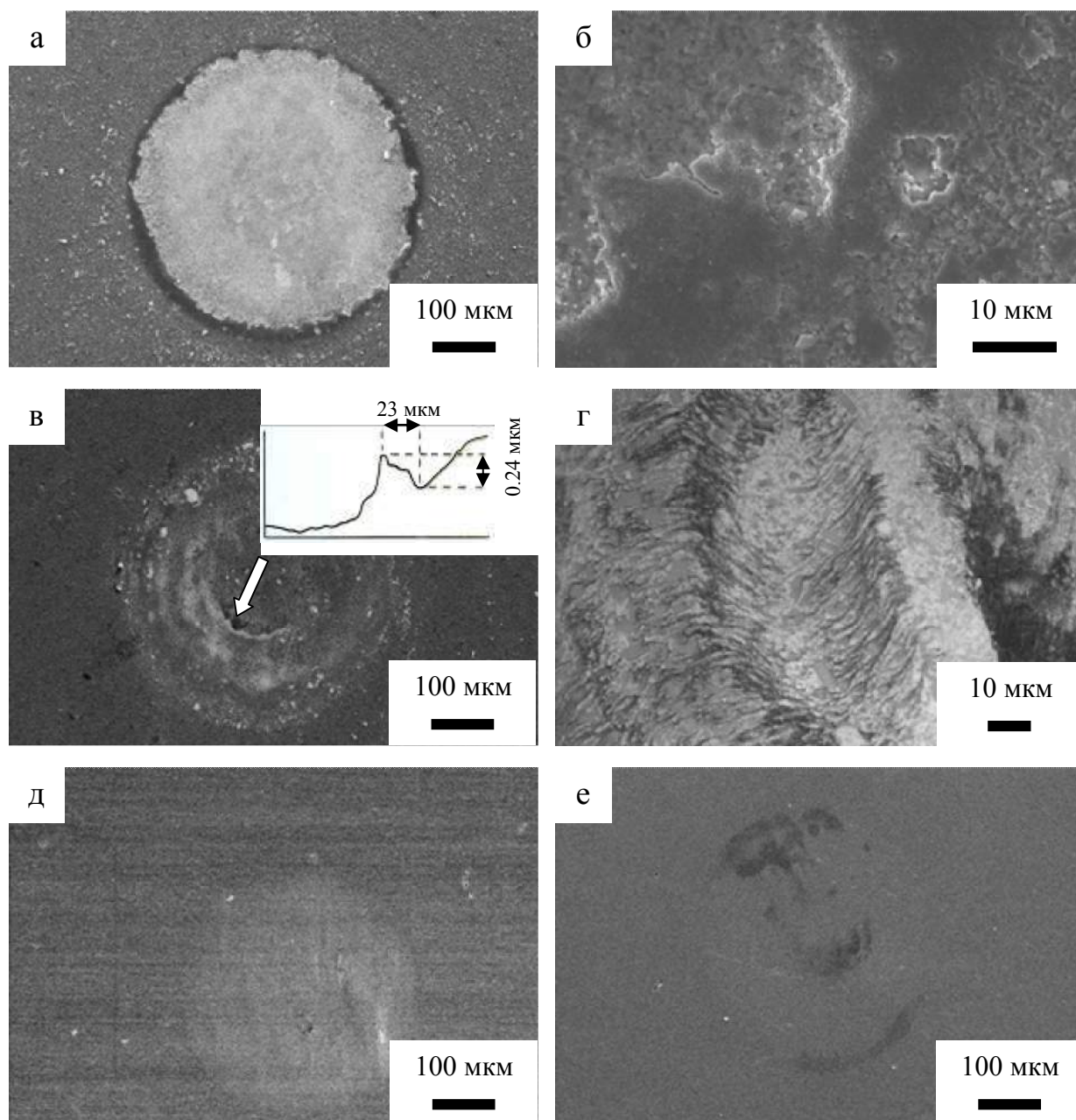


Рисунок 27 – Микрофотографии кратеров после импакт тестирования на воздухе при нагрузке 1000 Н и 10^5 циклах. (а,б) Ti-C-N, (в,г) Ti-Si-C-N, (д) Ti-Cr-Si-C-N, (е) Ti-Al-Si-C-N. На врезке (в) приведена профилограмма канавки

4.2 Испытания в растворе 0.9% NaCl

Для имитации трибокоррозионных условий циклические ударно-динамические испытания были проведены в растворе 0.9% NaCl. Полученные результаты сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Радиус (R) и глубина (h) кратеров, полученных при импакт-тестировании в растворе 0.9% NaCl

Покрытие	Нагрузка, N					
	100		500		1000	
	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм
Ti-C-N	103	0.73	Разруш.	Разруш.	Разруш.	Разруш.
Ti-Si-C-N	107	0.71	Разруш.	Разруш.	Разруш.	Разруш.
Ti-Al-Si-C-N	97	0.29	170	0.86	280	2.15*
Ti-Cr-Si-C-N	95	0.28*	Разруш.	Разруш.	Разруш.	Разруш.

* В ряде испытаний было обнаружено частичное отслоение покрытия.

Явление трибокоррозии, т.е. одновременное воздействие на материал износа и коррозии, способно ускорить разрушение материала. Коррозия может ускорять износ материала, а постоянный абразивный износ, в свою очередь, приводит к постоянному удалению пассивной пленки с поверхности. Полученные результаты показали, что все покрытия обладали меньшей стойкостью к циклическим ударно-динамическим нагрузкам в коррозионной среде.

На рисунке 28 приведены РЭМ фотографии и соответствующие поперечные профили кратеров, полученных на покрытиях Ti-C-N, Ti-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N после 10^5 циклов при нагрузке 100 Н в растворе 0.9% NaCl. Видно, что покрытия Ti-C-N и Ti-Si-C-N были существенно повреждены (Рис. 28а, б). На дне канавки износа, полученного на покрытии Ti-Si-C-N, были обнаружены как отдельные фрагменты покрытия, так и области без покрытия (Рис. 28в).

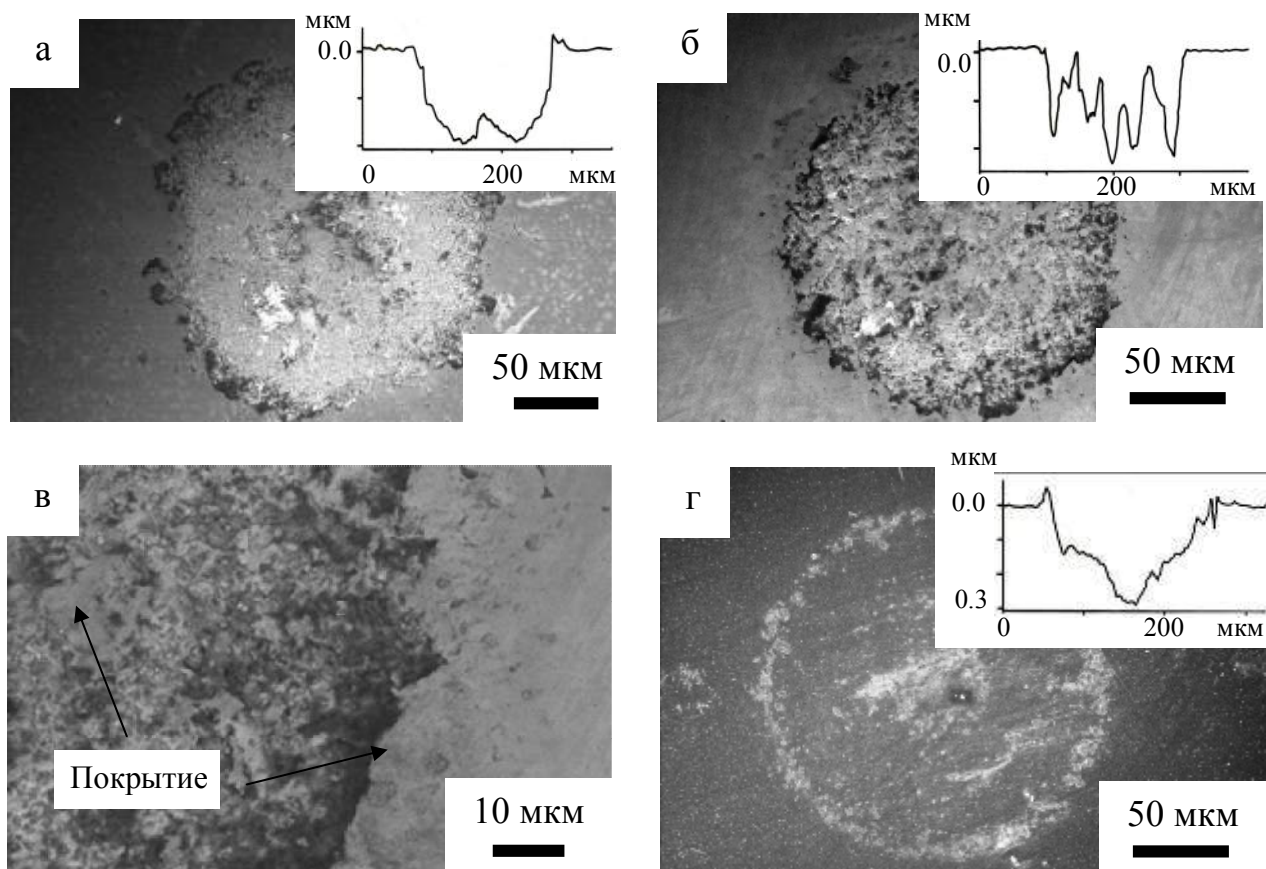


Рисунок 28 – Микрофотографии и поперечные профили кратеров, полученных на покрытиях Ti-C-N (а), Ti-Si-C-N (б, в) и Ti-Al-Si-C-N (г) после 10^5 циклов при нагрузке 100 Н. Среда: раствор 0.9% NaCl

Помимо этого, как и в случае с испытаниями на воздухе, в канавке на покрытии Ti-Si-C-N наблюдалось большое количество налипших продуктов износа (Рис. 27в и 28б). Интенсивный износ материала шарика и его перенос на поверхность покрытия Ti-Si-C-N может быть объяснён самой высокой, среди испытанных покрытий, твёрдостью.

В случае покрытия Ti-Al-Si-C-N глубина канавки после испытаний при 100 Н в течение 10^5 циклов в растворе 0.9% NaCl была невелика, порядка 0,29 мкм. При этом внутри лунки отмечалось небольшое количество налипшего материала (Рисунка 28г).

Границу зоны механического контакта на покрытии Ti-Cr-Si-C-N не удалось обнаружить ни с помощью оптического, ни электронного микроскопов,

хотя наблюдались отдельные продукты износа на поверхности покрытия, по-видимому, вследствие износа контртела.

Увеличение нагрузки до 500 Н привело к частичному разрушению покрытия Ti-Cr-Si-C-N (Таблица 7). Покрытие Ti-Al-Si-C-N единственное из всех, испытанных в растворе 0.9% NaCl, сохранялось при данной нагрузке (Рис. 29). Однако при дальнейшем увеличении нагрузки до 1000 Н было обнаружено частичное разрушение данного покрытия на краю кратера (Рисунок 29в, показано стрелкой). Вероятнее всего, это связано с высоким уровнем контактных напряжений на границе покрытие-подложка, которые превысили величину адгезионной прочности покрытия. О том, что покрытие обладает высокими прочностью и сопротивлением разрушению свидетельствует тот факт, что следов когезионного разрушения обнаружено не было.

Результаты импакт-тестирования показали высокие значения адгезионной прочности и стойкости к разрушению покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, обладавшим существенно более высоким сопротивлением циклическим ударным нагрузкам, чем покрытия Ti-C-N и Ti-Si-C-N. В испытаниях на воздухе покрытия, легированные хромом и алюминием, выдержали циклические испытания с нагрузкой 1000 Н при 10^5 циклах без разрушений, что может быть охарактеризовано как высокая усталостная прочность при циклическом воздействии [183].

Также, в испытаниях покрытия Ti-Al-Si-C-N в растворе 0,9% NaCl при нагрузке 500Н и 10^5 циклах разрушений (трещин, сколов, отслоений) обнаружено не было.

Очевидно, что в покрытиях Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N износ происходил в основном по механизму пластической деформации, в то время как в покрытиях Ti-C-N и Ti-Si-C-N формирование кратера осуществлялось путём хрупкого разрушения.

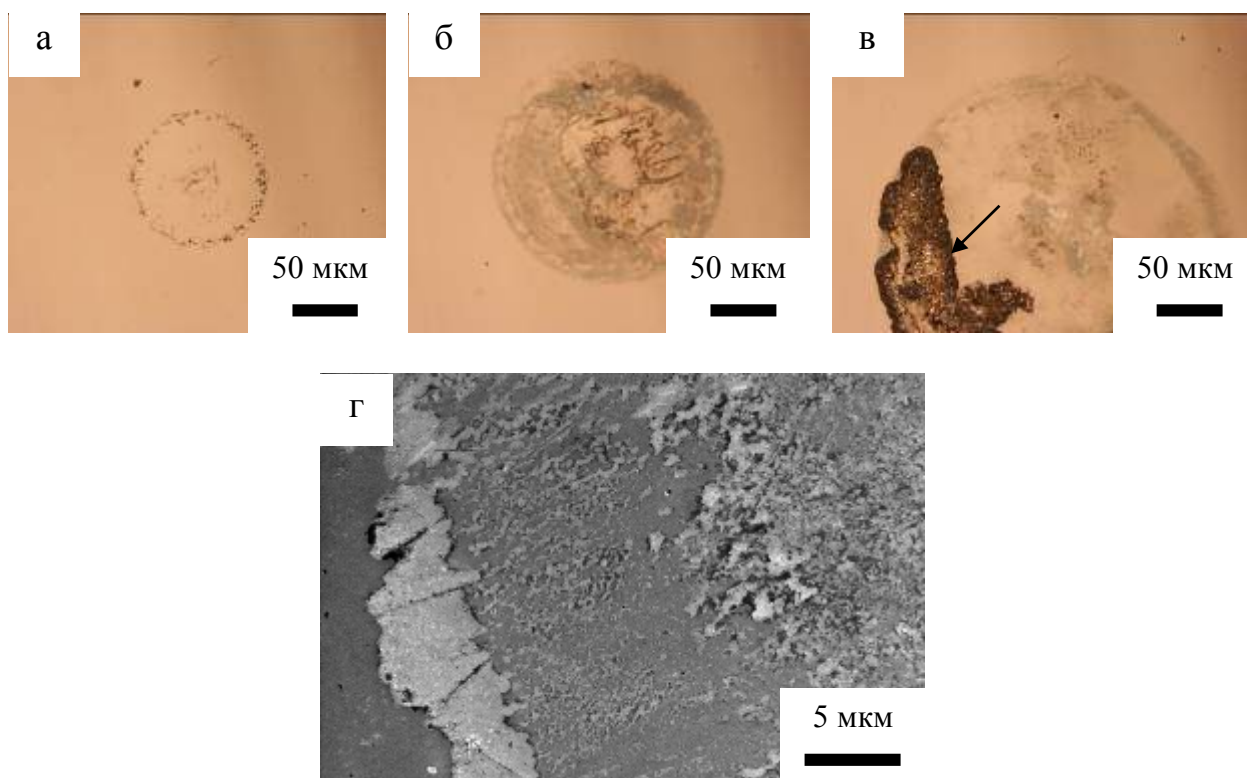


Рисунок 29 – Оптические (а-в) и РЭМ (г) микрофотографии кратеров на покрытии Ti-Al-Si-C-N, после испытаний в растворе 0,9% NaCl при нагрузках 100 (а), 500 (б, г) и 1000 Н (в) и 10^5 циклах

4.3 Испытания в дистиллированной воде

Для того чтобы разделить коррозионное и гидродинамическое воздействие, оказываемое на покрытия при испытаниях в растворе 0,9% NaCl, было проведено дополнительное импакт-тестирование в дистиллированной воде. Также как и в предыдущих экспериментах на воздухе и в растворе 0,9% NaCl, покрытия были подвергнуты циклическим ударным нагрузкам 100 и 500 Н на протяжении 10^5 циклов. Результаты испытаний приведены в таблице 8.

Покрытие Ti-C-N, единственное из всех испытанных покрытий, не выдержало испытаний в дистиллированной воде даже при самой минимальной нагрузке 100 Н, а покрытие Ti-Si-C-N продемонстрировало более быстрый

износ, по сравнению с покрытиями, легированными хромом и алюминием. Что соответствует результатам, полученным в растворе 0,9% NaCl.

Таблица 8 – Радиус (R) и глубина (h) кратеров, полученных при импакт-тестировании в дистиллированной воде

Покрытие	Нагрузка, Н			
	100		500	
	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм
Ti-C-N	Разруш.	Разруш.	Разруш.	Разруш.
Ti-Si-C-N	102±3	0.67±0.08	Разруш.	Разруш.
Ti-Cr-Si-C-N	104±6	0.38±0.15	170 ^a	1.4
Ti-Al-Si-C-N	91±2	0.14±0.1	167 ^a	0.61

^a Покрытие полностью разрушено в одном из испытаний.

Стоит отметить, что покрытие Ti-Al-Si-C-N показало лучшие результаты в дистиллированной воде по сравнению с испытаниями в растворе 0,9% NaCl, о чём свидетельствует меньшая глубина импакт-кратера. Повышение нагрузки со 100 до 500Н привело к полному разрушению покрытия Ti-Si-C-N. Покрытие Ti-Cr-Si-C-N при 500 Н было сильно повреждено, но, тем не менее, сохранилось по всей площади кратера. Покрытие Ti-Al-Si-C-N обладало повышенной стойкостью к разрушению в дистиллированной воде. Радиус и глубина импакт-кратера были практически идентичны полученным в испытаниях на воздухе. При дальнейшем увеличении нагрузки до 1000 Н покрытие Ti-Al-Si-C-N разрушилось после 10^5 циклов. Таким образом, установлено, что только покрытие Ti-Al-Si-C-N способно переносить без разрушений циклические ударно-динамические нагрузки 500 Н при 10^5 циклах как на воздухе, так и в обеих жидких средах. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что наличие жидкой среды существенно снижает стойкость покрытий к циклическим ударным нагрузкам, что в большей степени связано с гидродинамическим эффектом и в меньшей – с коррозионными процессами.

4.4 Обобщение результатов ударно-динамических испытаний

При обсуждении результатов циклических ударно-динамических испытаний необходимо учитывать, что для повышения стойкости к высоким ударно-динамическим нагрузкам покрытие должно обладать комбинацией таких свойств как, высокая твёрдость, трещиностойкость, сопротивление разрушению и адгезионная прочность. Помимо этого, морфология, толщина, шероховатость, плотность и остаточная пористость покрытий могут также существенно влиять на стойкость к разрушению при циклических нагрузках. При нагружении (т.е. в напряжённом состоянии) разрушение покрытия обычно начинается с образования дефектов (поры, границы раздела). Все покрытия, испытанные в данной работе, обладали достаточно высокой адгезионной прочностью, т.к. при скратч-тестировании отслоений обнаружено не было. Тем не менее, для всех покрытий, кроме Ti-Si-C-N, были обнаружены следы интенсивного когезионного разрушения, на основе чего можно сделать вывод, что основным механизмом износа покрытий при скратч-тестировании являлась пластическая деформация.

Наихудшей стойкостью к ударным нагрузкам на воздухе, в дистиллированной воде и растворе 0,9% NaCl обладали покрытия Ti-C-N, что связано с неоптимальной структурой (столбчатая) и низкими механическими свойствами. Наличие скрытых дефектов (пор и микротрещин) привело к ускоренному разрушению покрытия при циклическом ударном нагружении, особенно в коррозионной среде. В ряде публикаций была отмечена важность высокой твёрдости [187, 188] и параметров H/E (упругая деформация разрушения) [186, 189] и H^3/E^2 (сопротивление пластической деформации) [190] с точки зрения повышенной стойкости покрытий к ударному разрушению. Однако в данной работе покрытие Ti-Si-C-N, обладавшее максимальной твёрдостью, продемонстрировало, тем не менее, невысокую стойкость к циклическим ударным нагрузкам, что связано с низкой износостойкостью. При скратч-тестировании полный износ данного покрытия

наблюдался при достаточно низкой нагрузке 37 Н, однако колебаний сигнала АЭ обнаружено не было. Это связано с высокой стойкостью к разрушению, но низкой износостойкостью. Комбинация высокой твёрдости и повышенного износа покрытия Ti-Si-C-N при импакт-тестировании привело к образованию большого числа продуктов износа в зоне механического (Рис. 27в,г и 28б). Приведённая скорость износа покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N при трибологических испытаниях (контртело – шарик из ВК6М, диаметр 3 мм) соответственно составляла $1,1 \times 10^{-6}$ и $4,2 \times 10^{-6}$ мм³/Н·м. При импакт-тестировании оба эти покрытия показали лучшие среди всех испытанных покрытий результаты на воздухе. Это связано с высокой твёрдостью, низкой износостойкостью, а также высокой адгезией к подложке данных покрытий.

Испытания в дистиллированной воде и растворе 0,9% NaCl привели к ускоренному разрушению всех типов покрытий вследствие дополнительного гидродинамического и коррозионного воздействия (Табл. 7, 8). Кроме того, во время испытаний на воздухе, продукты износа удаляются из импакт-кратера с помощью сжатого воздуха. В жидкостях, продукты износа формируют суспензию, ускоряющую износ и усиливающую гидродинамический эффект, что приводит к интенсивному абразивному износу. Для покрытий, обладающих дефектной морфологией, гидродинамический эффект может привести к быстрому разрушению покрытия, что и было обнаружено для покрытий Ti-C-N и Ti-Si-C-N.

Глава 5. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Под термической стабильностью подразумевается способность материала сохранять свою исходную структуру и свойства при повышенных температурах. Существуют две основные причины, по которым материал подвергается фазовым превращениям при нагреве: диффузия кислорода в покрытие, приводящая к окислению материала, и диффузионные или бездиффузионные (например, спинодальный распад) процессы рекристаллизации. Чтобы изучить непосредственно фазовые превращения в покрытии при нагреве, необходимо исключить процессы окисления. Для этого все высокотемпературные эксперименты в настоящей работе проводились в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-3} - 10^{-2} Па.

5.1 Термическая стабильность покрытия Ti-Cr-Si-C-N

5.1.1 Зависимость твёрдости покрытий от температуры отжига

На рисунке 30 приведена зависимость твёрдости покрытия Ti-Cr-Si-C-N, осаждённого на поликор, от температуры вакуумного отжига. При нагреве с комнатной температуры до 1100°C покрытие Ti-Cr-Si-C-N показало небольшое снижение твёрдости с 37 до 34 ГПа. С последующим увеличением температуры отжига до 1200°C твёрдость покрытия резко начала снижаться и составила 27 ГПа, что, тем не менее, является достаточно высокой величиной для многих высокотемпературных применений.

5.1.2 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 31 приведены дифрактограммы покрытия Ti-Cr-Si-C-N, осаждённого на кремний и Al_2O_3 , до и после вакуумного отжига. Видно, что у покрытия, осаждённого на кремний, после отжига при 1000°C , изменилась текстура из-за увеличения количества зёрен с (111) ориентацией за счёт зёрен с

ориентацией (200) (Рисунок 31а). Также увеличился характерный размер ОКР, оценённый по пикам (111) и (200) по формуле Шеррера, с 4 до 6 – 7 нм.

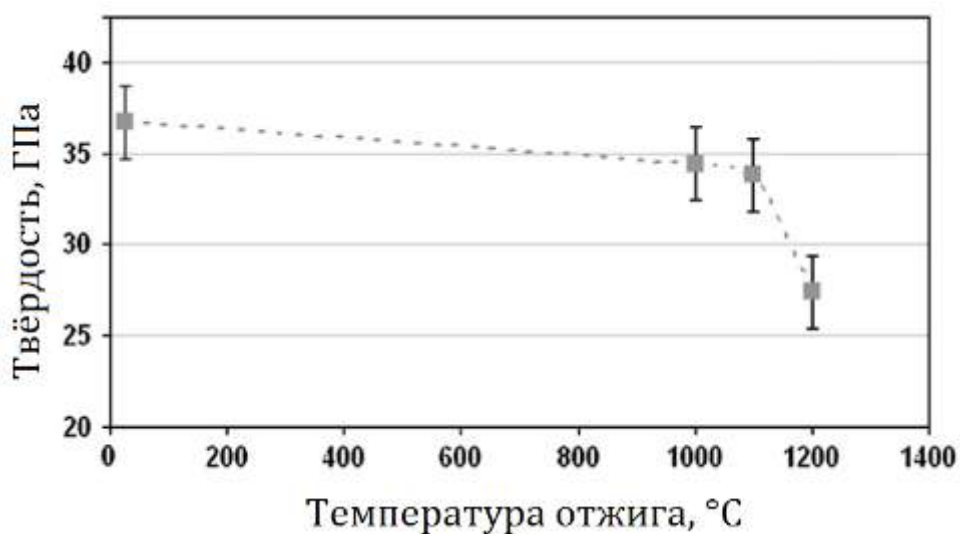
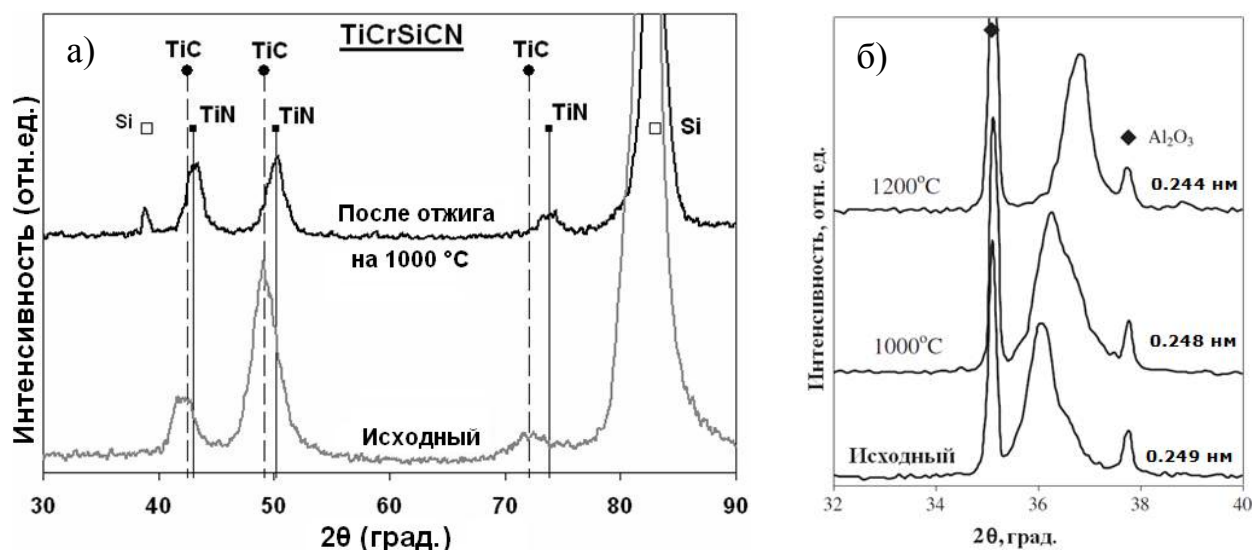


Рисунок 30 – Зависимость твёрдости покрытия Ti-Cr-Si-C-N от температуры вакуумного отжига

При температурах отжигов $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ при использовании подложки из кремния, материал подложки и покрытие начинал реагировать с образованием соединений кремния, что существенно затрудняло интерпретацию рентгенограммы, и нарушало чистоту эксперимента. Поэтому дальнейшие высокотемпературные эксперименты проводились с покрытиями, осажденными на подложки из поликора (Al_2O_3). На рисунке 31б приведены рентгенограммы покрытия Ti-Cr-Si-C-N, осаждённого на поликор, до и после отжигов при температуре 1000 и 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Отметим несколько структурных особенностей. Во-первых, покрытие Ti-Cr-Si-C-N на подложке из поликора отличалось от покрытия, осаждённого на кремниевую подложку, сильной (111) текстурой. Широкая асимметричная форма пика на рентгенограмме исходного покрытия Ti-Cr-Si-C-N может быть связана суперпозицией отражений от плоскостей (111) двух ГЦК фаз с разным составом, вероятно, богатых и обеднённых хромом. Данная структура достаточно стабильна, так как после отжига форма пика (111) не изменялась.



а) Подложка: Si; б) Подложка: Al_2O_3

Рисунок 31 – РФА спектры покрытия Ti-Cr-Si-C-N до и после отжига в вакууме

Во-вторых, характерный размер ОКР (подложка Al_2O_3), оценённый по пику (111) составлял 15 нм, что заметно больше, чем 4 нм для покрытия Ti-Cr-Si-C-N (подложка Si) при одинаковых технологических параметрах процесса осаждения. Покрытие Ti-Cr-Si-C-N показало высокую термическую стабильность, так как размер ОКР в диапазоне температур 25 – 1200 °C оставался неизменным на уровне 15 нм. Смещение пика (111) в сторону больших углов при увеличении температуры отжига может быть связано с перераспределением элементов между соседними зёрнами без фазовых превращений или роста зерна. В результате параметр решётки ГЦК фазы уменьшился с 0,431 нм, значения, характерного для TiC, до 0,423 нм, характерного для TiN.

5.2 Термическая стабильность покрытия Ti-Al-Si-C-N

Эксперименты, направленные на изучение термической стабильности покрытий Ti-Al-Si-C-N, выявили, что данное покрытие обладает очень высокой, на 50 – 100 °C выше существующих аналогов, термической стабильностью. Это связано, в первую очередь с тем, что данное покрытие обладает уникальной, не

наблюдаемой ранее, структурой типа «гребёнки». Поэтому процессы и фазовые превращения, происходящие с данной структурой при повышенных температурах, а также механизм её разрушения необходимо изучить не только с практической, но и с научной точки зрения.

5.2.1 Зависимость твёрдости покрытий Ti-Al-Si-C-N от температуры отжига

На рисунке 32 приведена зависимость твёрдости покрытий Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из оксида алюминия, от температуры вакуумного отжига. Твёрдость исходного покрытия составляла 41,5 ГПа. С повышением температуры до 900 °С твёрдость покрытия незначительно возросла до 43 ГПа. После отжига при 1000 °С твёрдость достигла максимума и составила 49 ГПа. Дальнейшее повышение температуры до 1100 °С привело к снижению твёрдости до 40 ГПа. Наличие пика твёрдости было подтверждено дополнительными отжигами при 950 и 1050 °С (Рис. 32). Отметим, что в широком интервале температур 25 – 1300 °С значения твёрдости покрытия Ti-Al-Si-C-N не опускались ниже 37 ГПа. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1400 °С характеризовалось резким снижением твёрдости до 26 ГПа, что соответствует твёрдости покрытий TiN. После этого твёрдость монотонно снижалась до 19 и 12 ГПа при 1500 и 1600 °С, соответственно. Большинство литературных данных по термической стабильности покрытий ограничены значениями максимальных температур до 1100 – 1200 °С [44, 191]. Из имеющихся работ с более высокими температурами отжигов можно выделить покрытие TiAlSiN, которое демонстрирует твёрдость 40 ГПа при 1200 °С и резкое снижение твёрдости до 9,5 ГПа при 1350 °С [191].

Стоит отметить, что наличие пика твёрдости при повышенных температурах достаточно частое явление для покрытий на основе системы Ti-Al-N, наблюдаемое, однако, при более низких температурах 800 – 900 °С [192, 193]. Причина появления пика твёрдости у покрытий Ti-Al-N с относительно большим содержанием алюминия ($Al/Ti > 1$) объясняется

спинодальным распадом пересыщенного твёрдого раствора [44]. Однако для покрытия Ti-Al-Si-C-N признаков спинодального распада при 1000 °C и выше обнаружено не было, что, вероятно, связано с низким содержанием алюминия в покрытии ($Al/Ti = 0,65$). Как было отмечено Musil и др. в работе [164], для создания сверхтвёрдых материалов фундаментальными свойствами являются размер и ориентация кристаллических зёрен. При этом максимальная твёрдость покрытия достигается, когда все зёрна кристаллической фазы ориентированы в одном направлении, что и наблюдается в случае покрытия Ti-Al-Si-C-N, обладающего сильной текстурой (111).

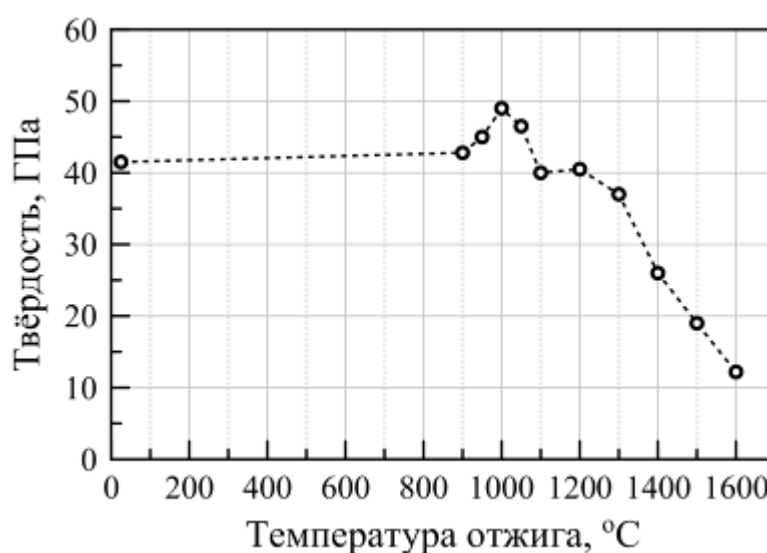


Рисунок 32 – Зависимость твёрдости покрытия Ti-Al-Si-C-N от температуры вакуумного отжига

Твёрдость является мерой сопротивления материала деформации при нагружении, и для того, чтобы выдерживать высокие нагрузки и исключить зернограничное проскальзывание, энергия когезионной связи между нанокристаллическими столбчатыми зёрнами и аморфной прослойкой должна быть достаточно высокой. Подобные условия могут быть достигнуты в двухфазной системе, состоящей из несмешиваемых фаз. С другой стороны, покрытие с наноколонной структурой может дополнительно демонстрировать значительную структурную гибкость, так как при критических нагрузках

нанокolonны могут проскальзывать друг относительно друга без механического разрушения. Тонкая аморфная прослойка толщиной 2 нм, при этом, может выступать в роли твёрдой смазки. Данное предположение было подтверждено при циклических ударно-динамических испытаниях, в которых покрытие Ti-Al-Si-C-N выдерживало ударные нагрузки 1000 Н в течение 10^5 циклов (Табл. 6, 7).

5.2.2 Исследование изменения микроструктуры покрытий Ti-Al-Si-C-N методами РЭМ и ПЭМ

Изучение морфологии покрытий Ti-Al-Si-C-N до и после отжига проводилось с помощью растровой электронной микроскопии поперечных изломов покрытия. На рисунке 33 для сравнения приведены изображения поперечных изломов исходного и отожжённых при температуре 1000, 1300, 1400 и 1500 °С покрытий (подложка Al_2O_3). Исходная плотная, однородная структура, с различимыми нанокolonнами, сохраняется вплоть до температуры 1300 °С. Разрушение и рекристаллизация нанокомпозиционной столбчатой структуры происходит при температуре 1400 °С. Как видно из рисунка 33г, морфология покрытия, отожженного при 1400 °С, представляет собой крупные глобулярные зёрна размером от 80 до 150 нм. С дальнейшим увеличением температуры до 1500 °С, помимо равноосной глобулярной структуры, на поверхности был обнаружен слой толщиной примерно 100 нм, идентифицированный с помощью метода РФЭС (результаты приведены в разделе 6.2.4) как гексагональный AlN.

На рисунке 34 приведена зависимость элементного состава покрытия Ti-Al-Si-C-N от температуры вакуумного отжига. Состав покрытий был получен с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Видно, что в температурном диапазоне 25 – 1300 °С существенных изменений в концентрации элементов обнаружено не было.

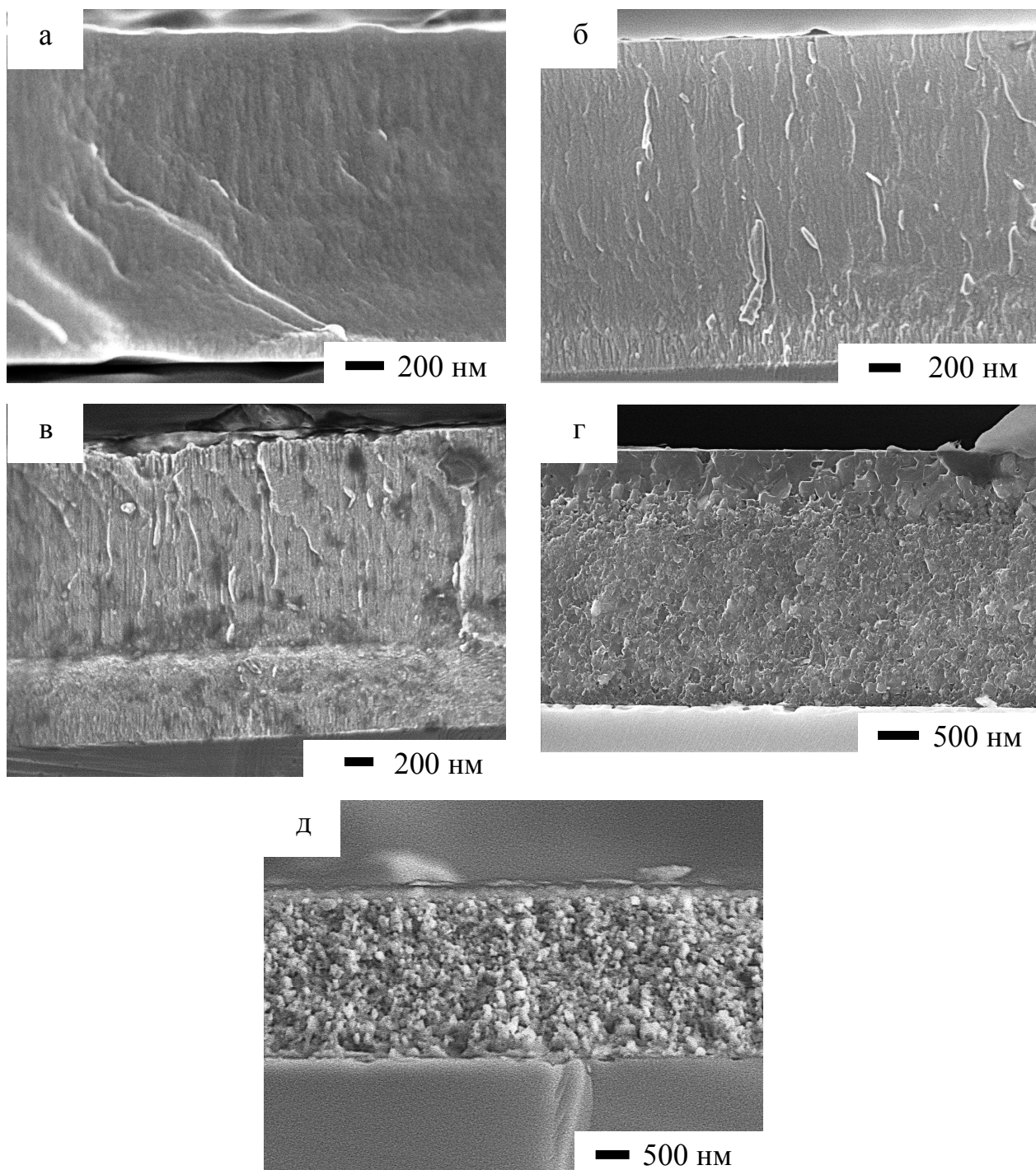


Рисунок 33 – РЭМ изображения поперечных изломов (а) исходного покрытия Ti-Al-Si-C-N и после отжигов при температуре (б) 1000, (в) 1300, (г) 1400 и (д) 1500 °C

В то же время, было установлено, что при 1300 °C поверхность покрытия обогащена алюминием, что также согласуется с данными РФЭС (Рисунок 34,

врезка). Следует отметить, что обогащение поверхности алюминием начинается уже при 1000 °С. Толщина обогащённого слоя при 1000 °С составляла 12 нм, а при 1300 °С – 32 нм.

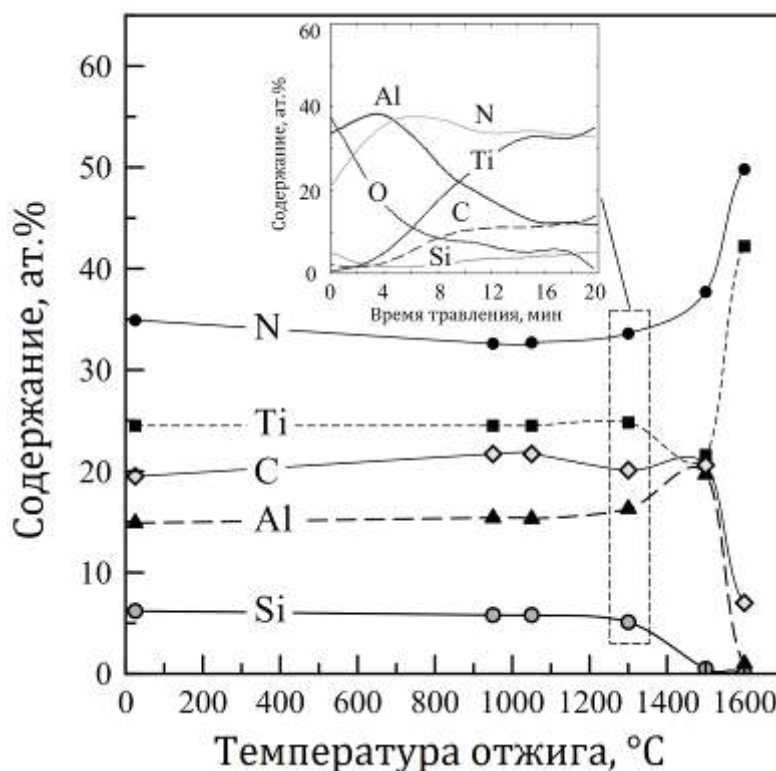
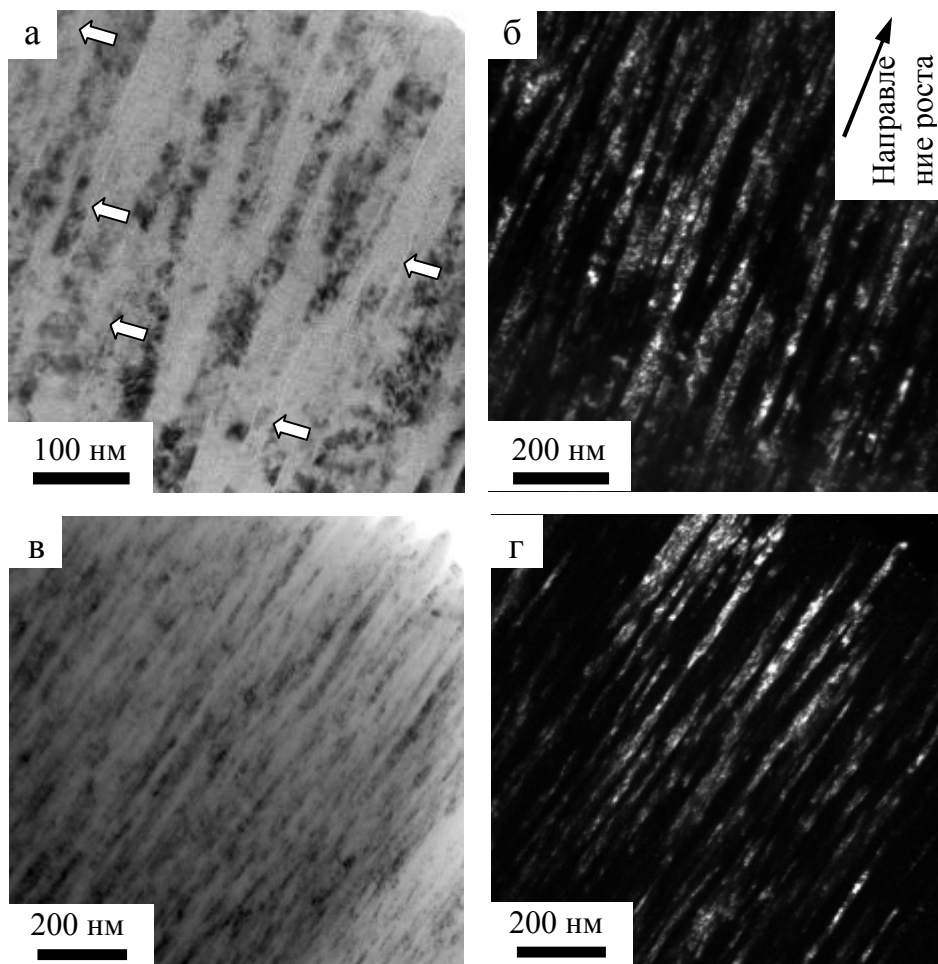


Рисунок 34 – Зависимость элементного состава покрытия Ti-Al-Si-C-N от температуры отжига. На врезке показан РФЭС профиль распределения элементов после отжига при 1300 °С в приповерхностной области

После отжига при 1500 °С, вследствие диффузии алюминия из объема покрытия к поверхности (вероятно, по границам столбчатых зерен), его содержание в приповерхностных слоях увеличилось, что привело к формированию тонкого слоя (~ 100 нм) гексагонального нитрида алюминия. Также наблюдалось существенное снижение содержания кремния в покрытии до ~ 1%. Покрытие, отожжённое при 1600 °С, состояло из карбонитрида титана. Помимо отсутствия алюминия и кремния наблюдалось пониженное содержание углерода.

На рисунке 35 приведены темнопольные и светлопольные изображения поперечного сечения исходного и отожжённого при 1300 °С покрытий

Ti-Al-Si-C-N. Видно, что после термической обработки нанокпозиционная столбчатая структура полностью сохраняется: нанокolonны диаметром 10 – 20 нм разделены аморфной прослойкой толщиной 2 – 3 нм.



а,б – исходное покрытие; в,г – после отжига в вакууме при 1300°C в течение 1 часа. На (а) стрелками показаны тонкие прослойки аморфной фазы, разделяющие нанокolonны.

Рисунок 35 – Светлопольные (а, в) и темнопольные (б, г) изображения покрытия Ti-Al-Si-C-N в поперечном направлении

5.2.3 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 36 приведено сравнение формы и положения пика (111) покрытия Ti-Al-Si-C-N, отожжённого при температурах от 1000 до 1600 °C. Все спектры покрытий, вне зависимости от температуры отжига, содержали один единственный пик, соответствующий отражению от плоскости (111) ГЦК фазы.

Это свидетельствует о сильной текстуре покрытия, которая сохранялась при отжигах вплоть до 1600 °С, т.е. даже после полной рекристаллизации нанокпозиционной столбчатой структуры. Также стоит отметить, что отражений от h-AlN вплоть до 1400 °С обнаружено не было. Формирование h-AlN в покрытиях на основе Ti-Al-N как при нагреве, так и в исходной структуре, негативно влияет на механические свойства покрытий, и, как следствие, на ресурс РИ.

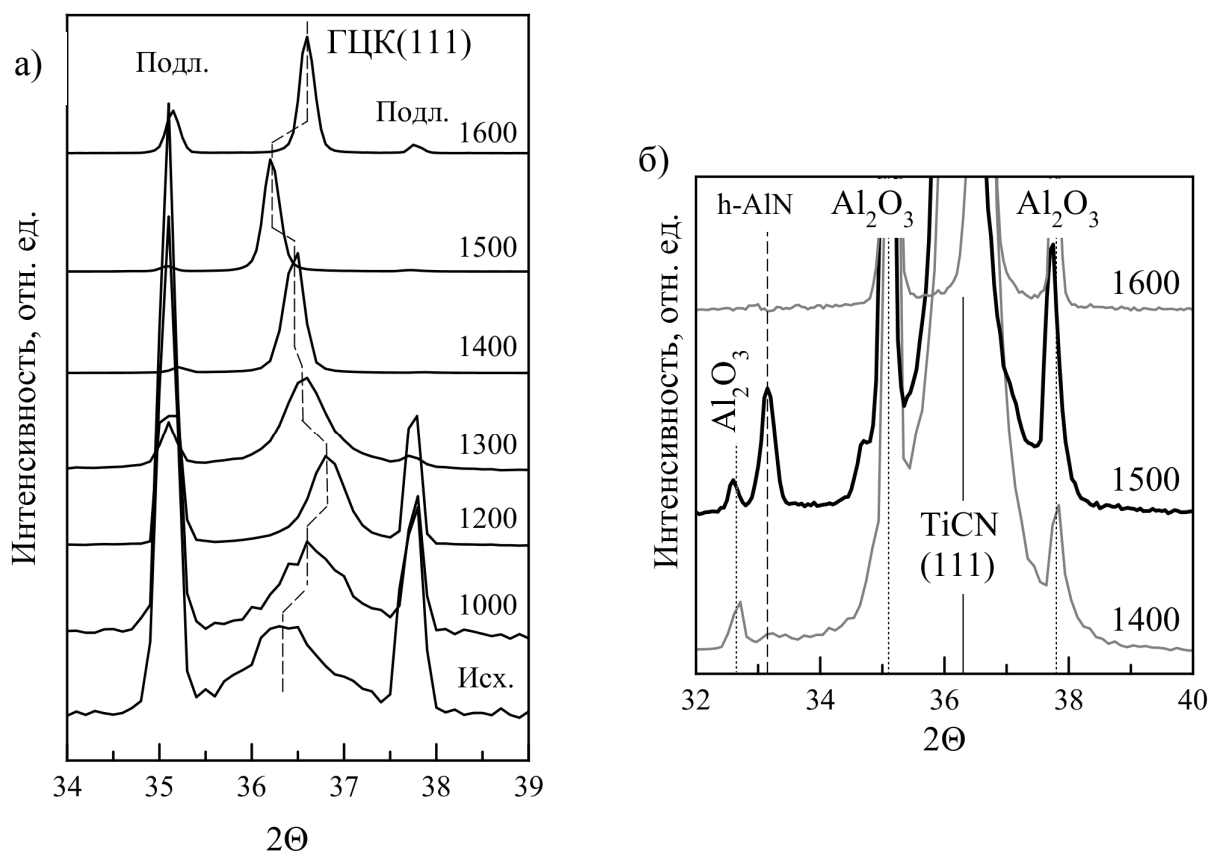


Рисунок 36 – (а) РФА спектры покрытия Ti-Al-Si-C-N и (б) увеличенные спектры покрытий, отожжённых при температуре 1400, 1500 и 1600 °С

В целом, можно выделить следующие основные изменения пика (111) при отжигах:

1. После отжига в температурном диапазоне 1000 – 1200 °С, пик (111) сместился к более высоким значениям углов 2Θ , а параметр решётки уменьшился с 0,428 до 0,423 нм (Таблица 9). Размер характерных областей

когерентного рассеяния (ОКР), определённый с помощью формулы Шеррера, увеличился соответственно с 8 до 18 нм (Таблица 9).

2. После отжига в температурном диапазоне 1200 – 1500 °С ГЦК пик (111) сместился в противоположную сторону к меньшим значениям углов 2θ . Параметр решётки при этом увеличился с 0,423 до 0,430 нм. Ширина пика уменьшилась вследствие увеличения размера кристаллитов (ОКР увеличилась с 18 до 41 нм). Следует отметить, что после отжигов при температуре 1400 °С и выше размер ОКР существенно превышает размер колонн в неотожжённом покрытии, что хорошо согласуется с результатами исследования морфологии покрытия (раздел 5.2.2).

3. После отжига при 1600 °С пик (111) сместился к положению, близкому к характерным значениям для покрытий TiN (0,425 нм). Характерный размер ОКР увеличился до 45 нм.

Таблица 9 – Изменение параметра решётки (a) и ОКР (D) после отжигов в вакууме

	Исх.	Температура отжига, °С					
		1000	1200	1300	1400	1500	1600
Параметр решётки (a), нм	0.428	0.424	0.423	0.425	0.427	0.430	0.425
ОКР (D), нм	8	10	18	16	35	41	45

Уменьшение параметра решётки ГЦК фазы в температурном интервале 25 – 1200 °С может быть связано с релаксацией остаточных сжимающих напряжений и незначительными структурными изменениями, вызванными перераспределением элементов между соседними зёрнами и аморфной фазой.

Увеличение параметра решётки кубической фазы после отжигов в температурном диапазоне от 1200 до 1500 °С (смещение пика (111) в сторону меньших углов) может быть связано с изменением стехиометрии кубической фазы, которая с увеличением температуры становится более стехиометричной.

Следует отметить, что размер столбчатых зерен не всегда коррелирует с характерным размером ОКР, однако в случае покрытий Ti-Al-Si-C-N диаметр наноколонн хорошо согласовывается с данными РФА (Таблица 9).

Полная рекристаллизация нанокпозиционной столбчатой структуры покрытия Ti-Al-Si-C-N наблюдалась при температуре 1400 °С. После отжига при 1500 °С на поверхности покрытия сформировался тонкий слой h-AlN, наличие которого было дополнительно подтверждено РФА. На рисунке 36б приведены дифрактограммы покрытий, отожженных при 1400, 1500 и 1600 °С, в увеличенном масштабе. Видно, что только покрытие, отожженное при 1500 °С, демонстрирует небольшой пик, расположенный на 33,2° и соответствующий отражению от плоскостей (100) гексагонального AlN. При этом интенсивность пика (111) ГЦК фазы превышала интенсивность пика (100) h-AlN примерно в 160 раз, что говорит о незначительном количестве этой фазы в покрытии. Также необходимо отметить, что во всем температурном диапазоне от 25 до 1600 °С образования фазы h-AlN непосредственно в объеме покрытия обнаружено не было, что существенно отличается от покрытий Ti-Al-N. Смещение пика (111) к большим углам 2 θ после отжига при 1600 °С связано с заметным уменьшением содержания углерода в кубической фазе.

5.2.4 Исследования структуры с помощью РФЭС

С помощью РФЭС было установлено, что состав покрытия, отожженного при 1300 °С, практически не отличается от исходного, и может быть представлен формулой $Ti_{0.29}Al_{0.19}Si_{0.06}C_{0.13}N_{0.33}$, что в достаточной мере согласуется с результатами энергодисперсионного микроанализа (Рисунок 34). Однако, состав покрытия, отожженного при 1500 °С, был очень близок к AlN. Это может быть объяснено тем, что на поверхности покрытия, вследствие термоактивированной диффузии алюминия, сформировался тонкий слой гексагонального нитрида алюминия толщиной 100 нм (Рисунок 33). После механического удаления этого слоя с помощью механической полировки

элементный состав покрытия стабилизировался, и может быть описан формулой $Ti_{0.28}Al_{0.25}Si_{0.01}C_{0.13}N_{0.33}$. Более высокое содержание алюминия, по-видимому, связано с тем, что в покрытии существует градиент концентрации Al. Полученные результаты согласуются с данными МРСА, где также наблюдалось увеличение концентрации алюминия и уменьшение концентрации кремния в приповерхностном слое (Рисунок 34).

На рисунке 37 приведены типичные РФЭ спектры C 1s, Si 2p, N 1s и Al 2p, полученные для покрытий Ti-Al-Si-C-N до и после отжигов при 950, 1000, 1050, 1300 и 1500 °C. Спектры углерода C 1s исходного и отожжённых покрытий были разложены на 4 Гауссовых пика, в положениях 281.7, 282.4, 283.2 и 284.6 эВ, которые соответствуют связям C–Ti [194], C–Al [177], C–Si [195] и sp^2 -гибридизованного углерода C=C [196], соответственно (Рисунок 37а).

Спектр Si 2p уже рассматривался в разделе 3.3 (Рисунок 17). Однако для большей наглядности, в контексте изучения термической стабильности, имеет смысл описать данный спектр 2 Гауссовыми пиками, расположенными на 100.8 и 98.8 эВ (Рисунок 37б). Первый пик, в этом случае, может быть отнесён к связям Si–C–N, так как его энергия связи находится между Si–C и Si–N, а второй к связям Si–Si. После отжига при 950 °C связи Si–Si исчезли, при этом весь кремний оказался связан с азотом и углеродом. Одновременно с этим было обнаружено увеличение интенсивности связей C–Si (Рисунок 37а, 950). Следует отметить, что после отжига при 1300 °C связи Si–Si появились снова, в то время как интенсивность связей C–Si на спектре C 1s уменьшилась, что может служить свидетельством начала процесса разложения аморфной Si–C–N фазы. Это наблюдение согласуется с результатами Li и др., которые показали, что во время отжига при температуре 1300 °C и выше SiCN композиты, в зависимости от состава, могут разлагаться на SiC, чистый Si и Si_3N_4 [197].

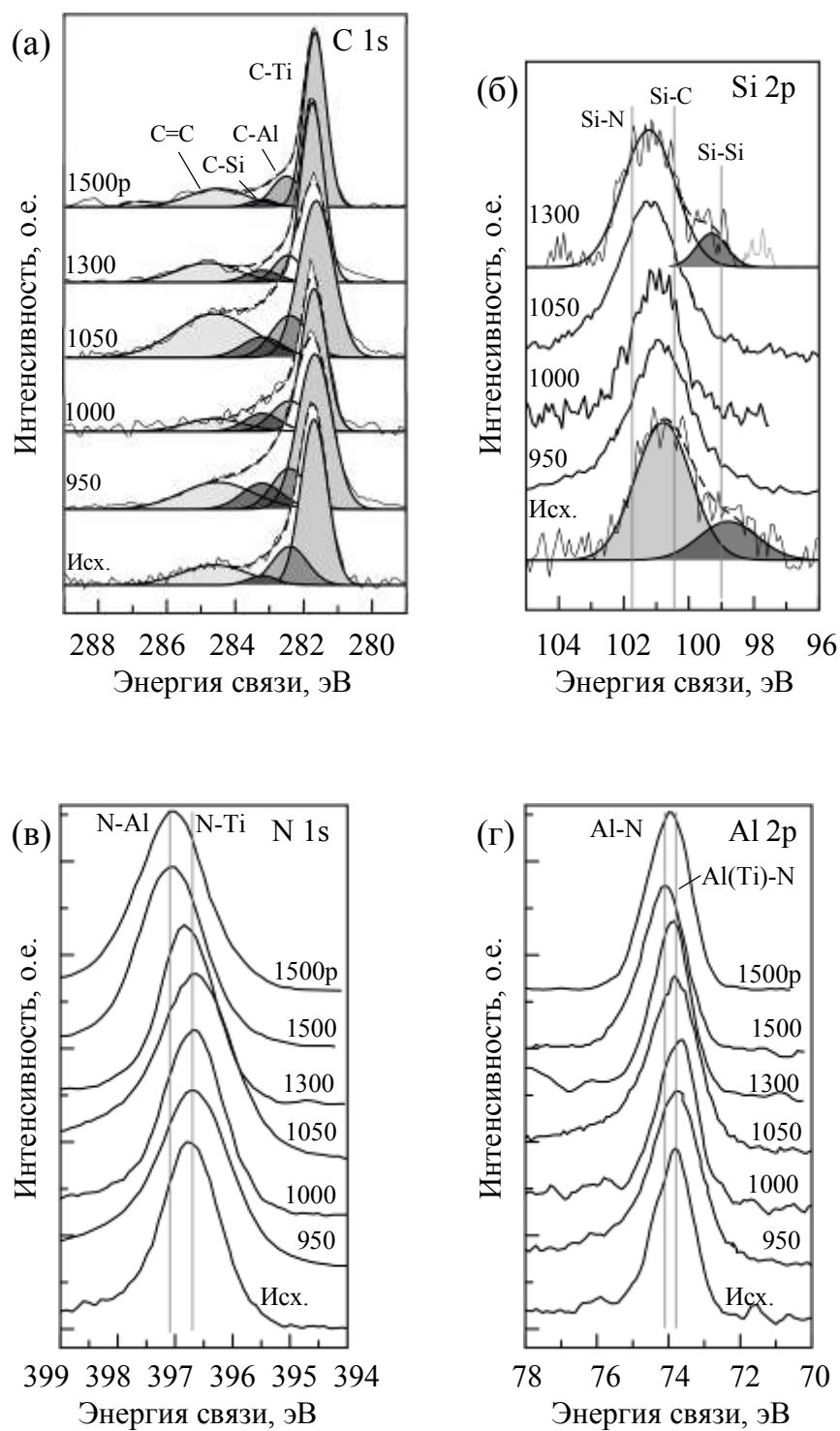


Рисунок 37 – РФЭ спектры (а) C 1s, (б) Si 2p, (в) N 1s и (г) Al 2p исходного и отожжённых покрытий Ti-Al-Si-C-N. 1500p – покрытие, отожженное при 1500°C, после удаления слоя AlN

При более высоких температурах содержание кремния в покрытии Ti-Al-Si-C-N существенно снизилось, так как связи Si-Si исчезли, а

интенсивность связей C-Si уменьшилась. После отжига при 1500 °C содержание кремния в покрытии не превышало 1 ат.% (Рисунок 34).

Также следует отметить, что пик Si-C-N постепенно сместился в сторону больших энергий связи, достигнув значения 101.2 эВ при 1300 °C. Это связано с увеличением относительного количества связей Si-N (и/или уменьшением Si-C) в фазе SiCN вследствие диффузионных процессов, что хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными, полученными Chen и др. [198]. Авторами было показано, что из-за более сильного сродства кремния к азоту, чем к углероду, атомная структура со связями Si-N имеет более стабильную конфигурацию.

Эволюция спектров азота N 1s и алюминия Al 2p при увеличении температуры отжига приведены на рисунке 37в и г. Спектр алюминия исходного покрытия представляет собой один пик (73,7 эВ), соответствующий связям Al-N [199] и Al-C [200]. Спектр азота N 1s исходного покрытия также содержит один пик, расположенный на 396,7 эВ, что совпадает со значениями связей N-Ti и N-Al. После отжига при температуре 1050 °C положения обоих пиков N-(Ti,Al) и Al-(N,C) на спектрах N 1s и Al 2p не изменились. Однако, для покрытий, отожжённых при 1300 °C, было обнаружено небольшое смещение в сторону больших энергии связи, что является признаком усиления связей азота с алюминием. Данное наблюдение может быть объяснено термически активированной диффузией алюминия к поверхности с последующим формированием тонкого слоя h-AlN на поверхности покрытия после отжига при 1500 °C. После механического удаления (полировка) этого слоя пики N 1s и Al 2p сместились в сторону меньших энергий связи (Рисунок 37в, г, кривые 1500 и 1500p).

5.2.5 Исследование структуры методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)

Для более детального понимания процессов, происходящих при повышенных температурах, покрытия Ti-Al-Si-C-N были дополнительно изучены с помощью спектроскопии КРС. Особое внимание уделялось изменению оптических и акустических мод фононных колебаний кубической фазы для того, чтобы сопоставить их со структурными превращениями в покрытии, изменениями упорядоченности, плотности дефектов, напряжений, размера кристаллитов и химического состава.

Хорошо известно, что в идеальном кристалле TiN с ГЦК структурой каждый ион расположен в узлах с инверсионной симметрией. Следовательно, комбинационное (Рамановское) рассеяние света первого порядка в таких кристаллах невозможно. Однако, кристаллическая решётка покрытий, получаемых магнетронным распылением, обычно характеризуется пониженной симметрией из-за наличия дефектов решётки. В этом случае, некоторые дефекты (атомы замещения, вакансии и т.д.) обладают ненулевой поляризуемостью первого порядка [201].

Спектры комбинационного рассеяния покрытий Ti-Al-Si-C-N до и после отжига при температурах 900 – 1600 °C приведены на рисунке 38. При сравнении спектров исходного и отожжённых покрытий следует обратить внимание на две особенности. Во-первых, у исходного покрытия помимо акустических и оптических мод колебаний были обнаружены два пика с низкой интенсивностью, расположенные на 1365 и 1542 см⁻¹, которые можно приписать к D и G пикам разупорядоченной графитоподобной структуры.

Во-вторых, отношение интенсивностей мод колебаний TA к LA на спектре исходного покрытия максимально среди всех исследованных покрытий (Рисунок 39а), что может быть связано с малым размером зерна и высокой плотностью дефектов.

5.2.5.1 Отжиги в диапазоне 900 – 1050 °C

После вакуумных отжигов покрытий Ti-Al-Si-C-N в температурном диапазоне 900 – 1050 °C форма и положение рамановских пиков остались практически неизменными, что является признаком высокой термической стабильности кубической фазы (Рисунок 38а-д). Однако некоторые особенности необходимо отметить. Пиков D и G от графитоподобного углерода уже при температуре 900 °C обнаружено не было, что свидетельствует о полном растворении углерода.

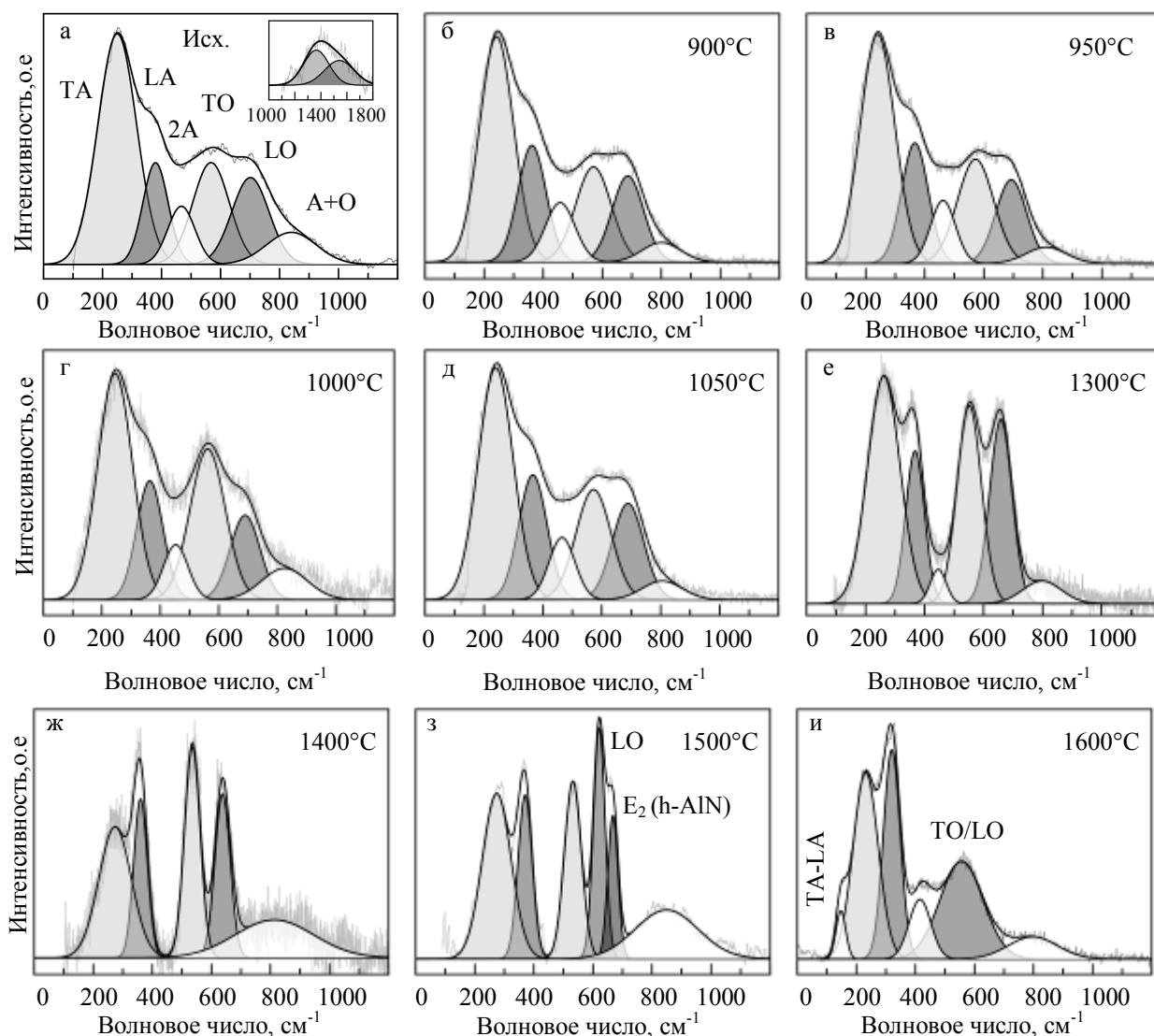


Рисунок 38 – Спектры КРС (а) исходного и (б-и) отожжённых покрытий Ti-Al-Si-C-N в температурном диапазоне 900 – 1600 °C.

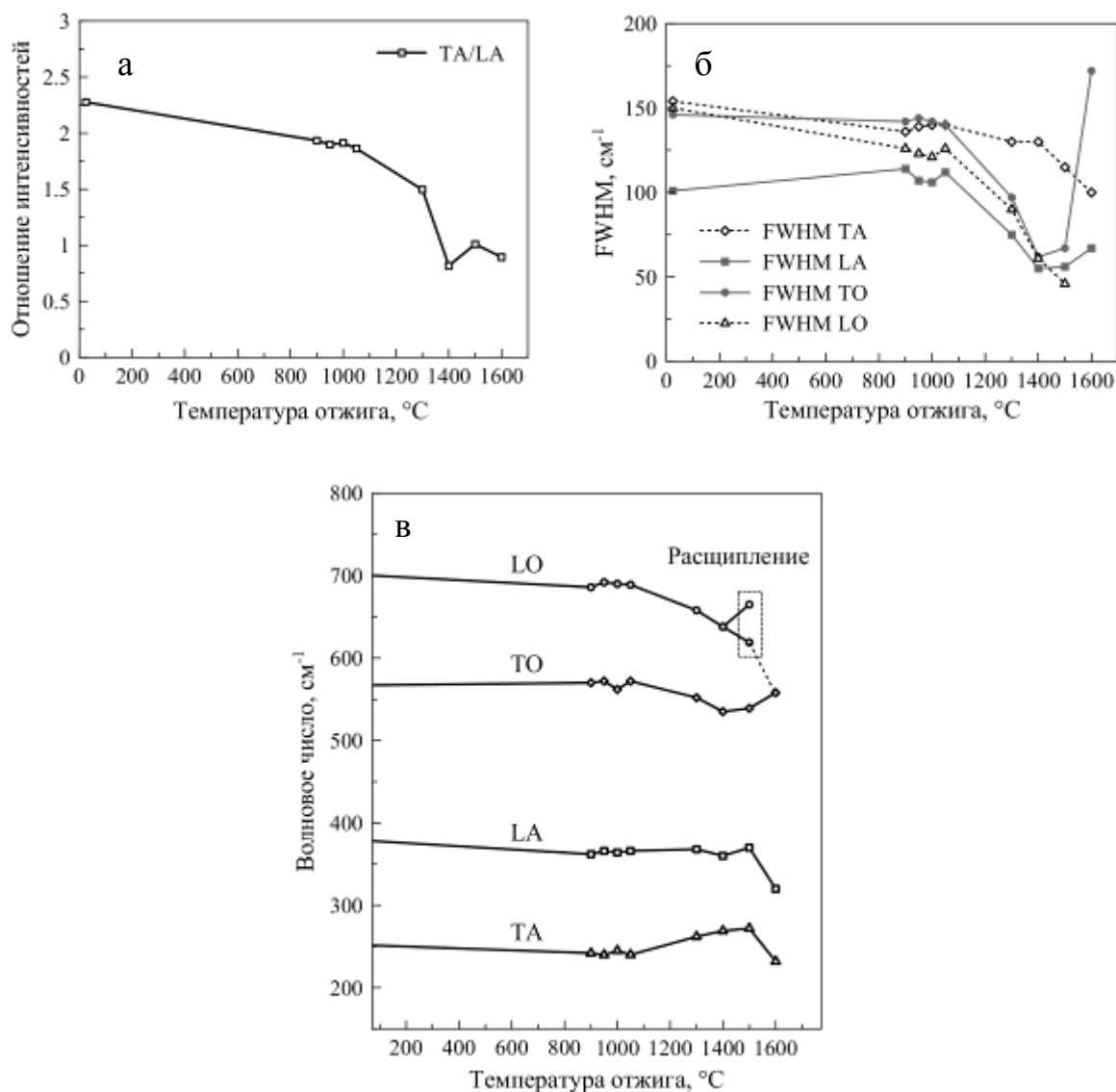


Рисунок 39 – Параметры рамановских пиков: (а) ширина на полувысоте, (б) отношение интенсивностей TA/LA, (в) положение пиков.

После отжига при 900 °C пики TA, LA и LO незначительно сместились в сторону низких частот (Рисунок 39в). Одним из возможных объяснений данного процесса является релаксация сжимающих напряжений, являющихся наиболее типичными для нитридных покрытий. Известно, что сжимающие напряжения приводят к сдвигу к более высоким частотам, в то время как растягивающие напряжения – к более низким [202].

5.2.5.2 Отжиг при температуре 1300 °C

Начиная с температуры 1300 °C спектры КРС существенно изменились (Рисунок 38е-и).

Во-первых, интенсивность оптической и акустической частей спектра стала сравнима. Так как оптические моды возникают, в основном, из-за колебаний лёгких атомов, увеличение интенсивности этой части спектра может быть связано с изменением соотношения металлических и неметаллических атомов в кубической фазе. Следует отметить, что при такой высокой температуре возможно развитие трех конкурирующих процессов: 1) интенсивное перераспределение элементов между соседними фазами, 2) диффузия атомов алюминия к поверхности покрытия, что приводит к появлению градиента концентрации алюминия по толщине и 3) снижение концентрации неметаллических атомов. Например, было установлено, что содержание азота в покрытии Ti-Al-N снижается уже при температуре 1100 – 1200 °C вследствие его частичного высвобождения [192, 203]. Помимо этого, такие процессы как рост размера кристаллитов, уменьшение плотности дефектов и изменение стехиометрии ГЦК фазы, которая в случае покрытия Ti-Al-Si-C-N становится более стехиометричной при высоких температурах, также могут влиять на соотношение интенсивностей акустической и оптической мод колебаний.

Во-вторых, при температуре 1300 °C плотность состояний в диапазоне частот 400 – 500 см⁻¹ уменьшилась, что может быть объяснено уменьшением числа дефектов в ГЦК структуре из-за роста кристаллитов [204]. Помимо этого, пики акустических и оптических мод сместились по направлению друг к другу и стали уже (Рисунок 38б,в), что также подтверждает рост кристаллитов и уменьшение плотности дефектов. Дополнительно, было обнаружено расщепление акустической моды колебаний на два хорошо различимых пика, что связано с большей степенью кристалличности. Таким образом, из приведённых данных видно, что нагрев покрытия Ti-Al-Si-C-N до температуры

1300 °C привёл к уменьшению плотности дефектов в ГЦК структуре. При больших температурах (выше 1300 °C) интенсивная диффузия алюминия и кремния, вероятно, проходит по границам раздела между кристаллическими зёрнами и аморфными прослойками, так как в нанокмпозиционной столбчатой структуре границы раздела обеспечивают прямой путь выхода элементов к поверхности покрытия. Также, нельзя полностью исключить влияние объёмной диффузии, которая может привести к образованию дополнительных дефектов. В то же время, скорость аннигиляции этих дефектов при температуре 1300 °C и выше должна быть очень высокой.

5.2.5.3 Отжиги при температурах 1400 и 1500 °C

Полная рекристаллизация нанокмпозиционной столбчатой структуры покрытия Ti-Al-Si-C-N наблюдались при температуре 1400 °C. Структурные превращения привели к сужению пиков КРС, что свидетельствует о росте зерен (Рисунок 39б), исчезновению рассеяния на фонах второго порядка (что может быть связано с отжигом дефектов) (Рисунок 38ж) и смещению акустических колебаний в сторону более высоких частот (Рисунок 39в). Последнее может быть связано как с увеличением параметра решётки ГЦК фазы (с 0,425 нм при 1300 °C до 0,429 нм при 1500 °C), так и с обогащением верхних слоёв покрытия алюминием в результате его диффузии (Рисунок 34). Следует отметить, что в отличие от результатов работы Knoteck и др. [205], в которой наблюдали испарение алюминия из покрытий Ti-Al-N и Ti-Al-C-N уже при отжигах свыше 1000 °C, в нашей работе испарения алюминия обнаружено не было даже при температуре 1500 °C.

Также следует отметить одну интересную особенность спектра покрытия Ti-Al-Si-C-N, отожжённого при температуре 1500 °C – расщепление пика LO на две моды (Рисунок 38з). Мы считаем, что пик, расположенный на 621 см⁻¹, соответствует LO моде колебаний ГЦК фазы, а пик на 667 см⁻¹ – оптической моде E₂ гексагонального AlN [206]. Появление этого пика может быть

объяснено тем, что на поверхности покрытия при этой температуре формируется тонкий слой нитрида алюминия (Рисунок 33д).

5.2.5.4 Отжиг при температуре 1600 °C

Спектр КРС покрытия Ti-Al-Si-C-N, отожжённого при 1600 °C, отличался существенным сдвигом пиков в сторону меньших частот и изменением относительных интенсивностей пиков (Рисунки 38и и 39в). Новый пик, появившийся на 120 см^{-1} , был приписан фононным колебаниям второго порядка LA-ТА. Пик от оптических колебаний TO/LO больше не разделялся на TO и LO, что характерно для нитридных покрытий, не содержащих углерод. Это позволяет заключить, что большая часть углерода испарилась, что согласуется с результатами МРСА (Рисунок 34). Также следует отметить, что цвет покрытия, отожжённого при 1600 °C, изменился с тёмно-серого на характерный для покрытий TiN золотистый цвет.

Смещение пиков ТА, LA и TO/LO к меньшим частотам может быть связано с выходом алюминия и углерода из покрытия. При этом пики располагались на больших по сравнению с TiN частотах, что является признаком наличия некоторого количества углерода, растворённого в неметаллической подрешётке ГЦК фазы. Уменьшение интенсивности оптической части спектра произошло, по-видимому, из-за существенной потери углерода и, возможно, азота из покрытия [178]. Появление пика 2А может быть связано с возросшей разупорядоченностью из-за интенсивного выхода из покрытия как металлических, так и неметаллических атомов.

И, наконец, пик E_2 оптической моды колебаний, появившийся после отжига при 1500 °C, после 1600 °C исчез полностью. Это хорошо согласуется с РФА, который показал, что спектр покрытия после отжига на 1600 °C содержит только отражение от плоскостей (111) ГЦК фазы, а пик на $33,2^\circ$, характерный для h-AlN и обнаруженный на спектре покрытия, отожжённого при 1500 °C, исчез. Данная особенность объясняется тем, что весь алюминий испарился с

поверхности покрытия. МРСА также подтвердил, что в покрытии после 1600 °С содержание алюминия не превышало 1 ат.%. Таким образом, в случае покрытия Ti-Al-Si-C-N с нанокпозиционной столбчатой структурой, испарение алюминия наблюдалось лишь при 1600 °С, в то время как для покрытий Ti-Al-N и TiAlCN температура начала испарения алюминия из покрытия составляла 1000 – 1100 °С [205].

5.2.6 Обобщение результатов структурных исследований

Подробные структурные исследования, приведённые выше, показывают, что кубическая фаза в покрытии Ti-Al-Si-C-N сохраняется во всём исследованном температурном диапазоне от 25 до 1600 °С, хотя и претерпевает изменение элементного состава (Рисунок 40). Ниже 1200 °С, структурные изменения, по-видимому, происходят отдельно внутри каждого структурного компонента путём перераспределения элементов за счет их диффузии на короткие расстояния. Это приводит к изменению стехиометрии ГЦК фазы и структурной перестройке внутри аморфной фазы. Также наблюдаются уменьшение дефектности структуры ГЦК фазы и диффузия алюминия к поверхности. Пик твёрдости, наблюдаемый при 1000 °С, связан с изменением стехиометрии кубической фазы и упорядочением внутри аморфной фазы по типу α -SiCN, которая характеризуется высокой твёрдостью, а также исчезновением слабых связей Si-Si. Нанокпозиционная столбчатая структура покрытия Ti-Al-Si-C-N сохраняется практически неизменной вплоть до температуры 1300 °С. Выше этой температуры происходит активация диффузионных процессов, приводящая к полной рекристаллизации структуры при 1400 °С. Дальнейшие структурные превращения при 1500 °С, в основном, связаны со снижением концентрации кремния и интенсивной диффузией алюминия к поверхности, приводящей к формированию тонкого слоя гексагонального нитрида алюминия. После отжига при 1600 °С в покрытии сохраняется одна фаза – TiN(C).

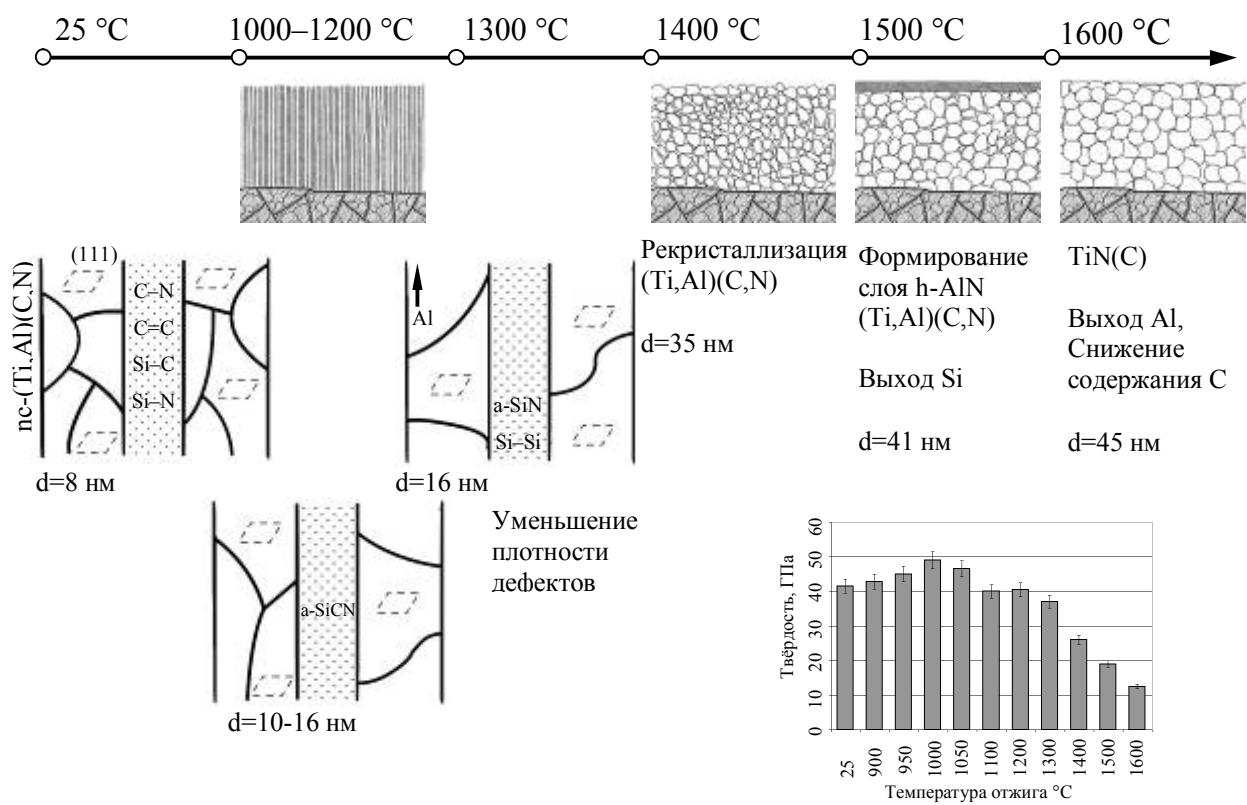


Рисунок 40 – Схематичное изображение эволюции структуры покрытия Ti-Al-Si-C-N при нагреве

Глава 6. ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ

6.1 Жаростойкость покрытий Ti-Cr-Si-C-N

Профиль распределения элементов по толщине покрытия Ti-Cr-Si-C-N после окисления на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа был получен с помощью ОЭСТР и приведен на рисунке 41. Видно, что глубина окисленного слоя составляет 1,1 мкм при толщине покрытия 2,7 мкм. При более низких температурах 800 и 900 °С глубина окисления составляла 470 и 590 нм, соответственно.

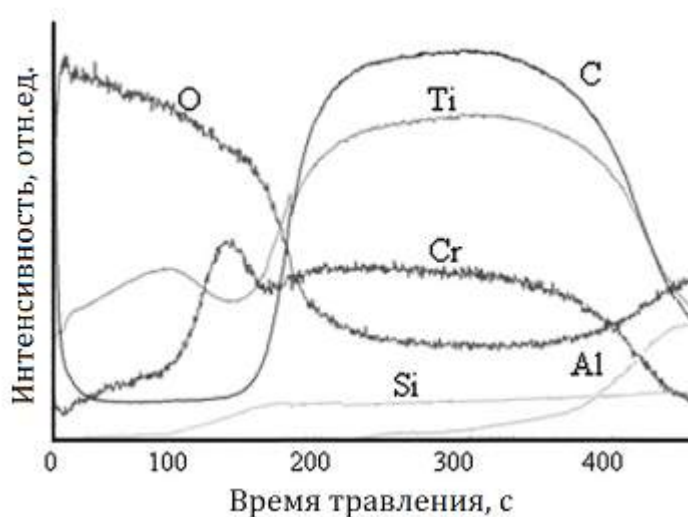


Рисунок 41 – Профиль распределения элементов по толщине покрытия Ti-Cr-Si-C-N после отжига на воздухе при 1000 °С

Оксидный слой, сформировавшийся на поверхности покрытия Ti-Cr-Si-C-N, был неоднородным и представлял собой слоистую структуру оксидов (Рисунок 41). Так, на внешней поверхности оксида находился слой оксида титана TiO_2 . За слоем TiO_2 следовал тонкий слой оксида хрома CrO_x , защищавший покрытие от дальнейшего окисления.

После отжига на воздухе при температуре 1100 °С в течение 1 часа покрытие Ti-Cr-Si-C-N окислялось на всю толщину.

6.2. Жаростойкость покрытия Ti-Al-Si-C-N

Профиль распределения элементов по толщине покрытия Ti-Al-Si-C-N после окисления на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа приведен на рисунке 42. Покрытие, также как и в случае Ti-Cr-Si-C-N, было окислено не полностью; глубина окисления составляла 0,7 мкм. При более низких температурах 800 и 900 °С глубина окисления составляла 150 и 220 нм, соответственно. Оксидный слой, сформировавшийся на поверхности покрытия Ti-Al-Si-C-N, также был неоднородным (Рисунок 42). На внешней поверхности оксида находился слой оксида титана TiO_2 . За слоем TiO_2 следовал тонкий защитный слой оксида алюминия AlO_x .

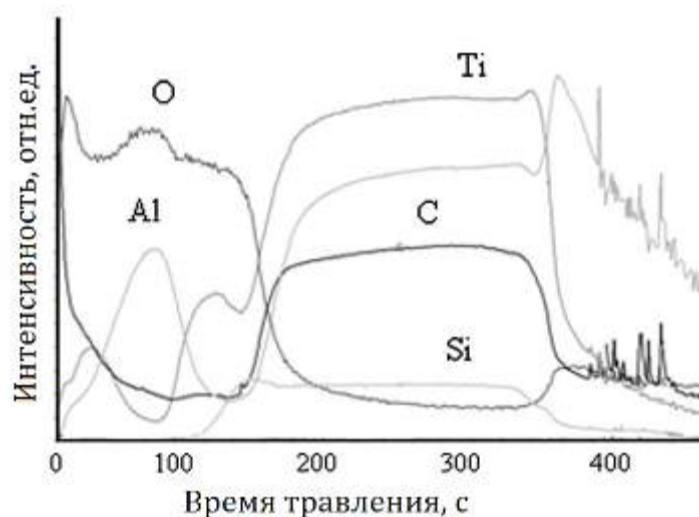


Рисунок 42 – Профиль распределения элементов по толщине покрытия Ti-Al-Si-C-N после отжига на воздухе при 1000 °С

Однако, в отличие от покрытия, легированного хромом, оксидные слои на поверхности покрытия Ti-Al-Si-C-N отличались более сложной структурой. Так, непосредственно за слоем оксида алюминия находился ещё один оксидный слой, представлявший собой смесь оксидов TiO_x и SiO_x (Рисунок 42). Помимо этого, был проведён дополнительный эксперимент, в котором покрытие Ti-Al-Si-C-N отжигали дополнительно ещё 1 час при температуре 1000 °С. Толщина и структура оксидных слоёв при этом не изменились. После отжига

покрытия при 1100 °С, также как и в случае Ti-Cr-Si-C-N, наблюдалось его полное окисление.

Формирование слоистой структуры связано, в первую очередь, с существенной разницей в энергиях Гиббса образования оксидов (ΔG_0): -954 кДж/моль для Al_2O_3 , -845 кДж/моль для Cr_2O_3 , -765 кДж/моль для TiO_2 и -725 кДж/моль для SiO_2 .

Глава 7. ИСПЫТАНИЕ ДЕТАЛЕЙ С ПОКРЫТИЯМИ Ti(Al,Cr)SiCN

7.1 Фрезерование стали X12МФ

Испытания режущего инструмента с покрытиями Ti-(Al,Cr)-(Si,C,N), разработанными в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН, проводилась в Московском Государственном университете приборостроения и информатики (МГУПИ) на кафедре ТИ-9 «Наноматериалы» (Приложение А). Для оценки эксплуатационных свойств были проведены сравнительные испытания 8-мм концевых твердосплавных фрез (SGS Tool Company, США), с покрытиями и без, при фрезеровании стали X12МФ (52-53 HRC) на прецизионном сверлильно-фрезерном станке VF-1 (HAAS, США) при следующих условиях: скорость вращения 1900 об/мин, скорость подачи 150 мм/мин, припуск 0,2 мм.

Для сравнения были проведены испытания фрез с покрытиями TiN. Охлаждающие жидкости и смазки при испытании не использовались. Определялся путь резания, пройденный каждой кромкой, после которого заметное увеличение мощности на шпинделе (свыше 1 кВт). Показано, что нанесение покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N привело к повышению срока службы инструмента в 1,8 и 11,3 раза, соответственно. Покрытие Ti-Cr-Si-C-N превосходят покрытия TiN в 7 раз.

Превосходные режущие свойства покрытий Ti-Cr-Si-C-N по сравнению с покрытием Ti-Al-Si-C-N связаны с их более высокими трибологическими характеристиками (низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью).

7.2 Токарная обработка стали 12X18H10T

Сравнительные испытания режущих пластин с покрытиями Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, разработанными в Научно-учебном центре СВС МИСиС-ИСМАН, проводилась в УлГТУ в лаборатории «Износостойкие покрытия» (Приложение Б). Испытания проводились на станке 16K20 при крайне

интенсивных режимах механической обработки (рекомендуемые для точения нержавеющей стали 12Х18Н10Т – $V = 100 - 140$ м/мин). Измерение температуры в процессе резания проводилось методом полуискусственной термопары (ХА). Определялся период стойкости РИ с покрытием по достижению критического износа по задней поверхности $h_z = 0,4$ мм, с промежуточной фиксацией времени работы и замеров текущего износа по задней поверхности h_z . Для сравнения использовался РИ с ионно-плазменными покрытиями (КИБ) – TiN, (Ti,Si)N, (Ti,Al)N толщиной $\sim 4,5$ мкм.

Режимы резания: $V = 150$ и 180 м/мин, $S = 0,175$ мм/об, $t = 0,5$ мм.

Период стойкости режущих пластин с покрытиями:

$V = 150$ м/мин ($T \sim 880$ °C)

РК 20 + TiN – 5,2 мин,

(Ti,Si)N – 9,6 мин,

(Ti,Al)N – 10,6 мин,

(Ti,Si,Cr)CN – 12,8 мин,

(Ti,Si,Al)CN – 28,5 мин.

$V = 180$ м/мин ($T \sim 1070$ °C)

РК 20 + TiN – 3,0 мин,

(Ti,Si)N – 5,2 мин,

(Ti,Al)N – 6,0 мин,

(Ti,Si,Cr)CN – 7,8 мин,

(Ti,Si,Al)CN – 11,8 мин.

При обработке стали 12Х18Н10Т при интенсивных режимах более высокие режущие свойства пластин с покрытием Ti-Al-Si-C-N по сравнению с пластинами с покрытием Ti-Cr-Si-C-N связаны с их более высокими механическими свойствами при высоких температурах и термической стабильностью покрытий Ti-Al-Si-C-N.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработаны новые составы и оптимизированы технологические параметры магнетронного распыления композиционных СВС мишеней с целью осаждения нанокomпозиционных покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с высокой твёрдостью, износо- и жаростойкостью, термической стабильностью и стойкостью к циклическим ударно-динамическим нагрузкам.
2. Установлено, что структурными составляющими покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N являются ГЦК фаза на основе твёрдого раствора (Ti,Cr)(C,N) или (Ti,Al)(C,N) и аморфная фаза на основе Si-C-N и графитоподобного углерода. Впервые получена, описана и исследована нанокomпозиционная столбчатая структура типа «гребёнки», в которой формируются неразрывные по толщине покрытия столбчатые зерна кристаллической фазы диаметром 10–30 нм, отделённые друг от друга аморфной прослойкой толщиной 1–3 нм.
3. Проведены сравнительные исследования механических свойств покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N. Установлено, что покрытия обладали высокими значениями твёрдости, составлявшими 37 ГПа для Ti-Cr-Si-C-N и 42 ГПа для Ti-Al-Si-C-N. Кроме того, покрытия Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N характеризовались высокими значениями адгезионной прочности (>70 Н) к твёрдому сплаву ВК6М.
4. Проведены циклические ударно-динамические испытания покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N на воздухе, в 0,9% растворе NaCl и в дистиллированной воде. Оба покрытия выдержали максимальную нагрузку 1000 Н в течение 10^5 циклов испытаний. Покрытие Ti-Al-Si-C-N также продемонстрировало высокую стойкость к циклическим ударно-динамическим нагрузкам в обеих жидких средах, выдержав 10^5 циклов при нагрузке 500 Н, тогда как покрытие Ti-Cr-Si-C-N сохранилось без признаков разрушений только при испытании в дистиллированной воде. Износостойкость покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N была в 2,5–4,5 раза выше, чем у контрольных образцов с покрытиями Ti-C-N и Ti-Si-C-N.

5. Трибологические испытания с последующим анализом состава продуктов износа и трибослоя показали, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N характеризуются более низкими значениями коэффициента трения в диапазоне 0,25–0,4 в паре трения с ВК6М, Al_2O_3 и сталью 440С по сравнению с покрытием Ti-Al-Si-C-N (0,5–0,6 в паре с ВК6М и 0,9–1,0 в паре с Al_2O_3 и сталью 440С), что связано с более высоким содержанием углерода в покрытии Ti-Cr-Si-C-N.

6. Показано, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N обладают высокой жаростойкостью до 1000 °С за счёт формирования на поверхности покрытий плотных оксидных слоёв на основе хрома или алюминия, препятствующих диффузии кислорода внутрь покрытий и титана к их поверхности.

7. Установлены особенности структурных и фазовых превращений в покрытии Ti-Al-Si-C-N с нанокпозиционной столбчатой структурой типа «гребёнки» при нагреве в вакууме до 1600 °С. Показано, что покрытие сохраняет твёрдость и исходную столбчатую структуру до 1300 °С. В диапазоне температур 900–1300 °С аморфная фаза претерпевает атомное упорядочение, а кубическая фаза становится более стехиометричной и бездефектной. Наблюдаемый пик твердости 49 ГПа после отжига при 1000 °С связан с перестройкой связей внутри аморфной фазы, исчезновением слабых связей Si-Si и C=C и формированием связей Si-C-N. Разрушение нанокпозиционной столбчатой структуры происходит при температуре выше 1300 °С, и заключается в рекристаллизации структуры, росте зерна, интенсивной диффузии алюминия к поверхности и распаде аморфной фазы. В результате диффузии алюминия, на поверхности после 1500 °С формируется слой h-AlN. При 1600 °С из покрытия полностью испаряются алюминий, кремний и частично углерод. Кубическая фаза с сильной текстурой (111) сохраняется в диапазоне 25–1600 °С.

8. Зарегистрировано «НОУ-ХАУ» на способ получения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней.

9. Проведены сравнительные испытания режущего инструмента (концевых фрез) с покрытиями Ti-(Al,Cr)-(Si,C,N). Показано, что нанесение покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N привело к повышению срока службы инструмента в 1,8 и 11,3 раза, соответственно. Покрытие Ti-Cr-Si-C-N превосходит покрытия TiN в 7 раз.

10. Проведены сравнительные испытания твердосплавных режущих пластин с покрытиями Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, а также образцов сравнения с покрытиями TiN, Ti-Si-N и Ti-Al-N, при продольном точении нержавеющей стали 12X18H10T на интенсивных режимах резания ($V = 150$ и 180 м/мин, $S = 0,15$ мм/об, $t = 0,5$ мм). Установлено, что режущие пластины с покрытием Ti-Al-Si-C-N обладали периодом стойкости, превосходящим период стойкости пластин с TiN в 4 - 5,5 раз, а с Ti-Si-N и Ti-Al-N в 2–3 раза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Abukhshim N.A., Mativenga P.T., Sheikh M.A. Heat generation and temperature prediction in metal cutting: A review and implications for high speed machining // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2006. – Vol. 46. – P. 782-800
2. Kitagawa T., Kubo A., Maekawa K. Temperature and wear of cutting tools in high-speed machining of Inconel 718 and Ti6Al6V2Sn // Wear. – 1997. – Vol. 202. – P. 142-148
3. Klocke F., Eisenblätter G. Dry cutting // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 1997. – Vol. 46. – Issue 2. – P. 519-526
4. Aronson R.B. Why Dry Machining? // Manufacturing Engineering. – 1995. – Vol. 114. – P. 33-36
5. Poulachon G., Moisan A., Jawahir I.S. Tool-wear mechanisms in hard turning with polycrystalline cubic boron nitride tools // Wear. – 2001. – Vol. 250. – P. 576-586
6. Urbanski J.P., Koshy P., Dewes R.C., Aspinwall D.K. High speed machining of moulds and dies for net shape manufacture // Materials & Design. – 2000. – Vol. 21. – P. 395-402
7. Ezugwu E. O. High Speed Machining of Aero-Engine Alloys // J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng. – 2004. – Vol. 26. – P. 1-11
8. Dudzinski D., Devillez A., Moufki A., Larrouquère D., Zerrouki V., Vigneau J. A review of developments towards dry and high speed machining of Inconel 718 alloy // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2004. – Vol. 44. – P. 439-456
9. Mahajan K.R., Knoppers G.E., Oosterling J.A.J., Van Luttervelt C.A. Knowledge based design of EDM electrodes for mould cavities pre-machined by high-speed milling // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 149. – P. 71-76
10. Krajnik P., Kopac J. Modern machining of die and mold tools // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 157–158. – P. 543-552

11. Dewes R.C., Aspinwall D.K. A review of ultra high speed milling of hardened steels // J Mater Process Technol. – 1997. – Vol. 69. – p. 1 – 17
12. Liu N., Yin W., Zhu L. Effect of TiC/TiN powder size on microstructure and properties of Ti(C, N)-based cermets // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vol. 445–446. – p. 707 – 716
13. Liu N., Chao S., Huang X. Effects of TiC/TiN addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade Ti (C, N)–Ni cermets // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – p. 3861 – 3870
14. Chen L., Lengauer W., Dreyer K. Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2000. – Vol. 18. – p. 153 – 161
15. Suzuki H., Hayashi K., Terada O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–MO₂C–Ni Alloy // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. – 1981. – Vol. 35. – p. 245 – 273
16. Wang J., Liu Y., Zhang P., Ye J., Tu M. Effect of VC and nano-TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti(CN)-based cermets // Materials and Design. – 2009. – Vol. 30. – p. 2222 – 2226
17. Goh G.K.L., Lim L.C., Rahman M., Lim S.C. Transitions in wear mechanisms of alumina cutting tools // Wear. – 1996. – Vol. 201. – p. 199 – 208
18. Smuk B., Szutkowska M., Walter J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools // Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – Vol. 133. – p. 195 – 198
19. Brandt G., Gerendas A., Mikus M. Wear mechanisms of ceramic cutting tools when machining ferrous and non-ferrous alloys // Journal of the European Ceramic Society. – 1990. – Vol. 6. – p. 273 – 290
20. Jianxin D., Xing A. Friction and wear behavior of Al₂O₃/TiB₂ ceramic composite against cemented carbide in various atmosphere at elevated temperature // Wear. – 1996. – Vol. 195. – p. 128 – 132
21. Kannatey-Asibu Jr. E. On the performance of a silicon nitride cutting tool in machining steel // Journal of Manufacturing Systems. – 1990. – Vol. 9. – p. 159 – 168

22. Kumar A.S., Durai A.R., Sornakumar T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels // *Tribology International*. – 2006. – Vol. 39. – p. 191 – 197
23. Arunachalam R., Mannan M.A. Machinability of nickel-based high temperature alloys // *Machining Science and Technology*. – 2000. – Vol. 4. – p. 127 – 168
24. Wakaoka S., Yamane Y., Sekiya K., Narutaki N. High-speed and high-accuracy plunge cutting for vertical walls // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – Vol. 127. – p. 246 – 250
25. Benko E., Klimczyk P., Morgiel J., Włochowicz A., Barr T.L. Electron microscopy investigations of the cBN–Ti compound composites // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 81. – p. 336 – 340
26. Brookes C.A. The mechanical properties of cubic boron nitride – a perspective view // *Institute of Physics: Conference Series*. – 1986. – Vol. 75. – p. 207 – 220
27. Sumiya H., Irifune T. Microstructure and mechanical properties of high-hardness nano-polycrystalline diamonds // *SEI Technical Review*. – 2008. – Issue 66. – p. 85 – 92
28. Dai M., Zhou K., Yuan Z., Ding Q., Fu Z. The cutting performance of diamond and DLC-coated cutting tools // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol. 9. – p. 1753 – 1757
29. Harano K., Satoh T., Sumiya H. Cutting performance of nano-polycrystalline diamond // *Diamond and Related Materials*. – 2012. – Vol. 24. – p. 78 – 82
30. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
31. Kwok C.T. Laser surface modification of alloys for erosion and corrosion resistance. – Woodhead Publishing. – 2012. – P. 392
32. Бобровский С.М. Повышение эксплуатационных свойств режущего инструмента методом ионной имплантации: Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. – Ульяновск: УлГТУ, 1998. – 16 с.

33. Табаков В.П., Чихрано А.В. Износостойкие покрытия режущего инструмента, работающего в условиях непрерывного резания. – Ульяновск: УЛГТУ, 2007. – 255 с.
34. Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191. – p. 384 – 392
35. Vetter J., Krug T., Von der Heide V. $AlTiCrNO$ coatings for dry cutting deposited by reactive cathodic vacuum arc evaporation // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174–175. – p. 615 – 619
36. Yamamoto K., Sato T., Takahara K., Hanaguri K. Properties of $(Ti,Cr,Al)N$ coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174–175. – p. 620 – 626
37. Staia M.H., D'Alessandria M., Quinto D.T., Roudet F., Astort M.M. High temperature tribological characterisation of commercial $TiAlN$ coatings // *Journal of Physics Condensed Matter.* – 2006. – Vol. 18. – p. 1727 – 1736
38. Fox-Rabinovich G.S., Beake B.D., Endrino J.L., Veldhuis S.C., Parkinson R., Shuster L.S., Migranov M.S. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with $TiAlN$ and $AlCrN$ coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 200. – p. 5738 – 5742
39. Schramm B.C., Scheerer H., Hoche H., Broszeit E., Abele E., Berger C. Tribological properties and dry machining characteristics of PVD-coated carbide inserts // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 188–189. – p. 623 – 629
40. Fox-Rabinovich G.S., Weatherly G.C., Dodonov A.I., Kovalev A.I., Shuster L.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Wainstein D.L., Migranov M.S. Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) $TiAlN$ PVD coatings for high-speed machining applications // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 177–178. – p. 800-811
41. Pancielejko M., Precht W., Czyzniewski A. Tribological properties of PVD titanium carbides // *Vacuum.* – 1999. – Vol. 53. – p. 57-60

42. Badisch E., Fontalvo G.A., Stoiber M., Mitterer C. Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163 – 164. – p. 585-590
43. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – p. 50-65
44. Mayrhofer P.H., Hörling A., Karlsson L., Sjöln J., Larsson T., Mitterer C., Hultman L. Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83. – Issue. 10. – p. 2049-2051
45. Kelly P.J., Vom Braucke T., Liu Z., Arnell R.D., Doyle E.D. Pulsed DC titanium nitride coatings for improved tribological performance and tool life // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – p. 774-780
46. Wang H., Zhang S., Li Y., Sun D. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – p. 5419-5423
47. Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C., Dolder P.J. Dry cutting performance of partially filtered arc deposited titanium aluminium nitride coatings with various metal nitride base coatings // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 146 –147. – p. 305-311
48. Shin S.H., Kim M.W., Kang M.C., Kim K.H., Kwon D.H., Kim J.S. Cutting performance of CrN and Cr-Si–N coated end-mill deposited by hybrid coating system for ultra-high speed micro machining // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – p. 5613-5616
49. Zhang W.H., Hsieh J.H. Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 130. – p. 240-247
50. Singh K., Limaye P.K., Soni N.L., Grover A.K., Agrawal R.G., Suri A.K. Wear studies of (Ti–Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering // Wear. – 2005. – Vol. 258. – p. 1813-1824

51. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 342. – p. 58-79
52. Dubios D. Инструментальные покрытия фирмы Balzers // TraMetal. – 2003. – Vol. 75. – p. 58-63
53. Derflinger V.H., Schutze A., Ante M. Mechanical and structural properties of various alloyed TiAlN-based hard coatings // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – p. 4693-4700
54. Cselle T. Application of Coatings for Tooling Quo Vadis 2005? // Vacuum's Best. – 2005. – Vol. 17. – p. 33-39
55. Vennemann A., Stock H.-R., Rambadt S., Erkens G. Oxidation resistance of titanium–aluminium–silicon nitride coatings // Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 174-175. – p. 408-415
56. Kathrein M., Michotte C., Penoy M., Polcik P., Mitterer C. Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – p. 1867-1871
57. Bull S.J., Bhat D.G., Staia M.H. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 163–164. – p. 507-514
58. Polcar T., Novak R., Siroky P. The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures // Wear. – 2006. – Vol. 260. – p. 40-49
59. Wang L., Zhang G., Wood R.J.K., Wang S.C., Xue Q. Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – p. 3517-3524
60. Musil J., Zeman P. Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N films // Vacuum. – 1999. – Vol. 52 – p. 269-275
61. Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120–121. – p. 179- 183

62. Musil J., Karvankova P., Kasl J. Hard and superhard Zr–Ni–N nanocomposite films // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 139. – p. 101 – 109
63. Misina M., Musil J., Kadlec S. Composite TiN–Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – Vol. 110. – p. 168 – 172
64. Musil J., Regent F. Formation of nanocrystalline NiCr–N films by reactive dc magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1998. – Vol. 16. – p. 3301 – 3304
65. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr–Y–N coatings, correlation between hardness and structure // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 127. – p. 99 – 106
66. Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size // *Mater. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 54. – p. 116 – 122
67. Pauleau Y., Thiery F., Uglov V.V., Anishchik V.M., Kuleshov A.K., Samtsov M.P. Tribological properties of copper/carbon films formed by microwave plasma-assisted deposition techniques // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 180–181. – p. 102 – 107
68. Dimigen H., Hubsch H., Memming R. Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – Vol. 50. – Issue 16. – p. 1056-1058
69. Uglova V.V., Anishchik V.M., Pauleau Y., Kuleshov A.K., Thiery F., Pelletier J., Dub S.N., Rusalsky D.P. Relations between deposition conditions, microstructure and mechanical properties of amorphous carbon-metal films // *Vacuum.* – 2003. – Vol. 70. – p. 181 – 185
70. Pauleau Y., Thiery F. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 180–181. – p. 313 – 322
71. Pauleau Y., Thiery F. Nanostructured copper–carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 56. – p. 1053 – 1058
72. Zhang S., Bui X.L., Fu Y.Q. Magnetron-sputtered nc-TiC/a-C(Al) tough nanocomposite coatings // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 467. – p. 261 – 266

73. Veprek S. The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 17. – 2401
74. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – p. 1 – 29
75. Jilek M., Cselle T., Holubar P., Morstein M., Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings for dry, hard machining // Plasma Chem. Plasma Process. – 2004. – Vol. 24. – p. 493 – 510
76. Veprek S., Reiprich S., Li S. Superhard nanocrystalline composite-materials—The TiN/Si₃N₄ system // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – p. 2640 – 2642
77. Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. Superhard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ composite materials // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – Vol. 14. – 46.
78. Veprek S., Haussmann M., Li S. Preparative Aspects of Novel Superhard Nanocrystalline- Amorphous Composite Materials: Can They Reach Hardness of Diamond? // Electrochem. Soc. Proc. – 1996. – Vol. 96. – p. 619 – 628
79. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Mannling H.D., Nesladek P., Dollinger G., Bergmaier A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with H_V=80 to ≥105 GPa // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 133–134. – p. 152 – 159
80. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zindulka O., Bergmaier A., Veprek S. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB_x/a-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties // Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163–164. – p. 149 – 156
81. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zawrah M.F., Veprek S. Thermal stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 467. – p. 133 – 139

82. Nesladek P., Veprék S. Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond // *Phys. Status Solidi A Appl. Res.* – 2000. – Vol. 177. – p. 53 – 62
83. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 125. – p. 322 – 330
84. Musil J., Kadlec S., Vyskocil J., Valvoda V. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN_x films // *Thin Solid Films.* – 1988. – Vol. 167. – p. 107 – 120
85. Shtansky D.V., Multicomponent nanostructured thin films. Deposition, Characterization, Testing and Application, in book: *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, NATO Series, Eds. Voevodin A.A., Shtansky D.V., Levashov E.A., Moore J.J. – Kluwert Acad. Publ. – 2004. – p. 155 – 166
86. Karvankova P., Veprék-Heijman M.G.J., Azinovic D., Veprék S. Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition // *Surface & Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 200. – p. 2978-2989
87. Niederhofer A., Bolom T., Nesladek P., Moto K., Eggs Ch., Patil D.S., Veprék S. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 146–147. – p. 183-188
88. Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. / Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 483. – p. 321-333
89. Holleck H.W. Advanced concepts of PVD hard coatings // *Vacuum.* – 1990. – Vol. 41. – p. 2220-2222
90. Yamamoto K., Keunecke M., Bewilogua K., Czigany Zs., Hultman L. Structural features of thick c-boron nitride coatings deposited via a graded B–C–N interlayer // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 142–144. – p. 881 – 888
91. Wu P., Du H.M., Chen X.L., Li Z.Q., Bai H.L., Jiang E.Y. Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni–WC composite coatings // *Wear.* – 2004. – Vol. 257. – p. 142 – 147

92. Zhang S., Bui X.L., Fu Y.Q., Bulter D.L., Du H. Bias-graded deposition of diamond-like carbon for tribological applications // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – Vol. 13. – p. 867 – 871
93. Holleck H., in: A. Kumar, Y.W. Chung, J.J. Moore, J.E. Smugeresky (Eds.), *Surface Engineering: Science and Technology I, Minerals, Metals & Materials Society.* – 1999. – p. 207
94. Nordin M., Larsson M., Hogmark S. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – Vol. 106. – p. 234 – 241
95. Nordin M., Sundstrom R., Selinder T.I., Hogmark S. Wear and failure mechanisms of multilayered PVD TiN/TaN coated tools when milling austenitic stainless steel // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 133–134. – p. 240 – 246
96. Ulrich S., Ziebert C., Stuber M., Nold E., Holleck H., Goken M., Schweitzer E., Schlobmacher P. Correlation between constitution, properties and machining performance of TiN/ZrN multilayers // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 188–189. – p. 331 – 337
97. Chang Y.-Y., Chang C.-P. Microstructural and mechanical properties of graded and multilayered $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N/CrN}$ coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process // *Surface & Coatings Technology.* – 2009. – Vol. 204. – p. 1030–1034
98. Biksa A., Yamamoto K., Dosbaeva G., Veldhuis S.C., Fox-Rabinovich G.S., Elfizy A., Wagg T., Shuster L.S. Wear behavior of adaptive nano-multilayered $\text{AlTiN/Me}_x\text{N}$ PVD coatings during machining of aerospace alloys // *Tribology International.* – 2010. – Vol. 43. – p. 1491–1499
99. Yang S.-M., Chang Y.-Y., Lin D.-Y., Wang D.-Y., Wu W. Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process // *Surface & Coatings Technology.* – 2008. – Vol. 202. – p. 2176 – 2181
100. Wang M.X., Zhang J.J., Yang J., Wang L.Q., Li D.J. Synthesis of nanoscale multilayered $\text{ZrN/W}_2\text{N}$ multilayered coatings by magnetron sputtering // *Surface & Coatings Technology.* – 2007. – Vol. 201. – p. 6800 – 6803

101. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J., Liu Q.X., Li D.J. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – p. 5186 – 5189
102. Braic V., Zoita C.N., Balaceanu M., Kiss A., Vladescu A., Popescu A., Braic M. TiAlN/TiAlZrN multilayered hard coatings for enhanced performance of HSS drilling tools // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – p. 1925 – 1928
103. Park J.-K., Baik Y.-J. Thermal stability of nano-layered structure and hardness of TiAlN/Si₃N₄ nanoscale multilayered coating // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63. – p. 1674 – 1676
104. Canovic S., Ljungberg B., Björmander C., Halvarsson M. CVD TiC/alumina and TiN/alumina multilayer coatings grown on sapphire single crystals // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2010. – Vol. 28. – p. 163 – 173
105. Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Aguirre M.H., Cahill D.G., Veldhuis S.C., Biksa A., Dosbaeva G., Shuster L.S. Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – p. 2465 – 2471
106. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J., Li D.J. Ion beam assisted deposition and characterization of Zr-based multilayered coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – p. 6812 – 6815
107. Berger M., Wiklund U., Eriksson M., Engqvist H., Jacobson S. The multilayer effect in abrasion — optimising the combination of hard and tough phases // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 116–119. – p. 1138 – 1144
108. Yang Q., Seo D.Y., Zhao L.R. Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 177–178. – p. 204 – 208
109. Tavares C.J., Rebouta L., Alves E., Cavaleiro A., Goudeau P., Riviere J.P., Declémy A. A structural and mechanical analysis on PVD-grown (Ti,Al)N/Mo multilayers // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 377–378. – p. 425 – 429
110. Voevodin A.A., Walck S.D., Zabinski J.S. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads // *Wear*. – 1997. – Vol. 203–204. – p. 516 – 527

111. Wang L., Nie X., Lukitsch M.J., Jiang J.C., Cheng Y.T. Effect of tribological media on tribological properties of multilayer Cr(N)/C(DLC) coatings // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – p. 4341 – 4347
112. Logothetidis S., Charitidis C., Gioti M., Panayiotatos Y., Handrea M., Kautek W. Comprehensive study on the properties of multilayered amorphous carbon films // Diamond Relat. Mater. – 2000. – Vol. 9. – p. 756 – 760
113. Wolfe D.E., Singh J., Narasimhan K. Synthesis and characterization of multilayered TiC/TiB₂ coatings deposited by ion beam assisted, electron beam–physical vapor deposition (EB–PVD) // Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 165. – p. 8 – 25
114. Liu D.G., Tu J.P., Gu C.D., Chen R., Hong C.F. Tribological and mechanical behaviors of TiN/CN_x multilayer films deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – p. 4842 – 4848
115. Chu K., Shen Y.G. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films // Wear. – 2008. – Vol. 265. – p. 516 – 524
116. Gu B., Tu J.P., Zheng X.H., Yang Y.Z., Peng S.M. Comparison in mechanical and tribological properties of Cr–W–N and Cr–Mo–N multilayer films deposited by DC reactive magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – p. 2189 – 2193
117. Barshilia H.C., Prakash M.S., Poojari A., Rajam K.S. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 460. – p. 133 – 142
118. Warcholinski B., Gilewicz A., Kuklinski Z., Myslinski P. Hard CrCN/CrN multilayer coatings for tribological applications // Surface and Coatings Technology. – Vol. 204. – Issue 14. – 2010. – P. 2289 – 2293
119. Barshilia H.C., Rajam K.S. Structure and properties of reactive DC magnetron sputtered TiN/NbN hard superlattices // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 183. – p. 174 – 183

120. An J., Zhang Q.Y. Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings // *Materials Characterization*. – 2007. – Vol. 58. – p. 439 – 446
121. An J., Zhang Q.Y. Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 2451 – 2458
122. Springer R.W., Catlett D.S. Structure and mechanical properties of Al_xO_y vacuum-deposited laminates // *Thin Solid Films*. – 1978. – Vol. 54. – p. 197 – 205
123. Movchan B.A., Demchishin A.V., Badilenko G.F., Bunshah R.F., Sans C., Deshpandey C., Doerr H.J. Structure-property relationships in microlaminate TiC/TiB₂ condensates // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 97. – p. 215 – 219
124. Ji Z., Haynes J.A., Ferber M.K., Rigsbee J.M. Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 135. – p. 109 – 117
125. Fu Y.Q., Du H.J., Huang W.M., Zhang S., Hu M. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review // *Sens. Actuators. A Phys.* – 2004. – Vol. 112. – p. 395 – 408
126. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes // *Diamond & Related Materials*. – 2011. – Vol. 20. – p. 1287-1301
127. Rebenne H.E., Bhat D.G. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance // *Surface And Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 63. – p. 1-13
128. Canovic S., Ljungberg B., Halvarsson M. CVD TiC/alumina multilayer coatings grown on sapphire single crystals // *Micron*. – 2011. – Vol. 42. – p. 808-818
129. Shimada S., Takahashi M., Kiyono H., Tsujino J. Coatings and microstructures of monolithic TiB₂ films and double layer and composite TiCN/TiB₂ films from alkoxide solutions by thermal plasma CVD // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – p. 6616-6621

130. Martin P.J., Netterfield R.P., Bendavid A., Kinder T.J. Thin film deposition by filtered arc evaporation // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 54-55. – p. 136-142
131. Mustapha N.M., Howson R.P. Reactive filtered arc evaporation // *Vacuum*. – 2001. – Vol. 60. – p. 361-368
132. Милованова Р.А., Попов В.А., Шатохин В.Л. Энергетические процессы на поверхностях и в плазме вакуумно-технологических систем // Науч. сессия МИФИ-1998: Сб. науч. тр. М.: МИФИ. – 1998. – Т.4. – С. 63-65
133. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып.2. Распыление сплавов и соединений. Распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности. Пер. с англ. – М.: Мир. – 1986
134. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка. – 1970
135. Rossnagel S.M. Sputter Deposition. In: Sproul W.D., Legg K.O., editors. *Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*. – Switzerland: Technomic Publishing Co. – 1995
136. Window B., Savvides N. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1986. – Vol. 4. – Issue 2. – p. 453-456
137. Teer D.G. Technical note: A magnetron sputter ion-plating system // *Surf Coat Technol.* – 1989. – Vol. 39-40. – p. 565-572
138. Arnell R.D., Kelly P.J., Bradley J.W. Recent developments in pulsed magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 188–189. – P. 158-163
139. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – p. 1661-1684
140. Zhang G., Li B., Jiang B., Yan F., Chen D. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255. – p. 8788–8793

141. Gulbiński W., Suszko T., Gilewicz A., Warcholiński B., Kukliński Z. Structure and high-temperature tribological behavior of Ti–Si–C nanocomposite thin films // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – p. 4179-4184
142. Grzesik W., Zalisz Z., Krol S., Nieslony P. Investigations on friction and wear mechanisms of the PVD-TiAlN coated carbide in dry sliding against steels and cast iron // *Wear*. – 2006. – Vol. 261. – p. 1191-1200
143. Pinakidou F., Katsikini M., Zougrou I., Matenoglou G.M., Patsalas P., Paloura E.C. Composition-dependent changes in the NEXAFS spectra of TiN–Cu films // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – p. 3986-3989
144. Grill A., Aron P. R. Sputtered silicon nitride coatings for wear protection // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 96. – p. 25-30
145. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Waldhauser W., Kelesoglu E., Losbichler P. The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN_x and ZrN_x coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 108–109. – p. 230-235
146. Giauque P.H., Cherry H.B., Nicolet M.-A. Thermal stability of amorphous Ti₃Si₁O₈ thin films // *Microelectronic Engineering*. – 2001. – Vol. 55. – P. 183–188
147. Wiedemann R., Weihnacht V., Oettel H. Structure and mechanical properties of amorphous Ti–B–N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116–119. – p. 302–309
148. Audronis M., Kelly P.J., Arnell R.D., Valiulis A.V. Pulsed magnetron sputtering of chromium boride films from loose powder targets // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – p. 4166–4173
149. Onoprienko A.A., Ivashchenko V.I., Dub S.N., Khyzhun O.Yu., Timofeeva I.I. Microstructure and mechanical properties of hard Ti–Si–C–N films deposited by dc magnetron sputtering of multicomponent Ti/C/Si target // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – p. 5068-5072
150. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачёв, В.И. Юхвинд, И.П. Боровинская. – Москва: «Издательство БИНОМ», 1999. – 176 с.

151. Левашов, Е.А. Новые функциональные градиентные мишени на основе карбида и силицида титана для магнетронного распыления биосовместимых покрытий / Е.А. Левашов, Б.Р. Сенатулин, Ю.К. Епишко // Цветная металлургия. – 2006. – №9. – С. 91-100.
152. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuttyrev A.E., Levashov E.A. Hard tribological Ti–Cr–B–N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – p. 861-865
153. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Mavrin B.N., Rojas C., Fernandez A., Levashov E.A. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ targets // Surface & Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – p. 3595-3609
154. Shtansky D.V., Levashov E.A., Glushankova N.A., D'yakonova N.B., Kulinich S.A., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Rossi F. Structure and properties of CaO- and ZrO₂-doped TiC_xN_y coatings for biomedical applications // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 182. – p. 101-111
155. Audronis M., Leyland A., Matthews A., Wen J.G., Petrov I. Characterization studies of pulse magnetron sputtered hard ceramic titanium diboride coatings alloyed with silicon // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56. – p. 4172-4182
156. Dong Y., Mei F., Hu X., Li G., Gu M. Ti–Al–Si–N nanocrystalline composite films synthesized by reactive magnetron sputtering // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – p. 171-174
157. Carvalho S., Rebouta L., Ribeiro E., Vaz F., Tavares C.J., Alves E., Barradas N.P., Riviere J.P. Structural evolution of Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings // Vacuum. – 2009. – Vol. 83. – p. 1206-1212
158. Chen T., Xie Z., Gong F., Luo Z., Yang Z. Correlation between microstructure evolution and high temperature properties of TiAlSiN hard coatings with different Si and Al content // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 314. – p. 735-745

159. Shum P.W., Zhou Z.F., Li K.Y., Shen Y.G. XPS, AFM and nanoindentation studies of Ti-Al-N films synthesized by reactive unbalanced magnetron sputtering // *Materials Science and Engineering B*. – 2003. – Vol. 100. – p. 204-213
160. Park I.-W., Kim K.H. Coating materials of TiN, Ti-Al-N, and Ti-Si-N by plasma-enhanced chemical vapor deposition for mechanical applications // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – Vol. 130–131. – p. 254-259
161. Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Stress and mechanical properties of Ti-Cr-N gradient coatings deposited by vacuum arc // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 178-181
162. Reedy M.W., Eden T.J., Potter J.K., Wolfe D.E. Erosion performance and characterization of nanolayer (Ti,Cr)N hard coatings for gas turbine engine compressor blade applications // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – p. 464-472
163. Escobar-Alarcon L., Camps E., Romero S., Muhl S., Camps I., Haro-Poniatowski E. TiCN thin films grown by reactive crossed beam pulsed laser deposition // *Appl. Phys. A*. – 2010. – Vol. 101. – p. 771-775
164. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 365. – p. 104-109
165. Mei F., Shao N., Wei L., Li G. Effect of N_2 partial pressure on the microstructure and mechanical properties of reactively sputtered (Ti,Al)N coatings // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – p. 2210-2213
166. Galuska A.A., Uht J.C., Marguez N.J. Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1998. – Vol. 6. – p. 110-122
167. Biwer B.M., Bernasek S.L. Electron spectroscopic study of the iron surface and its interaction with oxygen and nitrogen // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1986. – Vol. 40. – p. 339-351
168. Arranz A., Palacio C. Screening effects in the Ti 2p core level spectra of Ti-based ternary nitrides // *Surface Science*. – 2006. – Vol. 600. – Issue 12. – p. 2510-2517

169. Lin Y., Munroe P.R. Deformation behavior of complex carbon nitride and metal nitride based bi-layer coatings // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – p. 4862-4866
170. Schuster F., Maury F., Nowak J.F., Bernard C. Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 1991. – Vol. 46. – p. 275-288
171. Chourasis A.R. Core level XPS spectra of silicon carbide using Zirconium and Magnesium radiation // *Surf. Sci. Spectra*. – 2001. – Vol. 8. – p. 45-55
172. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. – Perkin–Elmer Corporation: Eden Prairie, MN. – 1992.
173. Vyas A., Shen Y.G., Zhou Z.F., Li K.Y. Nano-structured CrN/CN_x multilayer films deposited by magnetron sputtering // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68. – p. 2922-2929
174. Gredelj S., Gerson A.R., Kumar S., Cavallaro G.P. Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 174. – p. 240-250
175. Dreiling I., Haug A., Holzschuh H., Chasse T. Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti–C–N CVD coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – Vol. 204. – p. 1008-1012
176. Bertóti I. Characterization of nitride coatings by XPS // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – Vol. 151-152. – p. 194-203
177. Hauert R., Patscheider J. XPS investigation of the a-C:H/Al interface // *Surf. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 292. – p. 121-129
178. Spengler W., Kaiser R., Christensen A.N., Müller-Vogt G. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN // *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* – 1978. – Vol. 17. – p. 1095-1101
179. Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Tessadri R., Mitterer C. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with

- $0.5 \leq x \leq 0.75$ // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – p. 2358-2365
180. Sun Z., Shi J.R., Tay B.K., Lau S.P. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size // Diamond Relat. Mater. – 2000. – Vol. 9. – p. 1979-1983
181. Stueber M., Barna P.B., Simmonds M.C., Albers U., Leiste H., Ziebert C., Holleck H., Kovács A., Hovsepian P., Gee I. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 493. – p. 104-112
182. Vikram Kumar C.H.R., Nair P.K., Ramamoorthy B. Characterization of multilayer PVD nanocoatings deposited on tungsten carbide cutting tools // Int. J. Adv. Manufact. Technol. – 2008. – Vol. 38. – p. 622-629
183. Antonov M., Hussainova I., Sergejev F., Kulu P., Gregor A. Assessment of gradient and nanogradient PVD coatings behaviour under erosive, abrasive and impact wear conditions // Wear. – 2009. – Vol. 267. – p. 898-906
184. Smolik J., Zdunek K., Larisch B. Investigation of adhesion between component layers of a multi-layer coating TiC/Ti(C_x, N_{1-x})/TiN by the scratch-test method // Vacuum. – 1999. – Vol. 55. – p. 45-50
185. Larsson M., Olsson M., Hedenqvist P., Hogmark S. Mechanisms of coating failure as demonstrated by scratch and indentation testing of tin coated HSS // Surf. Eng. – 2000. – Vol. 16. – p. 436-444
186. Beake B.D., Smith J.F., Gray A., Fox-Rabinovich G.S., Veldhuis S.C., Endrino J.L. Investigating the correlation between nano-impact fracture resistance and hardness/modulus ratio from nanoindentation at 25–500 °C and the fracture resistance and lifetime of cutting tools with Ti_{1-x}Al_xN (x = 0.5 and 0.67) PVD coatings in milling operations // Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – p. 4585-4593
187. Knotek J., Lugscheider E., Löffler F., Schrey A., Bosserhoff B. Behaviour of CVD and PVD coatings under impact load // Surf. Coat. Technol. – 1994. – Vol. 68-69. – p. 253-258

188. Chunyan Y., Linhai T., Yiughui W., Shebin W., Tianbao L., Bingshe X. The effect of substrate bias voltages on impact resistance of CrAlN coatings deposited by modified ion beam enhanced magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – p. 4033-4038
189. Matthews A., Franlin S., Holmberg K. Tribological coatings: contact mechanisms and selection // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 40. – p. 5463-5475
190. Yoon S.Y., Yoon S.-Y., Chung W.-S., Kim K.H. Impact-wear behaviors of TiN and Ti–Al–N coatings on AISI D2 steel and WC–Co substrates // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 177-178. – p. 645-650
191. Männling H.-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 146-147. – p. 263-267
192. Moser M., Kiener D., Scheu C., Mayrhofer P.H. Influence of yttrium on the thermal stability of Ti-Al-N thin films // *Materials.* – 2010. – Vol. 3. – p. 1573-1592
193. Wang S.Q., Chen L., Yang B., Chang K.K., Du Y., Li J., Gang T. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti–Al–N coating // *Int. J. Refract. Met. H.* – 2010. – Vol. 28. – p. 593-596
194. Stüber M., Leiste H., Ulrich S., Holleck H., Schild D. Microstructure and properties of low friction TiC–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – Vol. 150. – p. 218-226
195. Jedrzejowski P., Cizek J., Amassian A., Klemberg-Sapieha J.E., Vlcek J., Martinu L. Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD // *Thin Solid Films.* – Vol. 447-448. – p. 201-207
196. Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Justo A., Fernández A., Sánchez-López J.C. Self-lubricating Ti-C-N nanocomposite prepared by double magnetron sputtering // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – Issue 3. – p. 660-670
197. Li X., Nakata Y., Nagai H., Suzuki M. Synthesis and thermal stability of SiC–Si₃N₄ composite ultrafine particles by laser-induced gas-phase reaction // *Nanostruct. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – p. 1173-1187

198. Chen C.W., Huang C.C., Lin Y.Y., Chen L.C., Chen K.H. The affinity of Si-N and Si-C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin films // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – Vol. 14. – p. 1126-1130
199. Jiang N., Shen Y.G., Zhang H.J., Bao S.N., Hou X.Y. Superhard nanocomposite Ti-Al-Si-N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2006. – Vol. 135. – p. 1-9
200. Zhou S., Wang L., Xue Q. The structure and tribological properties of aluminum/carbon nanocomposite thin films synthesized by reactive magnetron sputtering // *Surface and Interface Analysis.* – 2011. – Vol. 43. – p. 1057-1063
201. Montgomery G.P. Jr., Klein M.V., Ganguly B.N., Wood R.F. Raman scattering and far-infrared absorption induced by silver ions in sodium chloride // *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* – 1972. – Vol. 6. – p. 4047-4060
202. Rho H., Jackson H.E., Weiss B.L. Mapping of local stress distributions in SiGe/Si optical channel waveguide // *Journal of Applied Physics.* – 2001. – Vol. 90. – p. 276-282
203. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // *Vacuum.* – 2000. – Vol. 57. – p. 1-30
204. Constable C.P., Yarwood J., Münz W.-D. Raman microscopic studies of PVD hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* – Vol. 116-119. – p. 155-159
205. Knotek O., Löffler F., Wolkers L. Phase stability and formation of Ti-Al-C-N PVD coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 1994. – Vol. 68-69. – 176-180
206. Li X., Zhou C., Jiang G., You J. Raman analysis of aluminum nitride at high temperature // *Mater. Charact.* – 2006. – Vol. 57. – p. 105-110

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ОБРАЗОВАНИЮ**
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ПРИBOROCTPOEHHЯ И ИНФОРМАТИКИ»
(МГУПИ)**

107996, г. Москва, ул. Стрмынка, д.20
Ректорат: т. (499) 268 – 01 – 01 ф. (495) 964 – 91 – 90
Справочная: т./ф. (499) 268 – 80 – 71
E-mail: info@mgupi.ru <http://www.mgupi.ru>

08.09.2010г. № 1-26/1258
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУПИ

Проф., д.т.н. В.Д. Ищенко

« _____ »



Акт испытаний режущего инструмента с покрытиями в системе Ti-(Cr,Al)-(Si,C,N)

Настоящий Акт составлен о том, что для оценки эксплуатационных свойств покрытий в системе Ti-(Cr,Al)-(Si,C,N), разработанных в Научно-учебном центре СВС НИТУ «МИСиС», были проведены сравнительные испытания 8-мм концевых твердосплавных фрез (SGS Tool Company, США), с покрытиями и без, при фрезеровании стали X12ВФ (52-53 HRC) на прецизионном сверлильно-фрезерном станке VF-1 (HAAS, США) при следующих условиях: скорость вращения 1900 об/мин, скорость подачи 150 мм/мин, припуск 0,2 мм. Для сравнения были проведены испытания фрез с покрытиями TiN. Охлаждающие жидкости и смазки при испытании не использовались. Определялся путь резания, пройденный каждой кромкой, после которого происходило заметное увеличение мощности на шпинделе (свыше 1 кВт). Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытания фрез

№	Покрытие	N ₂ , %	Мишень	Путь резания, м
1	Без покрытия		-	320
2	TiN		-	480
3	Ti-Al-Si-C-N	15	TiAlSiCN x=10	600
4	Ti-Al-Si-C-N	25	TiAlSiCN x=10	580
5	Ti-Cr-Si-C-N	15	TiCrSiCN	3600
6	Ti-Cr-Si-C-N	25	TiCrSiCN	3560

Таким образом, нанесение покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N привело к повышению срока службы инструмента в 1,8-11,3 раза. Покрытия Ti-Cr-Si-C-N превосходят традиционные покрытия TiN в 7 раз.

Проф., д.ф.-м.н.

М.С. Блантер М.С. Блантер

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

проректор по научной работе УлГТУ

Н.И. Ярушкина

“ 28 ”

2015 г.

АКТ № 09/3

Лабораторных испытаний режущего инструмента из твердого сплава
с износостойким покрытием

Проведены лабораторные испытания твердосплавных пластин РК20 (аналог ВК60М, форма SNUN-120408 по ГОСТ 19049-80) с износостойким ионно-плазменным покрытием на основе карбонитридов титана-кремния, изготовленных в лаборатории функциональных покрытий МИСиС (по результатам диссертационной работы аспиранта Купцова К.А.), при точении заготовок из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72). Станок мод. 16К20, режимы резания: $V = 150\text{--}180$ м/мин, $S = 0,175$ мм/об, $t = 0,5$ мм, обработка без СОЖ. Геометрия пластин в державке: $\gamma = -5^\circ$, $\alpha = 5^\circ$, $\varphi = 45^\circ$, $\varphi_1 = 45^\circ$, $\lambda = 5^\circ$, $r = 1,0$ мм. Измерение температуры в процессе резания проводилось методом полуприскусственной термопары (ХА). Для сравнения указанных пластин с покрытием использовали такие же пластины с покрытием TiN, (Ti,Si)N и (Ti,Al)N (толщиной ~4,5 мкм), нанесённые в лаборатории покрытий УлГТУ.

Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица проведённых испытаний

Инструментальный материал, покрытие	Период стойкости инструмента с покрытием, мин	
	$V = 150$ м/мин ($T^\circ \sim 880\text{ C}^\circ$)	$V = 180$ м/мин ($T^\circ \sim 1070\text{ C}^\circ$)
РК20 + TiN	5,2	3,0
РК20 + (Ti,Si)N	9,6	5,2
РК20 + (Ti,Al)N	10,6	6,0
РК20 + (Ti,Si,Cr)CN	12,8	7,2
РК20 + (Ti,Si,Al)CN	28,5	11,8

Вывод: нанесение покрытий на основе карбонитридов титана-кремния на твердосплавные пластины позволяет увеличить период стойкости режущего инструмента в 3,9 – 5,5 раз (в зависимости от режимов резания) по сравнению с пластинами с покрытием из нитрида титана при чистовом точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Стойкостные испытания проводились в лаборатории износостойких покрытий УлГТУ.

Руководитель лаборатории
к.т.н., с.н.с.



Н.А.Ширманов



СВИДЕТЕЛЬСТВО

О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании Положения о порядке учета и передаче на хранение сведений об объектах интеллектуальной собственности, в отношении которых установлен режим коммерческой тайны, утвержденного приказом № 216 о.в. от 19 ноября 2002 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

Способ получения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в системе (Ti,Cr)-(Al,Si)-(C,B,N) с повышенной термостабильностью и жаростойкостью методом импульсного магнетронного распыления композиционных СВС-мишеней

Правообладатель: ***Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»***

Авторы: Левашов Е.А.,
Штанский Д.В.,
Кирюханцев-Корнеев Ф.В.,
Шевейко А.Н.,
Купцов К.А.



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 11-164-2010 ОИС от "12 марта 2010 г.

Проректор по науке и инновациям

 М.Р. Филонов