

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель: **Штанский Дмитрий Владимирович**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Лажоткин Юрий Викторович доктор химических наук, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений

Калита Василий Иванович доктор технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), заведующий лабораторией Физикохимии и технологии покрытий

Ведущая организация Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина» (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина»)

Защита диссертации состоится «28» октября 2015 года в 16.30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан « » августа 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Среди современных тенденций повышения эффективности металлообработки наиболее перспективными являются следующие: финишная механическая обработка твердых, предварительно термообработанных заготовок, интенсификация режимов обработки и отказ от СОЖ.

Указанные тенденции ужесточают требования к режущему инструменту и, прежде всего, к защитным покрытиям, которые должны удовлетворять следующим показателям: высокая твердость на уровне 30–40 ГПа, жаростойкость и термическая стабильность выше 1000 °С, низкий коэффициент трения и высокая износостойкость.

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 различными функциональными добавками. В этой группе ярко выражена тенденция к получению нанокomпозиционной структуры. Основная проблема получения подобных многокомпонентных покрытий состоит в сложности введения неметаллических элементов (B, Si, C) при распылении металлических мишеней.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки научных подходов, новых составов и технологических принципов получения твёрдых, износостойких, нанокomпозиционных покрытий с высокими физико-химическими свойствами, предназначенных для работы при высоких температурах, а также выявления 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 № 02.740.11.0133 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 нанокomпозиционной 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 нанокomпозитных, 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 диссертационной работы

Разработка твёрдых износостойких нанокomпозиционных покрытий с высокой жаростойкостью и термической стабильностью, предназначенных для повышения срока службы и эксплуатационных характеристик 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.

Методы исследования

Эксперименты по осаждению покрытий выполнялись в НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН. Покрытия осаждали методом магнетронного распыления СВС мишеней, в том числе и с одновременной ионной имплантацией. Структуру и состав покрытий исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Научная новизна

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

2. Установлено, что высокая твёрдость покрытия Ti-Al-Si-C-N на подложках Al_2O_3 сохраняется вплоть до 1300 °С за счёт образования нанокпозиционной структуры типа «гребёнки», в которой растущие от подложки наноклонны 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 Al_2O_3 после вакуумного отжига в течение 1 часа при 1000 °С 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 нанокпозиционной структуры типа «гребёнки» покрытия Ti-Al-Si-C-N при вакуумном отжиге, заключающийся в том, что при температуре 1400 °С происходит разрушение нанокпозиционной 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 °С, в результате интенсификации диффузии алюминия к поверхности, образуется тонкий поверхностный слой гексагонального нитрида алюминия, который испаряется при 1600 °С, при сохранении в объеме покрытия ГЦК фазы Ti(C,N) с текстурой (111).

Практическая значимость

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 СВС-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 ВК6ОМ с покрытиями Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N при продольном точении нержавеющей стали 12Х18Н10Т 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.

На защиту выносятся:

- особенности формирования наноконпозиционной 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 покрытиях 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.

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; Научно-техническая конференция Трибология –

Машиностроению, Москва, ИМАШ РАН им. А.А. Благонравова, 7-9 декабря 2010; IX Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Ижевск, 22-26 ноября 2010; Plasma Surface Engineering (PSE 2010), September 13-17, 2010, Garmich Partenkirchen, Germany; 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (FGM-2010) September 26-29. 2010. Guimarães, Portugal; Second International Workshop “Plasma and electron beam technologies for protective coatings” June 16-17, 2010, Kiev, Ukraine; European conference on nano films, March 22-25, 2010, Liege, Belgium; II-ая всероссийская молодёжная школа-конференция "Современные проблемы металловедения". Абхазия, Пицунда, 16-20 мая 2011 г.; 3rd European Conference on Tribology ECOTRIB 2011 and 4th Vienna International Conference on Nano-Technology Viennano’ 11, June 7-9, 2011, Vienna, Austria; Seminar-Exhibition “Russian Technologies”, 19-21 октября, 2011, Люксембург, Люксембург; ICMCTF 2011, San Diego, USA, May 2-6, 2011; Первая Научная Конференция Фонда “Сколково”, 24-25 Мая 2011 Санкт-Петербург, Россия; Innovations in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC) and Magnetron, Ion Processing and Arc Technologies European Conference (MIATEC), November 15-17, 2011, Nancy, France; XI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2011), 5-9 September 2011, Eden Beach Resort Hotel, Anavyssos, Attica, Greece; ICMCTF 2012, San Diego, USA, April 23-27, 2012; 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; 13th Int. Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2012, Garmisch-Partenkirchen, September, 10–14, 2012; Plasma Surface Engineering (PSE 2012) September 10-14, 2012, Garmich Partenkirchen, Germany; European Conference on Nano Films 2012, June 17-21, 2012, Ancona, Italy; Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», Москва, ВИАМ, 25-28 июня 2012; Nanostructured coatings for high-temperature and tribological applications IV International Seminar on Nanotechnologies. September, 17-21, Gavana, Cuba; 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN11, 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece; 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; ICMCTF 2013, San Diego, USA, April 29 – May 3; NANOSMAT 2014, Dublin, Ireland, September 8-11.

Публикации по теме диссертации

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

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 161 странице, содержит 9 таблиц, 42 рисунка и список использованных источников из 206 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены современные тенденции механообработки, а также требования, предъявляемые к режущему инструменту. Подробно описаны основные методы повышения физико-механических свойств поверхности режущего инструмента, включая осаждение твёрдых износостойких покрытий. Рассмотрены основные способы осаждения и типы покрытий на основе карбидов, боридов и нитридов переходных металлов. Проведённый анализ литературных данных позволяет сделать вывод о перспективности работ по дальнейшей разработке новых составов и методов осаждения наноструктурированных покрытий для увеличению ресурса режущего инструмента, применяемого в условиях, приводящих к разогреву режущей кромки до 1000 °С и более. Достижение необходимого комплекса свойств (твёрдость, износостойкость, термическая стабильность, жаростойкость и низкий коэффициент трения) возможно за счёт разработки наноконпозиционных покрытий на основе карбонитрида титана, легированного дополнительными функциональными элементами. На основании анализа литературных данных установлено, что введение в состав покрытий на основе карбонитрида титана кремния (основной легирующий элемент), а также алюминия или хрома позволит существенно повысить жаростойкость покрытий за счёт селективного окисления и формирования плотного поверхностного оксидного слоя, препятствующего диффузии кислорода внутрь материала, а элементов покрытия – наружу. На примере покрытий в тройных и четверных системах Ti-Si-N, Ti-Al-N, Ti-C-N, Ti-Cr-N, Ti-Si-C-N, Cr-Si-C-N, Ti-Al-C-N и Ti-Al-Si-N показано, что наилучшие механические свойства достигаются при введении 4–8 ат.% кремния, соотношении содержания алюминия к титану в диапазоне 0,4–1,0, а хрома – в диапазоне 0,4–0,8. При этом оптимальная концентрация углерода составляет 10–20 ат.%. Технологические параметры осаждения покрытий: (температура подложки, парциальное давление азота в газовой смеси и напряжение смещения) также существенно влияют на структуру и свойства покрытий. В частности, на примере системы Ti-Al-N было показано, что максимальная твёрдость (46 ГПа) достигается при наличии в покрытии сильной текстуры в направлении (111), которая зависит от температуры подложки.

Таким образом, перспективным 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 их осаждения, а также комплексное изучение взаимосвязи между структурой, физико-механическими и трибологическими свойствами покрытий. Также важно понимание причин высокой термической стабильности наноструктур и последовательности структурных превращений при нагреве.

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов (подложек, мишеней и газов), приведены методики осаждения покрытий и исследования их структуры и свойств.

Осаждение покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, а также покрытий сравнения 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, ионным имплантером и держателем образцов с нагревателем. В качестве мишеней-катодов для магнетронного распыления применялись композиционные СВС-мишени: Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N, TiC_{0.5} и Ti-Si-C. Диаметр мишеней составлял 120 мм, толщина 6–8 мм. Химический состав исходной шихты для производства мишеней представлен в таблице 1. Все эксперименты по осаждению покрытий проводились при рабочем давлении 0,1 Па в реакционной газовой среде Ar + N₂. Осаждение покрытий проводилось на подложки из поликора, монокристаллического кремния и твёрдого сплава при постоянной температуре и низком отрицательном напряжении смещения -50 В с целью исключения эффекта обратного распыления и затупления режущих кромок. Для увеличения адгезионной прочности, поверхность подложек подвергалась предварительному ионному травлению (очистке) ионами Ar⁺. После этого формировался переходный слой путем одновременного осаждения основного слоя покрытия и имплантации ионами Ti²⁺ с энергией 70 кэВ в течение 5 мин.

Таблица 1 – Химический состав исходной шихты для производства СВС-мишеней (вес.%)

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-Si-C	80,6	-	-	9,5	9,9	-
Ti-C	90,0	-	-	-	10,0	-

Структура и химический состав покрытий изучались методами ОЭСТР на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon), РФЭС на приборах PHI-5500 (Physical Electronics) и ESCALAB 210 (VG Scientific), СЭМ и МРСА на микроскопах S-3400N (Hitachi) и JEM7700F (JEOL). Исследования покрытий методом РФА проводились на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (США). Съёмку проводили с использованием монохромного Cu Kα излучения. Дополнительно

структуру покрытий исследовали методом ПЭМ на микроскопе марки JEM 200CX (JEOL, Япония). Для ряда образцов были проведены исследования с помощью ПЭМБР с использованием электронного микроскопа Philips CM200 (Япония). Спектры КРС покрытий были получены на спектрометре с CCD-матрицей LABRAM (Horiba Jobin Yvon).

Измерение механических свойств покрытий (твердости, модуля упругости и упругого восстановления) проводилось методом измерительного индентирования по методу Оливера—Фарра с использованием твердомера Nano-Hardness Tester (CSM Instruments). Определение адгезии покрытий проводилось с помощью скрэтч-тестера Revetest (CSM Instruments) путем царапания поверхности покрытия алмазным конусным индентором типа Роквелла при непрерывно нарастающей нагрузке. Трибологические свойства покрытий изучались с помощью высокотемпературной машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments) по схеме «шарик-диск» с использованием контртел из Al_2O_3 , WC-6%Co и стали 440C диаметром 6 мм. Выбор оксида алюминия в качестве контртела при проведении высокотемпературных модельных экспериментов обусловлен его высокой химической стойкостью. Кроме того, использование шарика из Al_2O_3 , обладающего высокой твердостью, позволяет лучше оценить свойства твердого покрытия без учета влияния износа контртела. Контртело из стали 440C (отечественный аналог 95X18), использовалось для моделирования условий при чистовой обработке резанием термообработанных стальных деталей и заготовок.

Для оценки усталостной прочности покрытий проводились циклические ударно-динамические испытания на приборе импакт-тестер (CemeCon). Для определения вклада механического, гидродинамического и электрохимического воздействий на разрушение покрытий, циклические ударно-динамические испытания проводились в разных средах: на воздухе, в растворе 0,9% NaCl и в дистиллированной воде. Количество циклов в каждом эксперименте составляло 10^5 . Изучение топографии поверхности покрытий и зон износа проводилось с использованием оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco). Исследование жаростойкости покрытий при температурах 800, 900 и 1000 °C и термической стабильности в диапазоне температур 900–1600 °C осуществлялось путём отжигов на воздухе и в вакууме в течение 1 часа.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований структуры покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, полученных путём магнетронного распыления CBC мишеней. Данные мишени содержат все основные элементы, необходимые в составе покрытия, что позволяет решить проблему ввода неметаллических элементов (B, Si, C и т.д.) в состав покрытия. Толщина покрытий составляла ~ 2 мкм.

Варьирование технологических параметров процесса осаждения (температуры подложки 250 и 400 °C и содержания азота в газовой смеси в диапазоне 0–25 %) проводилось с целью выявления технологических параметров для осаждения покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с оптимальной структурой, обеспечивающей максимальную твёрдость. Зависимости механических

свойств от содержания азота в газовой смеси и температуры подложки при осаждении покрытий приведены в таблице 2. Установлено, что максимум твёрдости покрытий Ti-Cr-Si-C-N (37 ГПа) и Ti-Al-Si-C-N (42 ГПа) наблюдался при температуре подложек 400 °С и содержании азота в газовой смеси на уровне 15 %.

Таблица 2 – Зависимость механических свойств покрытий Ti-Cr-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N и покрытий сравнения от температуры подложки и содержания азота в газовой смеси

Покрытие	Температура подложки, °С	Газовая смесь	Твёрдость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Упругое восстановление, %
TiCrSiCN	400	Ar	22	300	69
		Ar+15%N ₂	37	330	65
		Ar+25%N ₂	33	370	58
	250	Ar+15%N ₂	31	257	65
TiAlSiCN	400	Ar	21	258	44
		Ar+15%N ₂	42	410	59
		Ar+25%N ₂	33	323	58
	250	Ar+15%N ₂	30	268	50
TiSiCN	400	Ar+15%N ₂	43	447	61
TiCN	400	Ar+15%N ₂	17	293	48

Структурные исследования морфологии покрытий методом СЭМ (Рисунок 1) показали, что покрытия с добавками Cr при низкой температуре осаждения (250 °С) обладали столбчатой структурой с поперечным размером зерен 50–150 нм. Повышение температуры подложки до 400 °С приводило к формированию покрытий с более плотной и однородной структурой. Морфология покрытий, легированных Al, практически не зависела от температуры (Рисунок 1). По данным РФА с увеличением температуры текстура покрытий изменялась от слабой (100) к преимущественной ориентировке (111) для покрытия Ti-Cr-Si-C-N и сильной текстуре (111) для покрытия Ti-Al-Si-C-N (Рисунок 2). Размер кристаллитов ГЦК фазы, определенный с помощью ПЭМ по темнопольным изображениям структуры, составлял 8–25 нм (Ti-Cr-Si-C-N) и 3–15 нм (Ti-Al-Si-C-N).

Методом РФА установлено, что покрытия Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осажденные по оптимальным режимам, обладали ГЦК решёткой (Рисунок 2). Введение в состав покрытий Cr и Al привело к уменьшению параметра решётки с 0,430 (Ti-Si-C-N) до 0,423-0,424 нм, что связано с замещением этими элементами титана в металлической подрешётке.

Химический состав покрытий, осаждённых по оптимальным режимам, определён методом ОЭСТР и может быть представлен следующими формулами (ат.%): $Ti_{0.31}Cr_{0.11}Si_{0.09}C_{0.23}N_{0.26}$ и $Ti_{0.35}Al_{0.15}Si_{0.09}C_{0.14}N_{0.27}$.

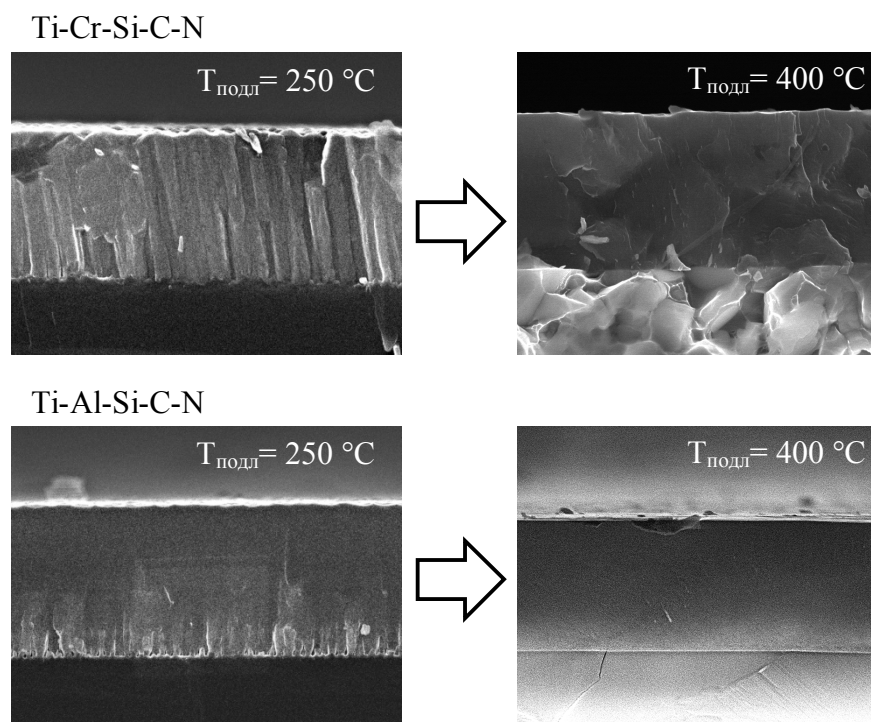


Рисунок 1 – Морфология покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых при температуре подложки 250 и 400 °C

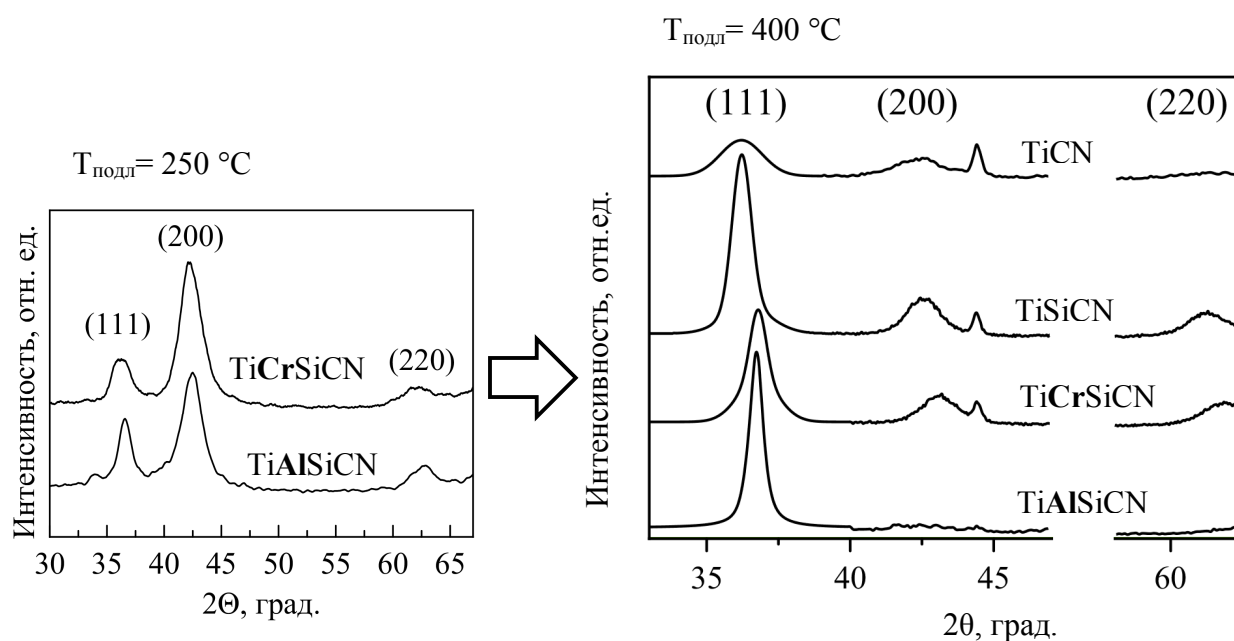


Рисунок 2 – Дифрактограммы покрытий Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из твёрдого сплава ВК6М

Дополнительная информация о структуре покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N получена методами ПЭМ, РФЭС и спектроскопии КРС. Установлено, что в покрытиях Ti-Cr-Si-C-N помимо кристаллической фазы с ГЦК решёткой на основе твёрдого раствора (Ti,Cr)(C,N), присутствует аморфная фаза на основе Si-C-N и свободного углерода, расположенная между кристаллитами.

Размер кристаллитов ГЦК фазы покрытия Ti-Cr-Si-C-N, определенный с помощью ПЭМ по темнопольным изображениям структуры, составлял 8–25 нм.

Изучение структуры покрытий Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на подложки из поликора, методом ПЭМ в поперечном сечении показало, что покрытие обладает плотной столбчатой структурой с размером столбчатых зерен (колонн) 10–30 нм (Рисунок 4). Колонны растут непосредственно от подложки, и у поверхности покрытия их толщина не изменяется. Тот факт, что размер колонн несколько превышает размер кристаллитов, позволяет предположить наличие в них субзёрненной наноструктуры. С помощью ПЭМ ВР было показано, что колонны разделены тонкими аморфными прослойками, толщиной 1–3 нм (Рисунок 4в). Таким образом, основу покрытий Ti-Al-Si-C-N составляли столбчатые зерна ГЦК фазы (Ti,Al)(C,N) с прослойками аморфной фазы, внутри которой обнаружены связи Si–C, Si–N, Si–Si и C=C. Формирование наноконпозиционной столбчатой структуры (типа «гребенки») связано с одновременным ростом двух несмешиваемых кристаллической и аморфной фаз.

Структурные исследования покрытий, осаждённых по оптимальным режимам, позволяют сделать вывод о том, что высокие значения твердости (Таблица 2) можно объяснить формированием наноконпозиционной структуры с малым размером кристаллитов, обладающих выраженной преимущественной ориентировкой.

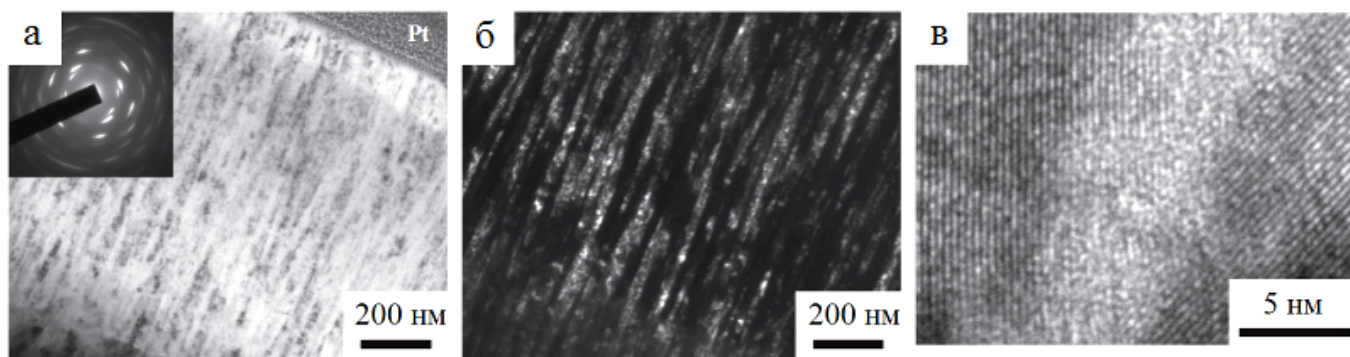


Рисунок 4 – Светлопольные (а) и темнопольные (б) изображения исходного покрытия Ti-Al-Si-C-N. ПЭМ изображение высокого разрешения 2-х соседних колонн (в).

Трибологические испытания (как при комнатной, так и при повышенных температурах) проводились для покрытий, осаждённых на подложки из ВК6М. Установлено, что покрытия Ti-Cr-Si-C-N характеризуются более низкими значениями коэффициента трения в диапазоне 0,3-0,4 в паре со всеми применёнными контртелами, а также более низкими значениями приведённого износа по сравнению с покрытием Ti-Al-Si-C-N (0,5–0,6 в паре с WC-6%Co и 0,9–1,0 в паре с Al₂O₃ и сталью 440C), что связано с более высоким содержанием углерода в покрытии Ti-Cr-Si-C-N (Рисунок 5).

Модельные эксперименты при 700 °С в паре трения с Al_2O_3 показали, что при повышенных температурах значения коэффициента трения и приведенного износа находятся примерно на одном уровне: 0,8 и $1,3 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ (Ti-Cr-Si-C-N) и 1,0 и $2,5 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ (Ti-Al-Si-C-N).

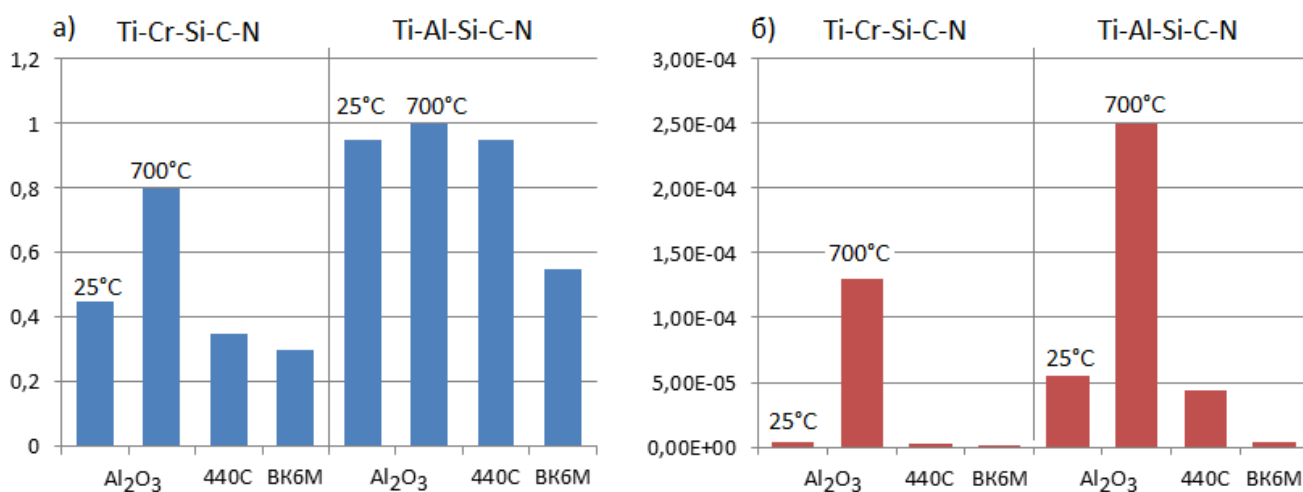


Рисунок 5– значения коэффициента трения (а) и приведённого износа (б) покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N в паре с различными контртелами

Все покрытия обладали высокой адгезией к различным типам подложек. Основным типом разрушения покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N было когезионное разрушение вплоть до полного истирания при высоких нагрузках.

В четвёртой главе приводятся результаты циклических ударно-динамических испытаний (импакт-тестирование) покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N, а также покрытий сравнения. Данные испытания применяются для оценки усталостной прочности покрытий в условиях циклического нагружения, что позволяет прогнозировать поведение покрытий при металлообработке, в частности, при фрезеровании.

В отличие от покрытий Ti-C-N и Ti-Si-C-N, которые либо полностью разрушились (Ti-C-N), либо характеризовались повышенным износом (Ti-Si-C-N), покрытия Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N выдержали испытания на воздухе при максимальной нагрузке 1000 Н в течение 10^5 циклов (Таблица 3). Износ покрытий проходил по механизму пластической деформации, т.к. мы не наблюдали признаков хрупкого разрушения, формирования продуктов износа, трещин или отслоений внутри зоны деформации.

Циклические ударно-динамические испытания в растворе 0,9 % также показали преимущество покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N по сравнению с образцами сравнения Ti-C-N и Ti-Si-C-N. В случае покрытий Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N размеры лунок после испытаний при нагрузке 100 Н были в 2,5–3,0 раза меньше, чем у покрытий сравнения (Таблица 3). Увеличение нагрузки до 500 Н привело к частичному разрушению покрытия Ti-Cr-Si-C-N. Единственным покрытием, выдержавшим испытания в растворе 0,9% NaCl, является покрытие Ti-Al-Si-C-N.

Установлено, 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 преобладающим механизмом являлось хрупкое разрушение.

Таблица 3 – Радиус (R) и глубина (h) лунок износа, полученных при импакт-тестировании

Покрытие	Радиус и глубинка лунок износа					
	100 Н		500 Н		1000 Н	
	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм	R, мкм	h, мкм
Испытания на воздухе						
Ti-C-N			174	0.71 ^a	245	1.7 ^a
Ti-Si-C-N			161	0.75	227	1.9
Ti-Al-Si-C-N			174	0.58	246	1.56
Ti-Cr-Si-C-N			170	0.58	255	1.65
Испытания в растворе 0,9% NaCl						
Ti-C-N	103	0.73	X	X	X	X
Ti-Si-C-N	107	0.71	X	X	X	X
Ti-Al-Si-C-N	97	0.29	170	0.86	280	2.15 ^a
Ti-Cr-Si-C-N	95	0.28	X	X	X	X
Испытания в дистиллированной воде						
Ti-C-N	X	X	X	X		
Ti-Si-C-N	102	0.67	X	X		
Ti-Al-Si-C-N	104	0.38	170 ^a	1.4		
Ti-Cr-Si-C-N	91	0.14	167 ^a	0.61		

^a - в некоторых экспериментах было обнаружено частичное или полное разрушение покрытия

Для того чтобы разделить коррозионное и гидродинамическое воздействие, оказываемое на покрытия при испытаниях в растворе 0,9% NaCl, отдельно проводились испытания в дистиллированной воде. Оба типа покрытий на образцах сравнения были полностью разрушены при нагрузке 100 Н (Ti-C-N) и 500 Н (Ti-Si-C-N). Покрытия Ti-Cr-Si-C-N выдержали испытания при нагрузке 500 Н в течение 10^5 циклов, однако наблюдался их интенсивный износ. В покрытии Ti-Al-Si-C-N после испытаний в дистиллированной воде при 500 Н следов разрушения не обнаружено, а при 1000 Н – наблюдалось небольшое отслоение на краю лунки, что может быть связано с недостаточно высокой локальной адгезионной прочностью. Таким образом, установлено, что только покрытие Ti-Al-Si-C-N способно выдержать без разрушений высокие циклические ударно-динамические нагрузки 500–1000 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 процессами коррозии.

В пятой главе приведены результаты исследований термической стабильности покрытий, а также детального анализа структурных превращений в покрытиях Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N при отжиге в вакууме в температурном диапазоне 900–1600 °С.

Под термической стабильностью подразумевается способность материала сохранять свою исходную структуру и свойства при повышенных температурах. Чтобы изучить непосредственно фазовые превращения в покрытиях при нагреве, необходимо исключить процессы окисления. Для этого все высокотемпературные эксперименты, описываемые в данном разделе, проводились в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-3} – 10^{-2} Па.

На рисунке 6 приведена зависимость твёрдости покрытия Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, осаждённых на поликор, от температуры вакуумного отжига. При нагреве с комнатной температуры до 1100 °С покрытие Ti-Cr-Si-C-N показало незначительное снижение твёрдости с 37 до 34 ГПа. С увеличением температуры отжига до 1200 °С твёрдость покрытия резко снижалась до 27 ГПа. Исследования структуры отожженных покрытий Ti-Cr-Si-C-N методом РФА показали, что ГЦК фаза сохранялась и при 1200 °С. Параметр решётки уменьшался с 0,431 до 0,423 нм, что связано с изменением стехиометрии ГЦК фазы вследствие перераспределения элементов между соседними зёрнами. Размер ОКР до 1200 °С оставался практически неизменным на уровне 15 нм.

Покрyтия Ti-Al-Si-C-N обладали исключительно высокой термической стабильностью на 50–100 °С превышающей известные аналоги. Это связано с тем, что данное покрытие обладает уникальной столбчатой структурой типа «гребёнки».

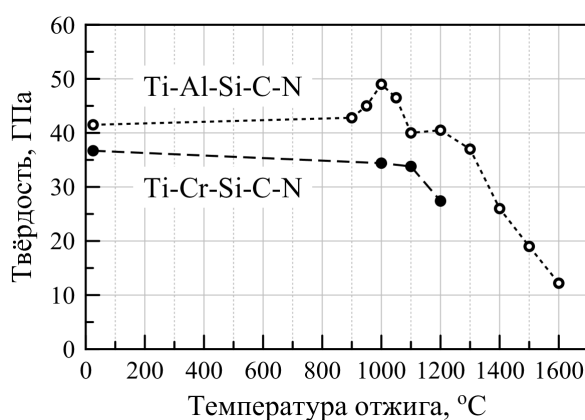


Рисунок 6 – Зависимость твёрдости покрытия Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N от температуры вакуумного отжига

Покрyтие сохраняло высокие значения твёрдости >37 ГПа в интервале температур 25–1300 °С (Рисунок 6). При 1000 °С наблюдался пик твёрдости равный 49 ГПа, который по данным РФЭС и спектроскопии КРС связан с изменением стехиометрии кубической фазы и перестройкой связей внутри аморфной фазы (исчезновением слабых связей Si-Si и C=C и формированием связей Si-C-N). Пик твердости, часто наблюдаемый в системе Ti-Al-N с большим содержанием алюминия ($Al/Ti > 1$) в интервале 800–900 °С, обычно объясняется спинодальным распадом пересыщенного твёрдого раствора. Для покрытий Ti-Al-Si-C-N признаков спинодального распада

обнаружено не было, что связано с низким содержанием алюминия ($Al/Ti = 0,65$). После отжига при 1400 °С и выше наблюдалось монотонное снижение твёрдости.

Изучение морфологии покрытий Ti-Al-Si-C-N до и после отжигов методом СЭМ позволило установить, что исходная столбчатая структура типа «гребенки» сохраняется до температуры 1300 °С. Это было дополнительно подтверждено результатами ПЭМ (Рисунок 7).

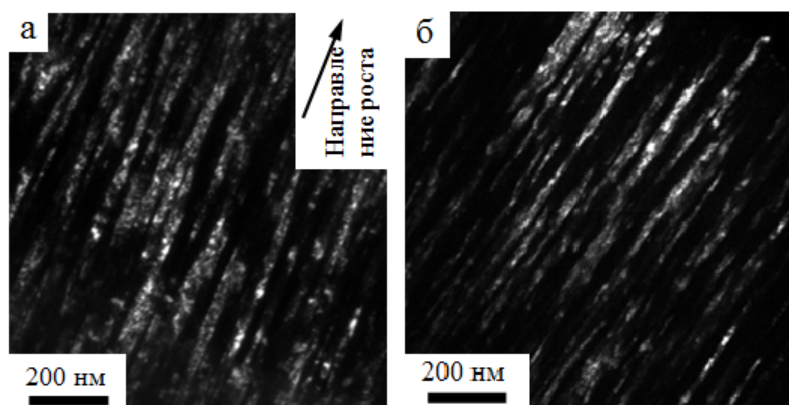


Рисунок 7 –Темнопольные изображения структуры покрытия Ti-Al-Si-C-N в поперечном направлении (а) до отжига и (б) после отжига в вакууме при 1300 °С

Основные изменения, происходящие в этом температурном диапазоне, связаны с релаксацией остаточных сжимающих напряжений и незначительным перераспределением элементов между соседними зёрнами и аморфной фазой. Исследования методом РФЭС показало, что при 950 °С связи Si-Si и C=C, наблюдаемые в покрытии в исходном состоянии, исчезли. При этом весь кремний оказался связан с азотом и углеродом. После отжига при 1300 °С связи Si-Si обнаружены вновь, что свидетельствует о начале процесса распада аморфной фазы на основе Si-C-N. По данным МРСА, существенных изменений концентрации элементов в объёме покрытия не обнаружено. Однако, начиная с 1000 °С, наблюдалось постепенное насыщение поверхности покрытия алюминием. Анализ профилей распределения элементов, полученных методом РФЭС, позволил установить, что толщина обогащённого слоя при 1000 °С составляла 12 нм, а при 1300 °С – 32 нм.

Резкое падение твёрдости после отжига при 1400 °С связано с рекристаллизацией нанокпозиционной столбчатой структуры, что по данным РФА сопровождается резким ростом кристаллитов с 18 до 41 нм и приближением ГЦК фазы к стехиометрическому составу.

С дальнейшим увеличением температуры до 1500 °С на поверхности покрытия вследствие интенсификации диффузии алюминия сформировался тонкий слой h-AlN толщиной ~ 100 нм, что было подтверждено РФЭС, спектроскопией КРС и РФА. Также наблюдалось существенное снижение содержания Si в покрытии до ~ 1%.

После отжига при 1600 °С из покрытия полностью испаряется кремний, практически весь алюминий и частично углерод. Слой гексагонального нитрида алюминия на поверхности покрытия не обнаружено. 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 Ti-Al-C-N температура начала испарения алюминия из покрытия составляет 1000–1100 °С. Сохранившаяся кубическая фаза имеет состав $Ti_{0.5}Al_{0.01}C_{0.07}N_{0.42}$ и сильную текстуру (111).

Подробные структурные исследования показали, что основная 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. Ниже 1200 °С, структурные изменения происходят отдельно внутри каждой структурной составляющей покрытия (аморфной и кристаллической фазы) путём перераспределения элементов за счет их диффузии на близкие 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 Si-C-N (исчезновение слабых связей Si-Si и C=C). Нанокпозиционная столбчатая структура покрытия Ti-Al-Si-C-N сохраняется практически неизменной вплоть до температуры 1300 °С. Выше этой температуры происходит распад аморфной фазы и, как следствие, активация диффузионных процессов, приводящая к рекристаллизации структуры при 1400 °С. Дальнейшие превращения при 1500 °С 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 – (Ti,Al)(C,N) с сильной текстурой (111).

В шестой главе приведены результаты исследований жаростойкости покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N. Профили распределения элементов по толщине покрытий после окисления на воздухе при 1000 °С в течение 1 часа получены с помощью ОЭСТР и приведены на рисунке 8.

Глубина окисленного слоя покрытия Ti-Cr-Si-C-N после отжига при 1000 °С в течение 1 часа составляла 1,1 мкм при толщине покрытия 2,7 мкм. Покрытие Ti-Al-Si-C-N также показало высокую жаростойкость. Толщина оксидного слоя составляла при 0,7 мкм после отжига при 1000 °С. Оксидный слой, сформировавшийся на поверхности обоих покрытий, был неоднородным и представлял собой слоистую структуру оксидов. На внешней поверхности оксида находился слой оксида титана TiO_2 с крупными кристаллами. За слоем TiO_2 следовал плотный оксидный слой на основе легирующих элементов (Cr или Al), который препятствовал диффузии кислорода внутрь покрытия и элементов покрытия наружу. Формирование слоистой структуры связано, в первую

очередь, с существенной разницей в энергиях Гиббса образования оксидов. После отжига покрытий при 1100 °С наблюдалось их полное окисление.

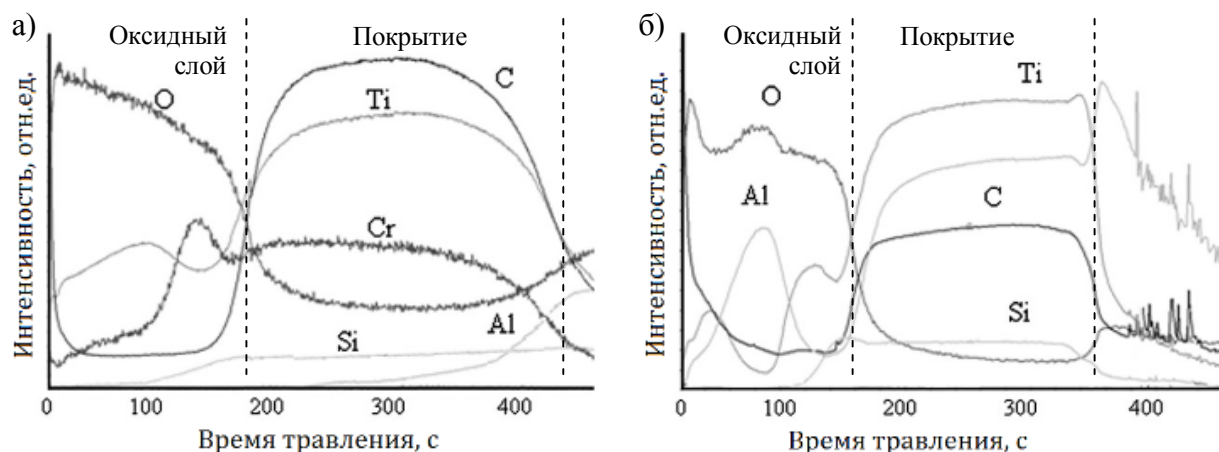


Рисунок 8 – профили распределения элементов по толщине покрытий (а) Ti-Cr-Si-C-N и (б) Ti-Al-Si-C-N после отжига на воздухе при температуре 1000 °С в течение 1 часа

В седьмой главе представлены результаты испытаний твердосплавного режущего инструмента с покрытиями Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N.

Проведены сравнительные испытания 8-мм концевых твердосплавных фрез (SGS Tool Company, США) с покрытиями Ti-Cr-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N и TiN и без покрытия при фрезеровании стали X12МФ (52-53 HRC) на прецизионном сверлильно-фрезерном станке VF-1 (HAAS, США) при следующих режимах: скорость вращения 1900 об/мин, подача 150 мм/мин, припуск 0,2 мм. Испытания проводилась в Московском государственном университете приборостроения и информатики (МГУПИ) на кафедре ТИ-9 «Наноматериалы». 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-Cr-Si-C-N привело к повышению срока службы инструмента без покрытия в 11,3 раза, а покрытий Ti-Al-Si-C-N – в 1,8 раза. Ресурс фрез с покрытием Ti-Cr-Si-C-N превосходит ресурс фрез с покрытием 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).

Вторая группа экспериментов представляла собой сравнительные испытания режущих пластин с покрытиями Ti-Al-Si-C-N и Ti-Cr-Si-C-N и проводилась в Ульяновском государственном техническом университете в лаборатории «Износостойкие покрытия». Испытания проводились на станке 16K20 при интенсивных режимах механической обработки ($V = 150$ и 180 м/мин, $S = 0,175$ мм/об, $t = 0,5$ мм). Измерение температуры в процессе резания проводилось методом полуприкусственной термопары (ХА). Определялся период стойкости инструмента с покрытием по достижению критического износа по задней поверхности $h_3 = 0,4$ мм, с промежуточной

фиксацией времени работы и замеров текущего износа по задней поверхности h_z (Рисунок 9). Для сравнения использовался инструмент с ионно-плазменными покрытиями (КИБ) – TiN, (Ti,Si)N, (Ti,Al)N толщиной $\sim 4,5$ мкм. Температура режущей кромки достигала 1070 °С.

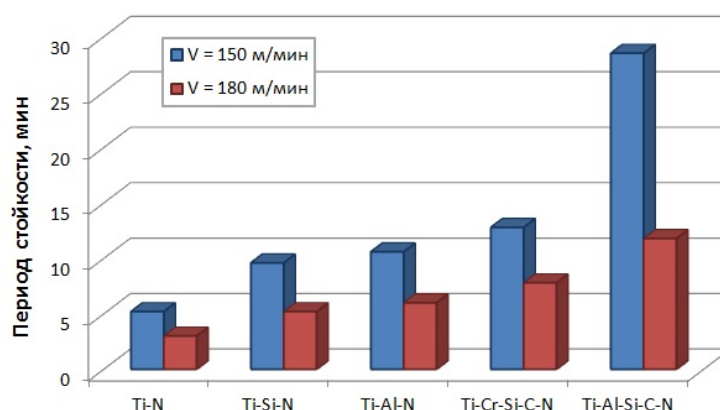


Рисунок 9 – Период стойкости покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N, а также покрытий сравнения, при точении стали 12X18H10T

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 высокотемпературной твердостью и термической стабильностью.

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 превосходят 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.

РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Comparative investigation of Al- and Cr-doped TiSiCN coatings / D.V. Shtansky, K.A. Kuptsov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev et al. // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205, №19. – P. 4640–4648.
2. Износостойкие покрытия Ti-Al-Si-C-N, полученные методом магнетронного распыления СВС-мишеней / Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, К.А. Купцов, А.Н. Шевейко и др. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 22–27.
3. High thermal stability of TiAlSiCN coatings with “comb” like nanocomposite structure / D.V. Shtansky, K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206, № 23. – P. 4840–4849.
4. Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings / K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 216. – P. 273–281.
5. Structural transformations in TiAlSiCN coatings in temperature range of 900-1600°C / K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 83. – P. 408–418.
6. Surface modification of TiAlSiCN coatings to improve oxidation protection / K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky // 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 // in Proc. of The 4th International conference on Innovations in thin films processing and characterization (IFPTC), Nancy, France, November 17-20, 2009. – P. 119.
8. 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.

9. 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 // in Proc. of Plasma Surface Engineering conference (PSE 2010), Garmich Partenkirchen, Germany, September 13-17, 2010. – P. 128.

10. 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 // in Proc. of the 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (FGM-2010), Guimarães, Portugal, September 26-29, 2010. – P.48.

11. 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 // in Proc. of the European conference on nano films, Liege, Belgium, March 22-25, 2010. – P. 46.

12. Kuptsov K., Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sheveyko A., Shtansky D. Hard tribological Ti-(Al,Cr)-Si-C-N coatings for high temperature applications // in Proc. of 3rd European Conference on Tribology ECOTRIB 2011 combined with 4th Vienna International Conference on Nano-Technology Viennano' 11, Vienna, Austria, June 7-9, 2011. – P. 769–770.

13. 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 // in Proc. of ICMCTF 2011, San Diego, USA, May 2-6, 2011. – P. 11.

14. 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 // in Proc. of Innovations in Thin Film Processing and Characterization (ITFPC) and Magnetron, Ion Processing and Arc Technologies European Conference (MIATEC), Nancy, France, November 15-17, 2011. – P. 5.

15. 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 // in Proc. of ICMCTF 2012, San Diego, USA, April 23-27, 2012. – P. 41.

16. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Rojas C., Fernandez A., Shtansky D.V., Levashov E.A. Heat-resistant multyalloyed nanocomposite coatings produced by IIAMS-technology // in Proc. of the 7th international conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization», Katsively, Ukraine, September 24-28, 2012. – P. 196.

17. Shtansky D., Bondarev A., Kuptsov K., Kiryukhantsev-Korneev Ph., Petrzhik M. Adhesion studies of magnetron sputtered Ti-C-N, Ti-Si-C-N, Ti-Al-Si-C-N, and Ti-Al-C-O-N coatings // in Proc. of Plasma

- Surface Engineering conference (PSE 2012), Garmich Partenkirchen, Germany, September 10-14, 2012. – P. 581.
18. Kuptsov K., Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sheveyko A., Shtansky D. Impact wear and electrochemical behavior of TiCN, TiSiCN, TiAlSiCN and TiCrSiCN coatings // in Proc. of European Conference on Nano Films 2012, Ancona, Italy, June 17-21, 2012. – P. 17.
19. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N. High thermal stability of TiAlSiCN coatings // in Proc. of European conference of nanofilms ECNF-2012, Ancona, Italy, June 17-21, 2012. – P.15.
20. 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 // in Proc. of the IV International Seminar on Nanotechnologies, Gavana, Cuba, September 17-21, 2012.
21. 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 // in Proc. of the 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN11, Thessaloniki, Greece, July 9-12, 2013. – P. 8.
22. Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shtansky D.V. Superhard nanocomposite TiAlSiCN coatings with exceptionally high thermal stability // in Proc. of the 9th Asian European International Conference on Plasma Surface Engineering AEPSE 2013, Jeju, South Korea, August 25-30, 2013.
23. Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Штанский Д.В., Левашов Е.А. Создание покрытий в системе Ti-Al-Si-C-N с заданной наноконпозиционной структурой, обеспечивающей высокую твёрдость и термическую стабильность // Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2013», Звенигород, 23-27 сентября, 2013. – М: ИМЕТ РАН, 2013, С. 135-136.
24. 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 // in Proc. of ICMCTF 2013, San Diego, USA, April 29 – May 3, 2013. – BP66.
25. 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 // in Proc. of NANOSMAT 2014 conference, Dublin, Ireland, September 8-11, 2014. – 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.