

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС».

Белов Дмитрий Сергеевич

Разработка высокотвёрдых наноструктурированных
керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni с повышенной
вязкостью разрушения для увеличения стойкости твердосплавного
инструмента в различных условиях резания

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Блинков И.В.

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

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

С учетом вышеупомянутого данная работа по разработке и улучшению свойств наноструктурных керамикометаллических покрытий, направленная на создание покрытий с повышенной твердостью, высокой вязкостью и прочностью соединения с подложкой, термической стабильностью наноструктуры и низким уровнем макронапряжений, для

упрочнения твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения как для операций непрерывного точения, так и фрезерования является актуальной.

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

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

- НИР, выполняемой по проектной части государственного задания № 11.1108.2014/К в сфере научной деятельности в 2014-2016 гг. по теме: «Разработка нового класса наноструктурных упрочняющих покрытий для повышения работоспособности (ресурса) режущего инструмента, используемого на операциях прерывистого и непрерывного высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов»;
- НИР, выполняемый по гранту РФФИ №18-03-00321 А, в сфере научной деятельности в 2018-2020 гг. по теме: «Термическая стабильность, сверхтвердость и вязкость разрушения в периодических и однородных нитридных наноструктурах с полной и ограниченной растворимостью компонентов»;
- НИР, выполняемый по гранту РФФИ № 13-03-00619 А, в сфере научной деятельности в 2013-2014 гг. по теме: «Фазовые превращения в многокомпонентных нитридных системах (покрытиях), как фактор, способствующий наноструктурированию их строения».

Цель и задачи исследования. Разработка научно-технических основ создания нового класса керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni на режущем твердосплавном инструменте для работы в условиях непрерывного и прерывистого резания, сочетающих высокую твердость (40-50 ГПа) и вязкость разрушения (работа пластического деформирования не менее 60-65%), относительно низкий коэффициент трения (~0,5), прочность соединения с подложкой (80-90 Н), термическую стабильность структуры и состава.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ состояния исследуемой проблемы. Выбор направления проведения исследований;
- определение режимов получения наноструктурных керамикометаллических упрочняющих покрытий заданного состава и структуры на твердосплавном режущем инструменте;
- исследование физических и эксплуатационных характеристик разрабатываемых покрытий;
- установление взаимосвязи свойств полученных наноструктурных керамикометаллических покрытий с характеристиками структуры и составом;

- разработка нормативно-технической документации на наноструктурные керамикометаллические упрочняющие покрытия для повышения рабочего ресурса режущего инструмента расширенной области применения в условиях высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сплавов;
- создание опытного (экспериментального) образца твердосплавного режущего инструмента с разрабатываемыми наноструктурными упрочняющими покрытиями для использования на операциях прерывистого и непрерывного резания;
- проведение стойкостных испытаний твердосплавного режущего инструмента, упрочненного исследуемыми керамикометаллическими покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, при операциях точения и фрезерования.

Научная новизна

1. Установлены границы концентраций меди и никеля до 3-9 ат.% и 1,5-12 ат. % соответственно в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, обеспечивающие формирование изоморфной нанокристаллической структуры с зёрнами керамической фазы 15-25 нм, разделенных прослойками рентгеноаморфной металлической компоненты размером 2-3 нм. Превышение содержания Ni и Cu выше указанных значений приводит к пористости покрытий, с одновременным формированием в составе покрытий интерметаллидов TiNi и TiCu.

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

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

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

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

Практическая значимость работы.

1 Получены ионно-плазменные вакуумно-дуговые наноструктурные износостойкие покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, сочетающие в себе высокую твердость порядка 45-50 ГПа и высокую вязкость разрушения (относительная работа пластической деформации 65-75 %). Данные покрытия обладают высокой адгезией с подложкой (~90 Н),

когезионным характером разрушения и имеют относительно низкие коэффициенты трения 0,5 и 0,45 соответственно. Показана высокая эффективность данных покрытий как при операциях непрерывного, так и прерывистого резания. Отработанные режимы их нанесения позволяют получить покрытия с заданным составом, обладающим наиболее высокими эксплуатационными характеристиками.

2 Разработаны способы получения ионно-плазменного вакуумно-дугового керамикометаллического покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni для твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения (Патент РФ №2573845, 2014 г., патент РФ № 2613837, 2015 г.). Созданы технические условия (ТУ 1960-001-02066500-2018) и технологический процесс на пластины твердосплавные с наноструктурным керамикометаллическим покрытием TiN-Cu. В условиях ООО «Прочность» осуществлен выпуск опытной партии режущего твердосплавного инструмента с разработанными покрытиями и проведены их испытания в условиях конкретных производств.

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

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

На защиту выносятся:

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

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

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

Апробация работы и использование результатов. Основные положения диссертации доложены и обсуждались в ходе одиннадцати научно-практических конференций в том

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

Публикации.

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

Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также применением статистических методов обработки полученных данных.

Личный вклад автора.

Диссертация является завершенной научной работой, в ней обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, их анализе и обобщении всех полученных результатов. Обсуждение полученных результатов исследования проводилось совместно с научным руководителем диссертационной работы и соавторами статей. Основные выводы диссертационной сформулированы лично автором работы.

Структура и объем диссертации.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлен аналитический обзор литературы. В нём рассмотрено современное состояние исследований в области повышения качества и работоспособности износостойкого режущего инструмента путем использования упрочняющих покрытий, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения. Показана возможность улучшения свойств покрытий путём наноструктурирования.

На основе литературных данных проанализирована возможность использования принципа многофазности для наноструктурирования керамикометаллических покрытий при их формировании методами PVD на основе нитридов переходных металлов и металлов 1-ой и 8-ой групп ПСЭ Д.И.Менделеева - меди и никеля с учетом отсутствия у них заметного взаимодействия с нитридной фазой и склонности к нитридообразованию. Анализ опубликованных работ показал отсутствие комплексного изучения процессов получения и функциональных свойств покрытий указанных составов на твердосплавной подложке, которые требуются для определения перспективности керамикометаллических покрытий в металлообработке. Кроме этого, улучшение свойств данных покрытий может быть связано и с введением в их состав дополнительного компонента (алюминия), позволяющего оказать упрочняющее влияние на нитрид титана. Указанное выше позволило сформулировать цели и задачи проведенной НИР, положенной в основу данной диссертационной работы.

Во второй главе приведены описания методик, материалов и оборудования, используемых в работе.

Осаждение покрытий осуществлялось на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления типа «Булат-ННВ 6.6-И1». В работе применялись как двух, так и трех катодные системы испарения. В качестве испаряемых систем для получения покрытий (Ti,Al)N-Cu с меняющимся содержанием металлической компоненты использовались комбинированные катоды (Ti,Al)N-Cu. При этом соотношение площадей каждой составляющей такого катода – сплавом ВТ5 и меди, варьировалось от 5:1 до 1:1 для получения определенной концентрации меди в газовой фазе и соответственно в покрытиях от 1,6 до 23 ат.%. Для получения покрытий (Ti,Al)N-Ni использовали испарительную систему из катодов, изготовленных из сплава Ti-Ni (50 ат.%). Содержание Ni в покрытиях, меняющееся от 1,5 до 26 ат.%, варьировалось изменением тока испаряющих дуг от 80 до 140 А. В качестве реакционного газа использовался азот марки ВЧ6.0. Парциальное давление азота (P_{N_2}) поддерживалось на уровне 0,5 Па. Время осаждения составляло 60 минут. Толщина покрытий была 4-4,5 мкм. В качестве подложек были использованы твердосплавные пластины ВК6, ВК6НСТ и ТТ10К8Б. Меняющимися параметрами процесса осаждения были ток дуги (I) на катодах от 80 до 140 А, потенциал смещения (U_s) на подложке от -80 до -140 В.

Толщину покрытий определяли двумя способами: методом шар-шлифа и при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6610LV на торцевом изломе.

Исследование фазового состава и характеристик структуры покрытий проводили на установке ДРОН-4 и Ultima 4 (Rigaku, Япония) на Co-K α излучении с применением графитового монохроматора с использованием нормальной и аксиальной съемок.

Элементный состав и энергии связи элементов в материале покрытий изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VersaProbeII, ULVAC-PHI. Ионное травление поверхности образцов проводили ионами Ar⁺ при энергии ионов 2 кэВ, растре 2x2 мм², скорость травления на SiO₂ – 9,4 нм/мин, время травления варьировалось от 6,5 мин до 30 мин.

Концентрационное распределение элементов на торцевых шлифах покрытий проводился путем анализа возбуждаемых электронным пучком оже-линий на электронном Оже-спектрометре PHI-680 (Physical Electronics, США).

Структуру исследуемых покрытий изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100 (JOEL, Япония).

Физико-механические свойства керамикометаллических покрытий определяли методом измерительного индентирования на микротвердомере MicroHardnessTester (CSM Instrument, Швейцария). Нагрузка выбиралась с учетом глубины погружения индентора в покрытие на глубину не более 10% от толщины исследуемого покрытия для исключения влияния твердости подложки на результаты замеров.

Исследование износостойкости и определение коэффициента трения проводилось на трибометре Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Исследования проводились при комнатной и температуре 500 °С. Диаметр пятна износа контртела – шарика из Al₂O₃ диаметром 6 мм – и ширину бороздки износа на образцах определяли при визуальном наблюдении в оптическом микроскопе Axiovert 25 (Zeiss, Германия). Нормальная нагрузка – 10 Н, пробег 55 м (2173 цикла). Линейная скорость – 20 см/сек. Радиус бороздки износа 2 мм. Профиль сечения кольца износа на образцах определяли на оптическом профилометре WYKO NT1100 (VEECO, США).

Изучение адгезионного и/или когезионного разрушения системы покрытие-подложка проводили на приборе Revetest (CSM Instruments, Швейцария), алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм.

При исследовании жаростойкости покрытий при температурах 600 - 800 °С использовали весовой метод.

При исследовании термической стабильности состава структуры покрытий их отжиг осуществляли в высокотемпературной трубчатой вакуумной (10⁻⁶ мм.рт.ст.) печи RHTC 80-710/15 (B180) (Nabertherm, Германия).

Определение макронапряжений осуществлялось 2 способами: методом $\sin^2\psi$ и через определение радиуса кривизны образца подложки с покрытием методом Стони.

Исследование электрохимического поведения покрытий проводили в кислотной и щелочной средах с использованием электронного импульсного потенциостата IPC-Pro

MF и двухкамерной электрохимической ячейкой. в качестве коррозионно-активной среды использовали растворы следующих составов: I – 100 см^3 ($20 \text{ гр. FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\% \text{ HNO}_3$) + $19 \text{ г/см}^3 \text{ HCl}$; II – 3%-ый раствор NaOH ($\text{pH} = 2,5 - 10$). Для изучения послойного элементного состава по толщине покрытий после электрохимических исследований использовался метод высокочастотной эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (ВОЭСТР), спектрометр серии Profiler-2 (HORIBA Scientific, Япония).

Циклические ударно-динамические стойкостные исследования покрытий проводились на импакт-тестере CemeCon (AG, Германия). Число циклов нагружения 10^4 , $5 \cdot 10^4$, 10^5 , $5 \cdot 10^5$ с частотой 50 Гц.

Исследование эрозионной стойкости изучаемых покрытий производили на установке гидроабразивного изнашивания разработанной в Институте Машиноведения им. А.А. Благоднарова РАН (ИМАШ РАН). Тип абразива – корунд (Al_2O_3), размер абразива – 50 мкм, расход – 1,2 - 1,35 кг/ч, частота вращения – 20 об/сек, время – 3 часа.

Испытания на стойкость твердосплавных режущих пластин с осажденными покрытиями проводилось методом продольного точения с постоянной скоростью резания, с затуплением пластины до принятой величины износа, без применения охлаждающей жидкости. Скорость резания 350 м/мин при подаче $S_0 = 0,1 \text{ мм/об.}$, глубина резания $t = 0,5 \text{ мм}$. Испытания при точении проводились на сталях 09Г2С и 35ХГСА. За критерий затупления был принят износ по задней поверхности $h_z = 1 \text{ мм}$.

Исследования в условиях прерывистого резания при фрезеровании осуществлялись на модернизированном горизонтально-расточном станке с бесступенчатым регулированием числа оборотов шпинделя. Скорость резания 140 м/мин при подаче $S_0 = 0,1 \text{ мм/об.}$, глубина резания $t = 1 \text{ мм}$. Испытания проходили при фрезеровании стали ЭП302Ш, Сталь 50 и 40Х. За критерий затупления был принят износ по задней поверхности $h_z = 1 \text{ мм}$.

В третьей главе представлены результаты исследований морфологии, характеристик структуры, элементного и фазового состава, макронапряженного состояния керамико-металлических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni.

Морфология сформированных покрытий с содержанием меди до 10 ат % (рисунок 1 а) и никеля до 12 ат.% (рисунок 1 б) характеризуется ячеистой структурой поверхности с шероховатостью (R_a) порядка 0,1 мкм. Зеренная структура покрытий равноосная, поры, трещины и другие несплошности отсутствуют.

В покрытиях с содержанием меди и никеля выше 10 и 12 ат. % (рисунок 1 в, г) соответственно, появляется пористость, которая растёт с возрастанием количества металлических компонентов в композите, что может быть связано с плохой смачиваемостью этими металлами нитрида титана и формированием островковых плёнок металлической фазы на образующихся кристаллитах нитрида титана с их последующим слиянием и уменьшением площади их контакта с зёрнами (Ti,Al)N и схлопыванием образующихся пор. Другой причиной появления пористости могут быть процессы образования интерметаллидов $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Cu}_x$ и $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Ti}_x$ в условиях повышенных концентраций Me-компонентов, что подтверждается

данными ОЖЕ-спектроскопии. При образовании этих фаз происходит замещение атомов азота в соединении TiN медью и никелем с образованием купротитана и никелида титана, что приводит к избытку азота на поверхности растущего покрытия. Адсорбированный азот не успевает полностью выделиться в атмосферу и остаётся в материале покрытия, формируя макропористость.

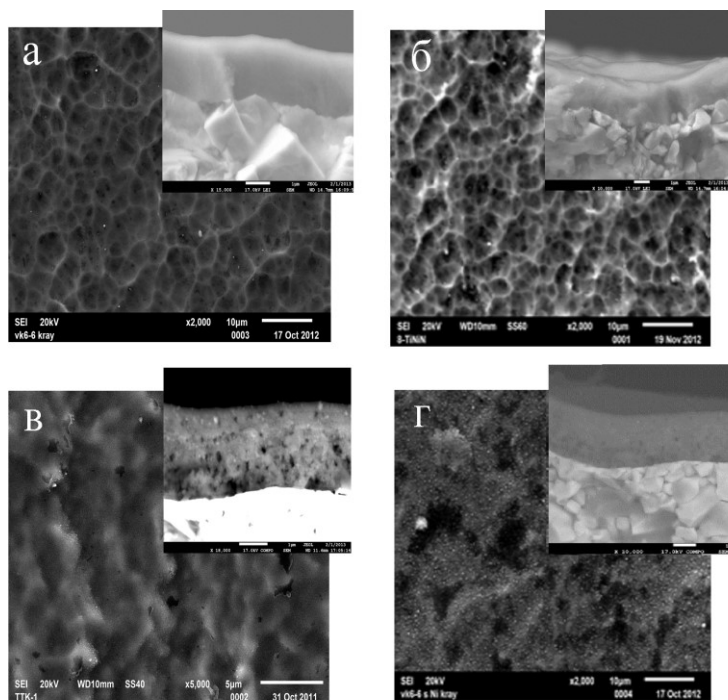


Рисунок 1 – Характерный фронтальные и торцевые изображения поверхности и изломов покрытий (Ti,Al)N-Cu с содержанием меди: а) до 10 ат. %, в) более 10 ат. % и покрытий (Ti,Al)N-Ni с содержанием никеля: б) до 12 ат.%, г) 12 ат.%

По темнопольным и светлопольным изображениям структуры покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni полученным методом ПЭМ, проведена оценка среднего размера кристаллитов нитридной фазы. Она изменяется от 100 до 20 нм с увеличением содержания Cu до 20 ат.% и Ni до 25 ат.%, что свидетельствует о блокирующем влиянии металлической фазы на процесс роста зерен нитридной фазы (рисунок 2).

С возрастанием концентрации Cu более 7 и Ni более 3,5 ат. % не происходит заметного измельчения керамической фазы (рисунок 3), что говорит о полном блокировании растущих зерен TiN.

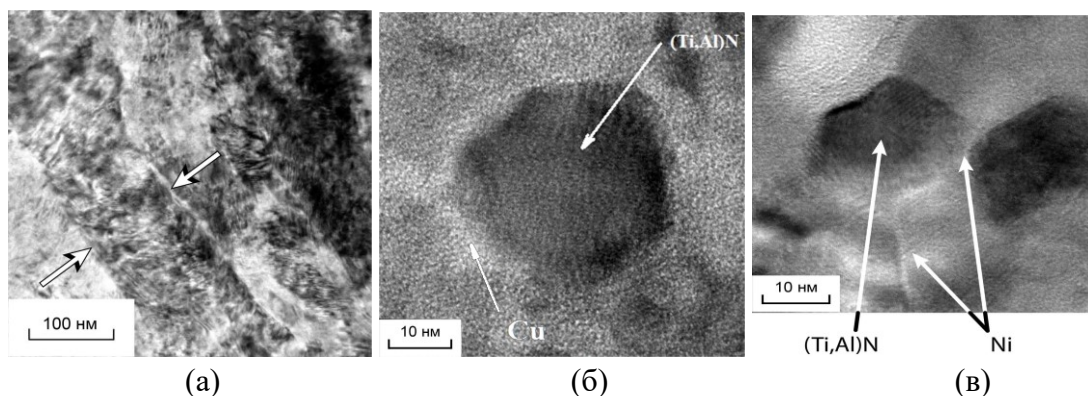


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения структуры покрытий а) (Ti,Al)N, б) (Ti,Al)N-7 ат.% Cu, в) (Ti,Al)N-2,8 ат.% Ni

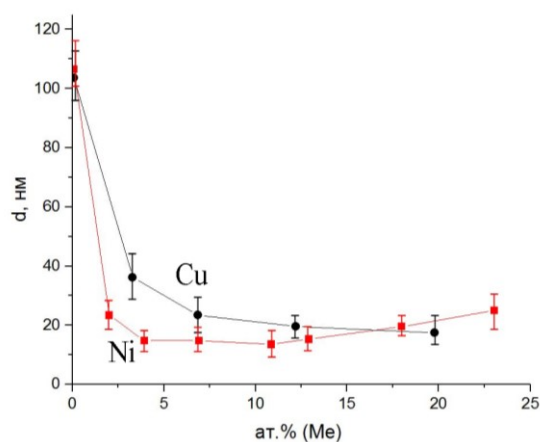


Рисунок 3 – Зависимость размера кристаллитов TiN в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni от содержания Me-компонентов в них

Представленные на рисунке 4 функции распределения кристаллитов нитридной фазы по размерам имеют вид, характерный для нормального распределения частиц.

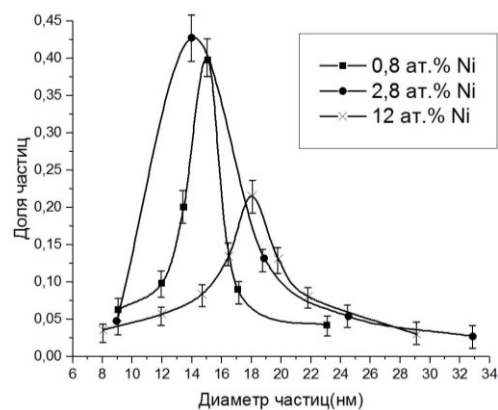


Рисунок 4 – Распределение размеров зёрен TiN для покрытий (Ti,Al)N-Ni с различным содержанием никеля

По виду функции распределения частиц по размерам можно предположить, что формирование нанозерен определяется процессами зародышеобразования при отсутствии явлений коагуляции и коалесценции. Это подтверждает высказанное выше суждение о том, что введение Ме-компоненты подавляет рост зёрен нитридной фазы, переводя процесс роста покрытия в режим, определяемый явлениями зародышеобразования.

Размеры ОКР(D) нитридной фазы в покрытии системы (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni имеют значения порядка 15-20 нм и 12-25 нм соответственно и мало зависят от содержания Cu и Ni в покрытиях. Эти величины того же порядка, что и значения размеров соответствующих кристаллитов.

Значения микродеформаций (ϵ) покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni уменьшались с 1,08 и 1,3 %, характерных для покрытий сравнения (Ti,Al)N, до 0,3 и 0,22% соответственно.

Рентгеновские дифрактограммы (рисунок 5) свидетельствуют о наличии в покрытиях (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni с содержанием меди ~ до 10 и никеля и ~ до 12 ат.% только нитрида титана (111), (200), (220) и (222). Это говорит об рентгеноаморфности металлических фаз. При возрастании содержания меди и никеля в покрытиях на дифрактограммах (рис 5), появляются линии дифракций металлосодержащих фаз.

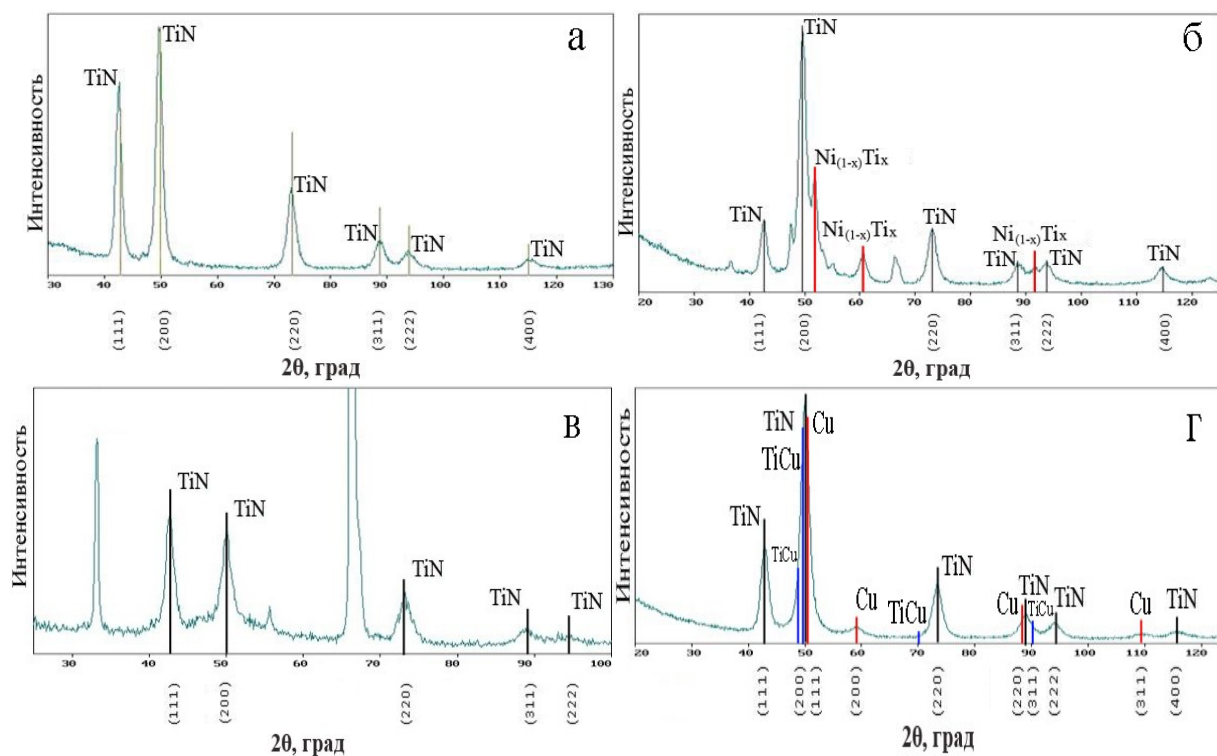


Рисунок 5 – Характерные рентгеновские дифрактограммы для покрытий (Ti,Al)N-Ni с концентрацией никеля а) до 13 ат.%, б) более 13 ат.% и для покрытий (Ti,Al)N-Cu с концентрацией меди в) до 10 ат.%, г) более 10 ат.%

Анализ фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cu2p и Ni2p (рисунок 6) покрытий с содержанием Cu до 10 ат.% и Ni до 13 ат.% показал, что максимумы пика Cu2p_{3/2} и Ni2p_{3/2} соответствуют 933 и 853 эВ, что говорит о нахождении меди и никеля в металлических состояниях.

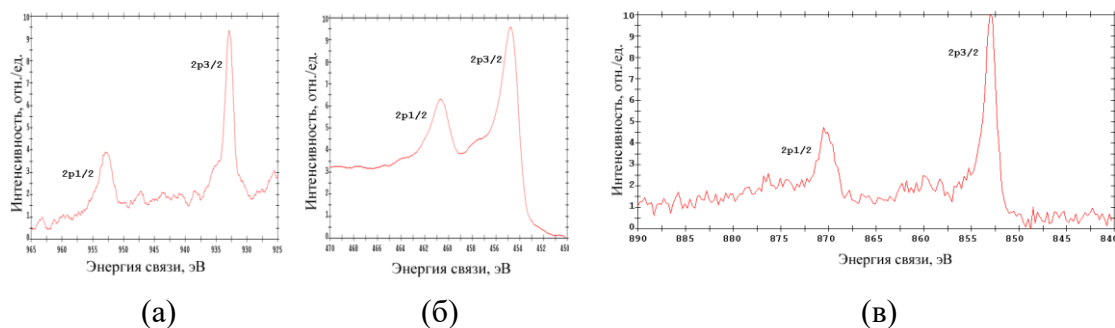


Рисунок 6 – Фотоэлектронные спектры высокого разрешения электронов Cu2p (а), Ti2p (б) и Ni2p (в)

Исследование макронапряжённого состояния покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni по сравнению с покрытием (Ti,Al)N (табл. 1) свидетельствует об уменьшении их абсолютных значений более чем в 20 раз, что определяется сохранением меди и никеля в составе покрытий в металлическом состоянии и диссипации полей напряжений в пластичной металлической фазе, а так же вследствие поглощения упругой энергии разветвленными и характеризующимися большой площадью межфазными ((Ti,Al)N/Ni/Cu) и межкристаллитными ((Ni)/Ni(Cu/Cu)) границами образующимися при нанесении покрытий.

Таблица 1 – Состав и свойства исследуемых покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni и образца сравнения – (Ti,Al)N

Исследуемые образцы покрытий	Элементный состав, ат. %					H, ГПа	E, ГПа	$\sigma(1)$, ГПа	$\sigma(2)$, ГПа
	Ti	Al	Cu	Ni	N				
(Ti,Al)N-Cu	51,2	2,1	3,1	-	43,6	43,0±3	649±31	+0,19	+0,32
(Ti,Al)N-Ni	48,2	1,9	-	8,0	41,9	51,5±5	680±25	+0,17	+0,25
(Ti,Al)N	52,8	2,0	-	-	45,2	29,1±1	561±16	-4,30	-4,70

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

В четвертой главе представлены результаты исследований свойств керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni и их взаимосвязь с характеристиками структуры и составом.

Установлено, что с увеличением концентрации Ме-компонентов в покрытиях их твердость изменяется согласно зависимостям, приведенным на рисунке 7. Их характер коррелируется с видом зависимостей изменения размера кристаллитов керамической фа-

зы. Максимальные значения твердости находятся в интервале концентрации Cu от 1,5 до 7 ат.% и Ni от 1 до 12 ат.%. Ее уменьшение обусловлено влиянием на значения твердости увеличивающегося содержания пластичной металлической фазы и появлением пористости.

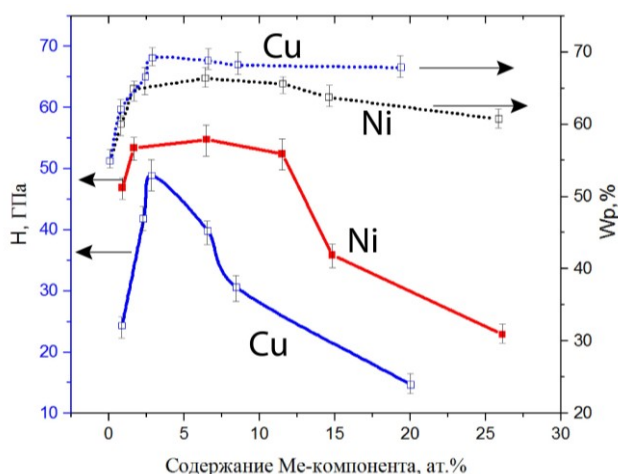


Рисунок 7 – Зависимость твердости и относительной работы пластической деформации покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni от содержания меди и никеля

С учётом малого значения макронапряжений реализующихся в керамикометаллических покрытиях следует считать сверхтвёрдость исследуемых покрытий результатом в первую очередь измельчения их зёрненной структуры и переходом к нанокристаллическому строению.

Поскольку разрушение упрочняющих покрытий на твёрдосплавном инструменте в зоне резания может быть связано как с упругой, так и с пластической деформацией, определённая оценка по сопротивлению разрушению исследуемых керамикометаллических покрытий может быть сделана на основе параметров: $H \cdot E^{-1}$, используемого для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения, и $H^3 \cdot E^{-2}$, характеризующего сопротивление материала пластической деформации. Их значения для покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni составляют ~0,1 и ~0,5 ГПа, против 0,08 и 0,14 ГПа для покрытия (Ti,Al)N.

Полученные значения W_p в пределах 65-70% для керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni свидетельствуют, что данные покрытия наряду с высокой твёрдостью сохраняют и вязкость. Помимо влияния на вязкость исследуемых покрытий пластичной металлической фазы, на ее сохранение при высоких значениях твёрдости может влиять переход от столбчатой структуры, характерной для керамических *arc*-PVD покрытий, к равноосному нанозёрненному строению. Реализация такой структуры способствует подавлению процессов генерации и роста зародышевых трещин.

Установлено, что модифицирование Ме-компонентом нитридного покрытия, уменьшает коэффициент трения (рисунок 8 а).

Уменьшение коэффициента трения наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu по сравнению с твердым сплавом и с покрытием (Ti,Al)N основано на при-

сутствии в покрытиях пластичных меди и никеля, оказывающих смазывающее действие во время трения.

Анализ изображений области износа покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu показал, что продукты изнашивания распределены по дну канавки, образуя самосмазывающийся слой, который защищает от износа контртело. Это подтверждается вычисленными величинами износа контртела, которые составляют: $15,1 \cdot 10^{-6}$; $49,5 \cdot 10^{-6}$; $39,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно для образцов керамикометаллического покрытия, однофазного покрытия (Ti,Al)N и твёрдого сплава.

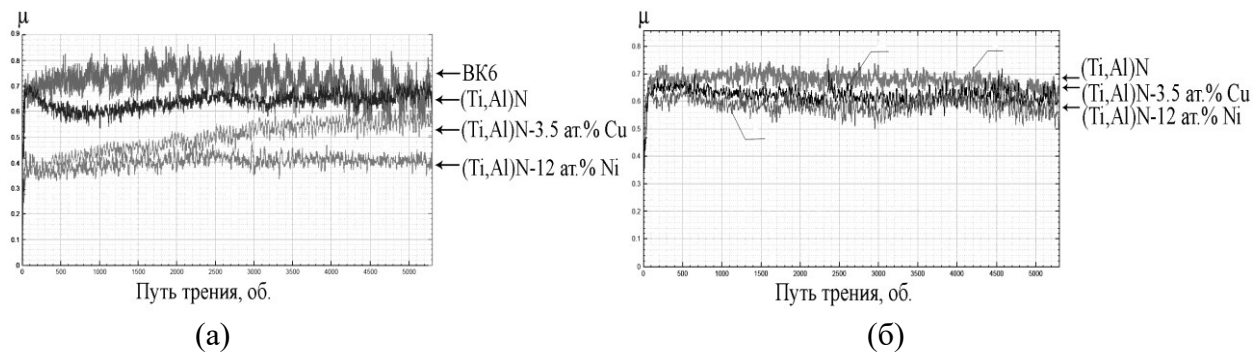


Рисунок 8 - Зависимость коэффициента трения от пути трения для образцов без покрытия и с покрытиями (Ti,Al)N, (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni при 20°C (а) и 500°C (б)

Снижение коэффициента трения у покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu по сравнению с покрытием (Ti,Al)N проявляется при трибологических испытаниях, проведённых при 20 °С, и невелируется в условиях трения при 500 °С (рисунок 8 б).

При данной температуре коэффициенты трения трех покрытий практически совпадают и соответствуют значениям 0,6-0,7, что связано, с определяющим влиянием на трение основного компонента, образующегося при окислении в зоне контакта трущихся поверхностей как для керамикометаллических покрытий, так и покрытий (Ti,Al)N – TiO₂. Об этом свидетельствуют данные РФЭС продуктов износа в дорожках трения, из которых следует, что энергия связи фотоэлектронов титана 2p_{3/2} соответствует значению порядка 458,8 эВ, что отвечает TiO₂ во всех этих случаях.

При этом, как следует из профилограммам дорожек износа, изнашивания наноструктурированных покрытий (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu в ходе испытаний по трению в условиях температур 500 °С практически не происходит. Глубины дорожек сопоставимы с размером шероховатости поверхности исходных образцов.

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

Важной характеристикой, оказывающей большое влияние на стойкость системы «покрытие-подложка» при ударных нагрузках, является их адгезионная/когезионная проч-

ность, определяемая методом измерительного царапания. На рисунке 9 (а, б) приведены характерные для полученных покрытий (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni результаты измерения силы трения (FF), коэффициента трения (μ), акустической эмиссии (АЕ). Смена прерывистого контакта при скольжении индентора по поверхности обоих образцов покрытий на непрерывный происходит соответственно при L_{c1} порядка 11-12 Н и 23-24Н, что приводит к резкому повышению уровня АЕ и сопровождается образованием первых трещин и началом отделения от краёв царапины микроскопических частей покрытия.

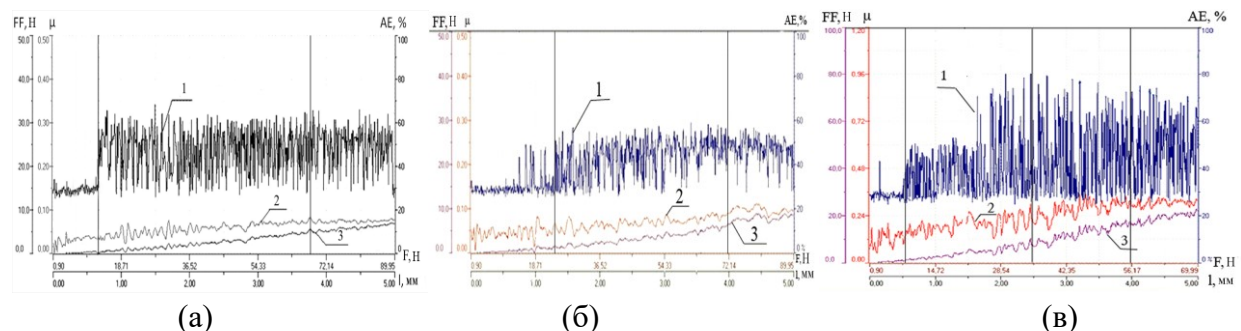


Рисунок 9 – Результаты измерительного царапания покрытия а) (Ti,Al)N-3,5%(ат.)Cu, б) (Ti,Al)N- 12 % (ат.) Ni, в) (Ti,Al)N: параметрические зависимости зависимостей АЕ(1), μ (2), FF (3) от приложенной нагрузки (F) на индентор и длины царапины (l)

Полученные оптические изображения области разрушения подтверждают, что отделения крупных фрагментов и отслоения покрытия не происходит. Это связано с отсутствием проникновения возникающих трещин до подложки. Полного истирания покрытия не наблюдается вплоть до достижения величины нагрузки около 90 Н. Это объясняется наноразмерной структурой исследуемых покрытий, способствующей сдерживанию роста трещин разветвленной сетью границ зерен. Этому же способствует релаксация напряжений в вершинах трещин через механизмы их диссипации в пластичной фазе и разрушения перемычек (стяжек) вязкой металлической фазы в мостовой структуре образующегося керамикометаллического композита.

Характер разрушения покрытия (Ti,Al)N существенно отличается от описанных выше. Оно сопровождалось появлением трещин при нагрузках $\approx 7-8$ Н с последующим отделением от покрытия крупных фрагментов, вскрытием подложки при $L_{C2} \approx 35$ Н и полным его истиранием при $L_{C3} \approx 56$ Н (рисунок 9 в).

Такое различие результатов по стойкости к трещинообразованию и разрушению при царапании керамикометаллических покрытий и покрытия (Ti,Al)N коррелирует с данными по величинам параметров Н/Е и H^3/E^2 , характерных для них.

Высокой адгезионной прочности покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni, способствует так же наличие переходной зоны между покрытием и подложкой, определяемой градиентом концентраций элементов покрытия в подложку и из подложки в покрытие (рисунок 10), а так же отсутствием заметных макронапряжений.

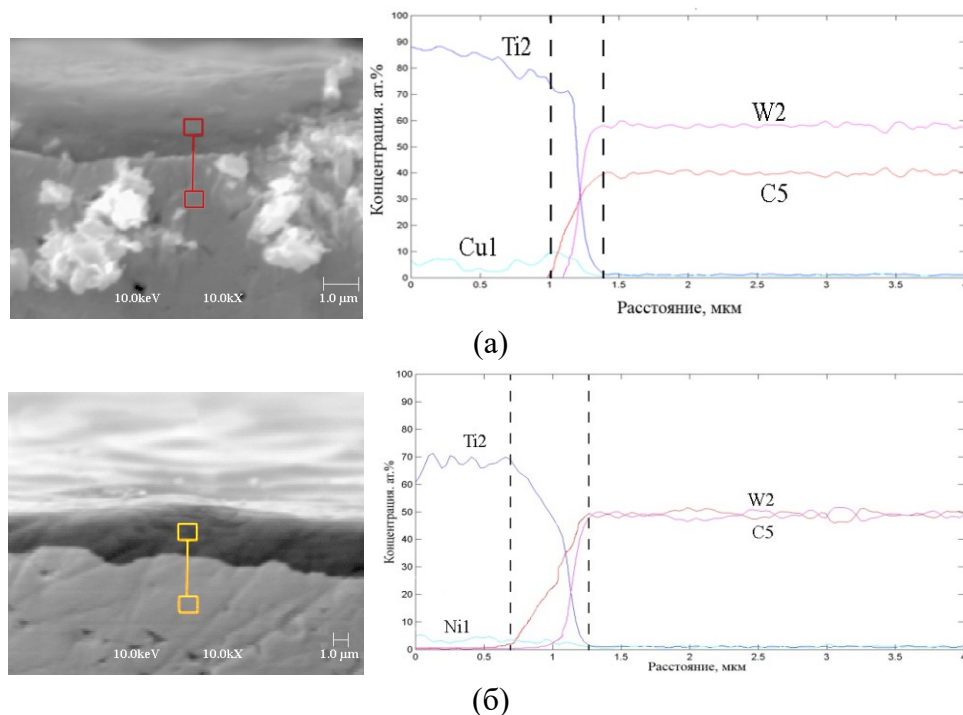


Рисунок 10 – Распределение элементов по толщине покрытия (Ti,Al)N- 7 ат. %Cu (а) и (Ti,Al)N-8 ат. %Ni (б) и подложки ВК6 полученное методом ОЖЕ спектроскопии

Для оценки возможности использования покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni в условиях ударных нагрузок, характерных для работы режущего инструмента при прерывистом резании, были проведены исследования их поведения в условиях многоциклового ударного воздействия. Морфологические изменения данных покрытий по сравнению с покрытиями (Ti,Al)N, приведены на рисунке 11. Для покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni они однотипны. На поверхности образца покрытия (Ti,Al)N после 10^4 циклов нагружений наблюдается множественное очаговое хрупкое разрушение (рисунок 11 а), которое для керамикометаллических покрытий начинает проявляться только после $5 \cdot 10^5$ циклов нагружения (рисунок 11 б, в).

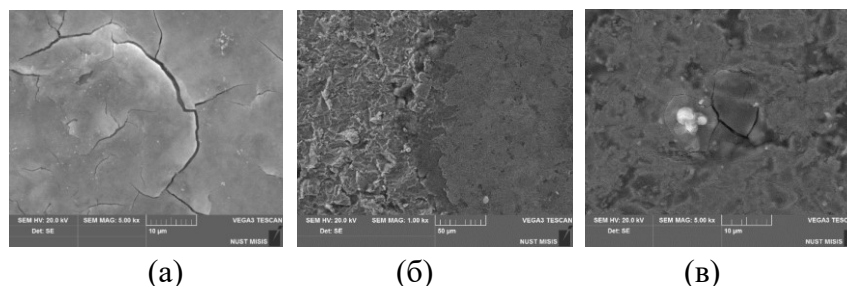


Рисунок 11 – Пятна разрушения покрытий а) (Ti,Al)N после 10^4 , б) (Ti,Al)N-Cu после 10^5 и в) $7 \cdot 10^5$ циклов нагружений

Исследование термической устойчивости покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni при температурах 600 - 800 °С показали, что их состав остаётся неизменным и соответствует исходному. При нагреве выше 700°С в нитридной фазе покрытий происходит значительное уменьшение микродеформаций (табл. 2), что говорит об уменьшении концентрационных неоднородностей и дефектности её решетки.

Таблица 2 – Изменение параметров субструктуры покрытий (Ti,Al)N-3 %(ат.)Cu и (Ti,Al)N-(8-10) %(ат.)Ni при высокотемпературном отжиге

$t_{отж}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{м} \cdot 10^{-10}$	ОКР, нм	$\epsilon, \%$
(Ti,Al)N-Cu			
Исходное покрытие	$4,2358 \pm 0,0007$	$14,5 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,01$
600	$4,2354 \pm 0,0005$	$14,9 \pm 0,4$	$0,70 \pm 0,01$
700	$4,2359 \pm 0,0030$	$15,1 \pm 0,6$	$0,66 \pm 0,4$
800	$4,2420 \pm 0,0005$	$21,5 \pm 0,6$	$0,48 \pm 0,01$
(Ti,Al)N-Ni			
Исходное покрытие	$4,2388 \pm 0,0007$	$11,5 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,01$
600	$4,2392 \pm 0,0005$	$11,9 \pm 0,4$	$0,17 \pm 0,01$
700	$4,2380 \pm 0,0003$	$12,1 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,04$
800	$4,2420 \pm 0,0005$	$19,5 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,01$

При температурах отжига исследованных покрытий 800 °С наблюдается некоторое увеличение размера зёрен нитридной фазы, что свидетельствует об активации процессов, приводящих к их росту. Отсутствие заметных изменений в структуре и составе покрытий при температурах отжига 600, 700 °С является причиной сохранения ими высоких значений твёрдости, изменяющихся в пределах погрешности измерения (49 - 53 ГПа). После отжига при 800 °С значение твердости покрытия уменьшается до 30 – 33 ГПа.

Результаты исследования жаростойкости исследуемых покрытий, представлены на рисунке 12.

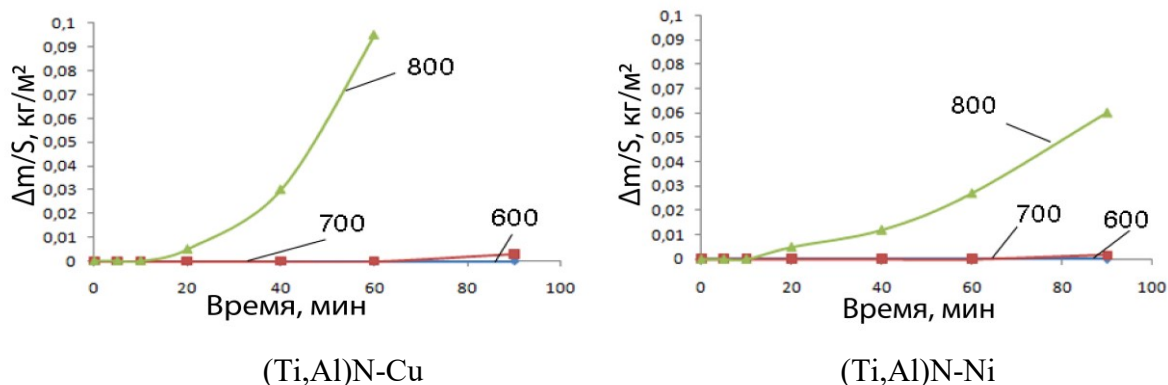


Рисунок 12 – Зависимость изменения массы образцов с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni при нагреве на воздухе в диапазоне температур 600 – 800 °С

В ходе окислительного отжига образцов покрытий по данным рентгенофазового анализа происходит окисление, как сложного нитрида титана, так меди и никеля, содержащихся в покрытии, с образованием оксидов TiO , TiO_2 , Cu_2O , CuO , и NiO . На дифрактограммах окисленных образцов выявлено так же наличие слабых пиков рентгеновской дифракции соответствующих фазам типа шпинели $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$, Cu_3TiO_4 и NiTiO_3 . Их содержание мало, относительно оксидных фаз меди и титана.

После окисления при температурах вплоть до 800 °С включительно в покрытии $(\text{Ti,Al})\text{N-Ni}$ присутствует азот (табл. 2 (б)), что свидетельствует о неполном окислении фазы $(\text{Ti,Al})\text{N}$. Покрытие же $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu}$ при этой температуре окисляется полностью, таблица 3 (а).

Таблица 3 – Химический состав покрытия $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu}$ (а) и $(\text{Ti,Al})\text{N-Ni}$ (б) после окислительного отжига при соответствующих температурах

Температура окисления, °С	Химический состав образца (а), %				
	N	O	Al	Ti	Cu
600	27.4	35.1	2.1	34.1	1.4
700	4.3	61.5	1.6	31.6	1.1
800	0.0	65.6	1.7	30.8	1.8
Температура окисления, °С	Химический состав образца (б), %				
	N	O	Al	Ti	Ni
600	39,2	4,2	0,6	47,2	8,8
700	35,0	9,4	0,4	46,6	8,6
800	25,2	27,9	0,4	37,7	8,8

С помощью ВОЭСТР были получены профили распределения элементов по толщине покрытий. Размер полностью окисленного слоя в покрытии $(\text{Ti,Al})\text{N-Ni}$ составила 0,2; 0,8; 1,7 мкм для 600, 700 и 800 °С, а в покрытии $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu}$ 0,5 и 1,4 мкм для 600 и 700 °С.

Результаты исследования электрохимического поведения наноструктурных керамикометаллических покрытий $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu}$ и $(\text{Ti,Al})\text{N-Ni}$, проведенного с целью определения их стойкости в кислотных (I) и щелочных (II) средах путем построения потенциодинамических кривых, снятых в соответствующих растворах, представлены на рисунке 13.

Присутствие атомов меди, как и никеля в составе керамикометаллических покрытий, способствующих наноструктурированию, приводит к некоторому ухудшению их пассивационных характеристик как в кислотной, так и в щелочной средах. Вместе с тем, исследуемые покрытия характеризуются достаточно высокой склонностью к самопассивации, низкими значениями плотностей токов пассивного состояния и высокой устойчивостью к питтинговой коррозии, которая не реализуется по причине быстрого перехода процесса от стадии зарождения питтинга в стадию его репассивации.

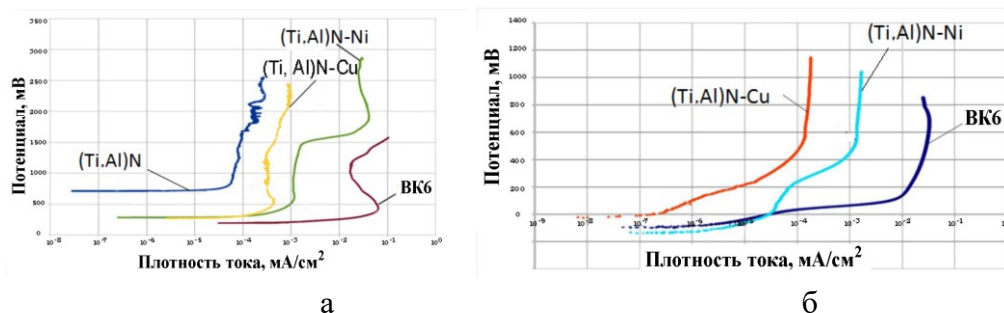


Рисунок 13 – Потенциал динамические кривые в кислотной среде (а) раствора I и щелочной (б) раствора II

В противоположность этому базовые сплавы BK6, BK6HCT и TT10K8Б с трудом пассивируются только при анодной поляризации, а находясь в стационарном состоянии, он будет подвергаться электрохимической коррозии по механизму активного растворения. Полученные результаты дают основание считать, что покрытие (Ti,Al)N-Cu 3 ат.% так же, как и (Ti,Al)N-Ni 8 ат.% повышают коррозионную стойкость твердосплавного режущего инструмента.

Проведены сравнительные испытания твердосплавных пластин без покрытий и с покрытиями при токарной обработке сталей 09Г2С, 35ХГСА и фрезеровании сталей ЭП302Ш, Сталь 50 и 40Х (рисунок 14).

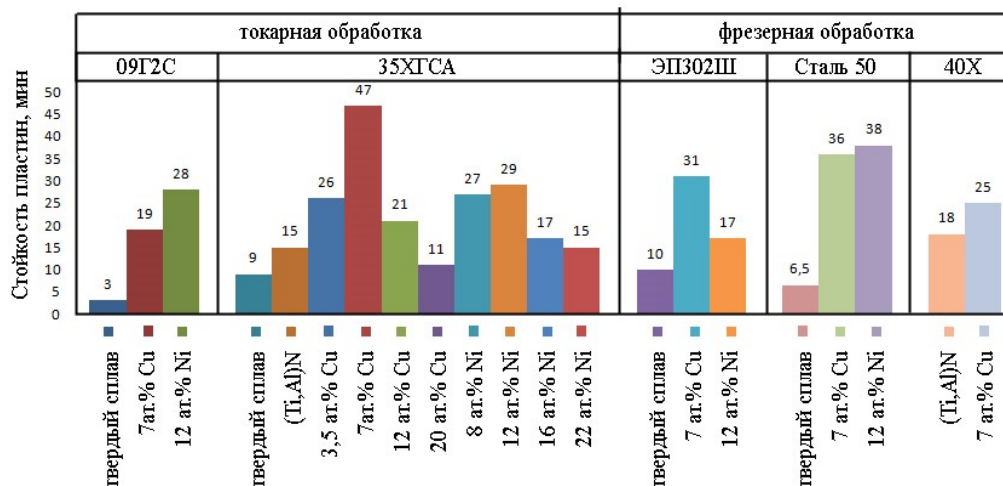


Рисунок 14 – Гистограммы сравнительных испытаний на стойкость твердосплавных инструментальных пластин без покрытия, с покрытием (Ti,Al)N и с разработанными покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni

В ходе фрезерования стали ЭП302Ш с плавным выходом режущих кромок инструмента из обрабатываемого материала при использовании пластин BK6HCT с покрытием (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu стойкость инструмента повышается в 1,7 и 3 раза соответственно.

Фрезерование стали 40Х показало увеличение стойкости твердосплавных концевых фрез с покрытием (Ti,Al)N-Cu на 40% по сравнению с фрезами с покрытием (Ti,Al)N.

При фрезеровании стали 50 стойкость твердосплавного режущего инструмента с покрытиями (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni повышается в 5,5 и 6 раз соответственно, причиной выхода из строя пластин с покрытием являлся равномерный износ по задней грани. Сколов, выкрашиваний режущей кромки или отслоения покрытия от основы не происходило.

При точении стали 09Г2С с использованием пластин ВК6НСТ с покрытием (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu стойкость инструмента повышается в 9,8 и 7 раз соответственно, а силы резания F_z (осевая сила), F_x (усилие подачи), F_y (касательная сила) снижаются на 20-25% (рисунок 15). Аналогичные испытания на более труднообрабатываемой стали 35ХГСА показали, что режущий инструмент с нанесенными покрытиями (Ti,Al)N-Ni и (Ti,Al)N-Cu повышает стойкость в 2,8 и 3,8 раза соответственно.

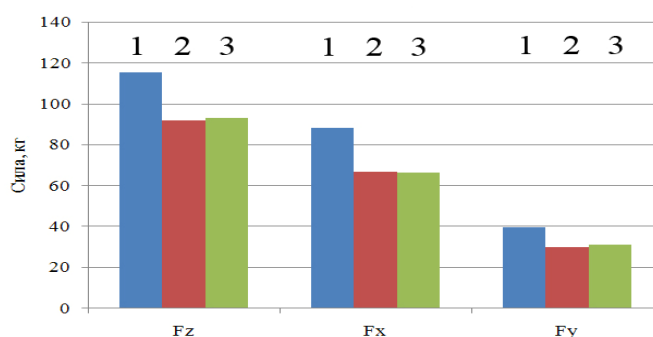


Рисунок 15 – Влияние покрытий на силы резания при точении стали 09Г2С (1 - ВК6НСТ без покрытия, 2 – ВК6НСТ с покрытием (Ti,Al)N-Cu, 3 – ВК6НСТ с покрытием (Ti,Al)N-Ni)

Все выше упомянутые результаты позволяют говорить о возможности использования исследуемых керамикометаллических наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni в расширенной области технологического применения на операциях как непрерывного, так и прерывистого резания.

Выводы

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

стости в структуре осаждаемых слоёв, с одновременным появлением в составе покрытий интерметаллидов TiNi и TiCu.

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

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

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

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

6. Изучение макронапряжённого состояния керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Cu, (Ti,Al)N-Ni методами рентгеноструктурного анализа и по радиусу кривизны образца композита «покрытие-основа» (метод Стони) показало, что присутствие пластичной металлической фазы способствует значительному снижению макронапряжений в данных структурах по сравнению с керамическим покрытием (Ti,Al)N. Их абсолютные значения уменьшаются с 4,70 - 4,30 до 0,17 - 0,32 ГПа. При этом покрытия (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni имеют высокие значения твёрдости порядка 43 и 51 ГПа против 29 ГПа в покрытии (Ti,Al)N соответственно. Механизм релаксации макронапряжений может быть связан с диссипацией полей напряжения в пластичной фазе, а также вследствие поглощения

упругой энергии разветвленными, характеризующимися большой площадью, межзеренными и межкристаллитными границами, реализующимися в наноструктурных керамикометаллических покрытиях. Полученные результаты дают основание утверждать, что определяющим фактором высокой твердости керамикометаллических покрытий является их нанозернистая структура, а не сжимающие макронапряжения.

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

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

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

Список основных трудов опубликованных по теме диссертации.

1. **D.S. Belov**, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride // Surface & Coatings Technology, 260 (2014) 186-197. (WoS, Scopus, BAK)
2. **D.S. Belov**, I.V. Blinkov, V.S. Sergevnin, N.I. Smirnov, A.O. Volkhonskii, A.V. Bondarev, T.A. Lobova Abrasive, hydroabrasive, and erosion wear behaviour of nanostructured (Ti,Al)N-Cu and (Ti,Al)N-Ni coatings. Surface & Coatings Technology, 338 (2018) 1-13. (WoS, Scopus, BAK)
3. **D.S. Belov**, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.V. Kuznetsov, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, Yu.A. Pustov, V.S. Sergevnin Thermal stability and chemical resistance of (Ti,Al)N-Cu and (Ti,Al)N-Ni metal-ceramic nanostructured coatings // Applied Surface Science, 388 (2016) 2-12. (WoS, Scopus, BAK)
4. И.В. Блинков, А.О. Волхонский, **Д.С. Белов**, В.И. Блинков, Е.А. Скрылёва, Н.В.

- Швындина Наноструктурирование и модифицирование свойств вакуумно-дуговых покрытий TiN введением в их состав никеля // Неорганические Материалы, 51, 2 (2015) 163-170. I.V. Blinkov, A.O. Volkhonsky, **D.S. Belov**, V.I. Blinkov, E.A. Skryleva, N.V. Shvyndina Nanostructuring and property modification of arc PVD TiN coatings by nickel. Inorganic Materials. 51, 2 (2015) 122-128. (WoS, Scopus, BAK)
5. И.В. Блинков, **Д.С. Белов**, А.О. Волхонский, В.И. Блинков, Р.Л. Шаталов Особенности структуры нанокристаллических Arc-PVD покрытий (Ti,Al)N, модифицированных никелем // Металлы, 3 (2015) 97-103. I.V. Blinkov, **D.S. Belov**, A.O. Volkhonskii, V.I. Blinkov, R.L. Shatalov Structure of nanocrystalline arc-PVD (Ti, Al)N coatings modified with nickel // Russian Metallurgy, 5 (2015) 421-427. (WoS, Scopus, BAK)
6. И.В. Блинков, **Д.С. Белов**, А.О. Волхонский, Ю.А. Пустов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Скрылёва Термическая стабильность, жаростойкость и сопротивление электрохимической коррозии наноструктурных покрытий (Ti, Al)N–Cu // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов, 51, 4 (2015) 402-410. I.V. Blinkov, **D.S. Belov**, A.O. Volkhonskii, Y.A. Pustov, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Skryleva Thermal stability, heat resistivity, and electrochemical corrosion resistance of (Ti,Al)N-Cu nanostructural coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 51, 4 (2015) 550-557. (WoS, Scopus, BAK)
7. И.В. Блинков, А.О. Волхонский, **Д.С. Белов**, Н.Ю. Табачкова, М.И. Воронова, В.А. Андреев, М.Н. Сорокин Структуро- и фазообразование при получении нанокomпозиционных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий TiN–Ni, их термическая стабильность // Известия вузов ПМиФП. Наноструктурные материалы и функциональные покрытия, 2 (2014) 43-50. I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, **D.S. Belov**, N.Yu. Tabachkova, M.I. Voronova, V.A. Andreev, M.N. Sorokin Structurization and phase formation in the course of preparing nanocomposite TiN–Ni ion-plasma vacuum–arc coatings and their thermal stability // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 56, 5 (2015) 586-592. (WoS, Scopus, BAK)
8. И.В. Блинков, А.О. Волхонский, **Д.С. Белов**, В.И. Блинков, Р.Л. Шаталов, В.А. Андреев Свойства наноструктурных керамико-металлических покрытий TiN–Ni, полученных ионно-плазменным вакуумно-дуговым методом // Известия вузов. Цветная металлургия. Порошковые материалы и покрытия, 4 (2014) 51-58. I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, **D.S. Belov**, V.I. Blinkov, R.L. Shatalov, V.A. Andreev Properties of nanostructured TiN–Ni ceramic-metal coatings obtained by ion-plasma vacuum-arc method // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 55, 5 (2014) 456-463. (WoS, Scopus, BAK)
9. И.В. Блинков, А.О. Волхонский, А.И. Лаптев, Т.А. Свиридова, Н.Ю. Табачкова, **Д.С. Белов**, Керамико-металлические (TiN–Cu) наноструктурные ионно-плазменные вакуумно-дуговые покрытия для режущего твердосплавного инструмента // Известия вузов. ПМиФП, 2 (2013) 54-59. I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, A.I. Laptev, T.A. Sviridova, N.Yu. Tabachkova, **D.S. Belov**, Ceramic-metallic (TiN–Cu) nanostructured ion-plasma vacuum-arc coatings for cutting hard-alloy tools // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 55, 5 (2014)

489-493. (WoS, Scopus, BAK)

10. А.В. Елютин, И.В. Блинков, А.О. Волхонский, **Д.С. Белов** Свойства нанокристаллических arc-PVD-покрытий TiN–Cu // Неорганические Материалы. 49, 11 (2013) 1193-1200. A.V. Elyutin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonsky, **D.S. Belov** Properties of nanocrystalline arc PVD TiN-Cu coatings // Inorganic Materials, 49, 11 (2013) 1106-1112. (WoS, Scopus, BAK)

11. И.В. Блинков, А.О. Волхонский, **Д.С. Белов**, В.С. Сергевнин, А.В. Черногор, Т.В. Киселева, А.В. Бондарев Высокотвердые наноструктурные керамико-металлические покрытия с низким уровнем макронапряжений // Письма в ЖТФ, 44, 4 (2018) 80-85. (BAK)

12. И.В. Блинков, **Д.С. Белов**, А.О. Волхонский, Ю.А. Пустов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, В.Н. Аникин, В.С. Сергевнин, И.Ю. Кучина Термическая стабильность, жаростойкость, электрохимическое поведение и адгезионная прочность с основой наноструктурных покрытий (Ti, Al)N–Ni // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов, 52, 1 (2016) 80-88. I.V. Blinkov, **D.S. Belov**, A.O. Volkhonskii, Yu.A. Pustov, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, V.N. Anikin, V.S. Sergevnin, I.Yu. Kuchina (Ti,Al)N–Ni nanostructured coatings: Thermal stability, heat resistance, electrochemical behavior, and adhesive strength with a substrate // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 52, 1 (2016) 81-88. (WoS, Scopus, BAK)

Патент на изобретение:

21. Способ получения ионно-плазменного вакуумно-дугового керамикометаллического покрытия TiN–Cu для твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения: пат. 2573845 С1 / Блинков И.В., **Белов Д.С.**, Волхонский А.О., Аникин В.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» – № 2014144847/02; заявл. 10.11.2014; опубл. 27.01.2016, Бюл. № 3. – 18 с. (BAK)

22. Патент на изобретение: Способ получения ионно-плазменного вакуумно-дугового керамикометаллического покрытия TiN–Ni для твердосплавного режущего инструмента расширенной области применения: пат. 2613837 С1 / Блинков И.В., **Белов Д.С.**, Волхонский А.О., Сергевнин В.С., Блинков В.И., Аникин В.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» – № 2015151832; заявл. 03.12.2015; опубл. 21.03.2017, Бюл. № 9. – 18 с. (BAK)