

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЧЕРНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ им. И.П. БАРДИНА»**

На правах рукописи

КОНОВАЛОВ ЕГОР ПАВЛОВИЧ

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ
НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИНСТРУМЕНТОВ ДЛЯ
ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СУХОГО РЕЗАНИЯ**

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Ковалев Анатолий Иванович

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Мировые тенденции в разработке защитных покрытий	13
1.2 Анализ методов повышения ресурса режущего инструмента.....	18
1.3 Многокомпонентные нитридные покрытия	23
1.4 Высокоэнтропийные покрытия	27
1.5 Состояние исследований в области разработок покрытий для экстремальных условий резания	30
Заключение по главе 1.....	32
Глава 2. Материалы и методы.....	34
2.1 Напыление нитридных покрытий методом PVD	34
2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	36
2.3 Микроскопия и спектроскопия Оже-электронов	37
2.4 Метод анализа электронной структуры тонких плёнок HREELS	38
2.5 Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов	41
2.6 Растровая электронная микроскопия.....	42
Глава 3. Компьютерное моделирование свойств теплопроводности покрытий	43
Заключение по главе 3.....	49
Глава 4. Проведение квантово-химических расчётов для определения роли отдельных элементов в образовании трибооксидов.....	50
4.1 Влияние добавок Si и Y на электронную структуру трибооксидов.....	51
4.2 Влияние тугоплавких элементов на примере Hf на окислительную способность нитридного покрытия.....	55
Заключение по главе 4.....	58
Глава 5. Измерение износа при высокоскоростном сухом резании	59
5.1 Характеристики износа многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N и однослойного (TiAlCrSiY)N покрытий	62
5.2 Характеристики износа покрытия (TiAlCrSiY)N/WN	66

Заключение по главе 5.....	69
Глава 6. Исследование морфологии износа поверхности резца после высокоскоростного сухого трения	71
6.1 Покрyтия на основе многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N и однослойного (TiAlCrSiY)N	73
6.2 Покрyтие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N.....	78
6.3 Покрyтие на основе многослойного (TiAlCrSiY)N/WN	80
Заключение по главе 6.....	84
Глава 7. Исследование химического и фазового составов и структуры образованных трибоплёнок.....	86
7.1 Исследование фазового состава и электронной структуры покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	86
7.2 Многослойное наноламинатное покрытие на основе сплава (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N.....	88
7.3 Многослойное покрытие с добавкой поливалентного металла (TiAlCrSiY)N/WN	91
7.4 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N	93
7.5 Изучение тонких плёнок методом масс-спектрометрии	95
7.5.1 Многослойное нитридное покрытие на базе (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N.....	95
7.5.2 Однослойное покрытие на основе нитрида с добавкой поливалентного металла (TiAlCrSiY)N.....	99
7.5.3 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N	102
Заключение по главе 7.....	110
Глава 8. Исследование атомной и электронной структуры поверхности износа спектроскопией потери энергии электронов.....	113
8.1 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного нитрида (AlCrZrTiTa)N	117

8.2 Многослойное покрытие с добавкой поливалентного металла (TiAlCrSiY)N/WN	118
Заключение по главе 8.....	119
Глава 9. Феноменологические представления самоорганизации (адаптации) наноструктурированных покрытий при резании	121
Заключение по главе 9.....	124
Заключение	125
Список использованной литературы.....	127

Введение

Актуальность темы исследования

Разработка новых защитных покрытий для режущего инструмента на основе сплавов многокомпонентных нитридов, обладающих износостойкими, антифрикционными и термобарьерными свойствами, является сложной материаловедческой задачей, требующей применения большого комплекса экспериментальных и теоретических методов. Решение этой проблемы лежит на стыке нескольких научных направлений: нанотрибология, фазовые превращения и структурообразование при их изучении на атомном и электронном уровнях; термодинамика неравновесных процессов, изучающая структурную самоорганизацию в крайне неравновесных условиях. До настоящего времени при решении задачи повышения износостойкости режущих инструментов господствовала тенденция создания твёрдых и особо твёрдых покрытий, которые пассивно сопротивляются износу, накапливая повреждения до момента разрушения.

В настоящей работе впервые разрабатываются новые принципы создания адаптирующихся покрытий, которые улучшают свои свойства при износе в условиях экстремальных механических и тепловых нагрузок, динамически генерируют на своей поверхности термобарьерные плёнки оксидов с низкими коэффициентами трения и радикально влияют на структурную трансформацию покрытия и его механические свойства. Такие покрытия представляют собой наноламинатный композит из многокомпонентных сплавов на основе неравновесных нитридов. Химический состав слоёв, их толщина и компоновка являются внешними факторами, которые обеспечивают самоорганизацию этой сложной системы вдали от равновесия при функционировании обратных связей и активизации множества физических и химических процессов структурной и фазовой трансформации покрытия.

Результаты исследований, представленные в диссертации, были получены при выполнении проекта по гранту РФФИ № 21-79-10044.

Степень разработанности темы исследования

Механическая обработка высокопрочных материалов представляет собой уникальный пример экстремальных внешних воздействий. Это объясняется сочетанием высоких температур порядка 1000 – 1300 °С и давлений порядка 2 – 5 ГПа [1], развивающихся при высокоскоростном сухом резании. Более того, эти трибологические условия являются крайне неравновесными [2], что требует разработки покрытий, которые активно взаимодействуют с окружением и при этом улучшают свои свойства.

Значительный вклад в изучение процессов резания, принципов создания функциональных покрытий для режущего инструмента (торможение тепловых потоков, фильтрация микро-капельной составляющей) и технологий формирования поверхностно-модифицирующих слоисто-многокомпонентных наносистем внесли научные группы под руководством Верещаки А.А. и Верещаки А.С. (МГТУ "Станкин"). Научные принципы создания износостойких защитных покрытий на режущем инструменте направлены на повышение их трещиностойкости и основаны на подборе композиций и архитектуры покрытий сверх высокой твердости. Они разрабатываются в научных коллективах Knotek, O, Stan Verpek, Верещаки А.А., Григорьева С.Н., Табакова В.П., Кабалдина Ю.Г., Внукова Ю.Н., Klocke F. Режущие инструменты с такими покрытиями имеют ограниченный ресурс работы в условиях применения СОЖ и невысоких скоростей резания.

Настоящая работа предполагает создание концепции для разработки составов и архитектуры покрытий, улучшающих свои функциональные свойства в процессе резания благодаря генерации на поверхности защитных пленок трибокерамик с низкими коэффициентами трения и теплопроводности. Область применения таких покрытий существенно шире. Они предназначены для высокоскоростного сухого резания труднообрабатываемых сталей и сплавов. Физические основы их создания радикально отличаются от научных подходов

создания вышеупомянутых покрытий, в которых реализуется лишь одна функция – высокая трещиностойкость в условиях пассивного сопротивления износу.

Базис концепции адаптирующихся покрытий, развиваемый в настоящей работе, основан на работах по трибологии Буше Н.А. (ВНИИЖТ) о формировании вторичных структур в процессе трения контактных поверхностей. Физические основы и принципы создания таких покрытий являются новыми. Они основаны на применении в нитридном сплаве поливалентных химических элементов, прогнозировании фазового и химического состава с применением квантово-химических расчётов композиций, активно формирующих пленки трибокерамик на поверхности покрытия.

Цель исследования

Комплексное изучение взаимосвязи химического и фазового состава с физическими и тепловыми свойствами защитных покрытий на инструментах под влиянием экстремальных воздействий в условиях сухого высокоскоростного резания.

Задачи исследования

1. Разработка концепции легирования и выбора состава нового класса многослойных наноламинатных покрытий из сплавов на основе неравновесных сложных нитридов с применением теоретических расчётов и компьютерного моделирования;

2. Изучение многофазной пространственной организации наноструктурных элементов в многослойных функциональных износостойких покрытиях с применением комплексных металлофизических исследований;

3. Создание прототипов адаптирующихся многослойных наноламинатных ионно-плазменных покрытий из сплавов на основе неравновесных сложных нитридов с поливалентными элементами $(\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02})\text{N}/(\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.1})\text{N}$, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02})\text{N}$, $(\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02})\text{N}/\text{WN}$ и высокоэнтропийного сплава на основе $(\text{AlCrZrTiTa})\text{N}$ и их испытание на износ;

4. Исследование фазовых и структурных превращений, тонких особенностей атомной и электронной структуры в многослойных покрытиях и трибоплёнках, физических параметров межатомного взаимодействия на границах раздела.

Научная новизна работы

1. Разработаны новые составы и структуры многослойных покрытий из сплавов на основе неравновесных сложных нитридов в виде однослойного $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}$; многослойных $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{N}$ и $(\text{TiAl}_{0.55}\text{CrSiY})\text{N}/\text{WN}$ покрытий, и покрытия из сплава на основе высокоэнтропийного нитрида $(\text{AlCrZrTiTa})\text{N}$, формирующих при эксплуатации на своей поверхности защитные трибоструктуры.

2. Впервые показано, что в условиях локализованных мегапластических деформаций наблюдается наблюдаются осцилляции квазиравновесных фазово-структурных состояний в ходе накопления дефектов кристаллического строения. Процесс формирования плёнок трибооксидов на поверхности покрытий при трении и износе в условиях воздушной среды и динамической кристаллизации и аморфизации на различных этапах износа можно представить как самоорганизацию в крайне неравновесных термодинамических условиях.

3. Определены уникальные физические свойства аморфно-нанокристаллических плёнок трибооксидов близких по составу к Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, такие как низкий коэффициент теплопроводности и малый коэффициент трения с аномальной сильной электронной поляризацией атомной структуры и присутствия отрицательного электростатического потенциала поверхности плёнок. Такие трибоплёнки радикально повышают эксплуатационные свойства режущего инструмента.

4. Показано, что легирование покрытий микродобавками Hf и Y не приводит к активному образованию вторичных трибоструктур по сравнению с хромом, данные элементы в основном участвуют в формировании межатомных связей с другими металлами.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате систематического комплексного исследования свойств однослойных и многослойных защитных покрытий на основе (TiAlCrSiY)N и (TiAlCrSi(Y;Ta)N)/(TiAlCr)N в различном диапазоне толщин общего слоя и количества нанослоев были получены следующие уникальные результаты, превосходящие текущий уровень исследований в мире:

1. Определены уникальные физические свойства аморфно-нанокристаллических плёнок трибооксидов, близких по составу к Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: низкий коэффициент теплопроводности и малый коэффициент трения с аномальной сильной электронной поляризацией атомной структуры и присутствия отрицательного электростатического потенциала поверхности пленок.

2. Проведены квантово-химические расчеты склонности к окислению этих покрытий с микродобавками Hf и Y показали, что данные элементы являются более инертными по сравнению с хромом и преимущественно участвуют в формировании межатомных связей с металлами Al, Ti, Cr, влияя на механические свойства нитридных покрытий.

3. На основе проведенных фундаментальных исследований созданы предпосылки разработки нового класса износостойких покрытий для высокоэффективного режущего инструмента, работающего в экстремальных условиях сухого высокоскоростного резания.

Методология и методы исследования

В основе работы находился анализ и сопоставление литературных данных, проведенных лабораторных теоретических и экспериментальных исследований, посвящённых влиянию химического состава и структурной композиции нитридных сплавов на физические и тепловые свойства износостойких покрытий и эксплуатационные характеристики режущего инструмента при сухом высокоскоростном резании различных теплостойких металлов и сплавов. В качестве материала для исследования были выбраны сплавы на основе комплексных нитридов. Поставленные в работе задачи решали с использованием современных стандартных и нестандартных методик исследования анализа

поверхности, компьютерного моделирования теплопроводности, а также математического анализа полученных результатов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. На поверхности износа покрытия из сплава на основе сложного нитрида при сухом высокоскоростном резании формируются тонкие защитные плёнки оксидов с аморфно-нанокристаллической структурой, близкие по составу к Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 (сапфир) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2(\text{SiO}_2)$ (муллит).

2. Механизмы формирования и фазово-структурной трансформации защитных трибоплёнок на поверхности покрытия носят динамический характер. Состав и концентрация защитных плёнок изменяется с течением времени во всём диапазоне процесса сухого высокоскоростного резания от стадии приработки до начала катастрофического износа.

3. Наноплёнки муллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2(\text{SiO}_2)$, образованные на этапе приработки, значительно снижают температуру в зоне резания по сравнению с плёнками оксидов хрома Cr_2O_3 и титана TiO_2 и выполняют термобарьерную функцию, защищая режущий инструмент от перегрева.

4. Тугоплавкие элементы Hf и Y не играют большой роли в формировании трибооксидов на поверхности покрытия во время резания. Эти химические элементы являются более инертными по сравнению с хромом и преимущественно участвуют в формировании межатомных связей с металлами Al, Ti, Cr, влияя на механические свойства нитридных покрытий.

Степень достоверности результатов работы

Обеспечивалась использованием различных дополняющих друг друга современных апробированных экспериментальных методов исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратуры; проведением многократных повторных измерений экспериментальных образцов, подтверждающих воспроизводимость результатов; согласием полученных экспериментальных результатов с известными из литературы данными, а также теоретическими расчетами.

Апробация результатов работы

Основные материалы диссертации были доложены автором работы на следующих конференциях: Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2022)» (Москва, 2022 г.); Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2023)» (Москва, 2023 г.); European Materials Research Society, Spring Meeting (Страсбург, 2023 г.); Международная научно-техническая конференция «Технологическое обеспечение машиностроительных производств» (Могилев, 2024 г.).

Отдельные части представленной работы были отмечены званием лауреата конкурса «Молодые учёные 2023» на Международной выставке МеталлЭкспо'23 (07-10 ноября 2023 г., Москва, ЦВК «Экспоцентр»).

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 21-79-10044.

Публикации

Результаты работы были опубликованы в 13 печатных работах, из которых 9 – в рецензируемых международных и российских научных изданиях, входящих в список ВАК, Web of Science и Scopus.

Соответствие диссертационной работы паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует пунктам 1, 2, 3 и 6 областей исследования, соответствующих паспорту специальности 2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов, списка использованных источников из 135 наименований, изложена на 139 страницах, содержит 4 таблицы и 56 рисунков.

Личный вклад автора

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, предложил составы покрытий с использованием Zr, Hf, осуществил обработку, анализ и интерпретацию полученных

экспериментальных данных, участвовал в обсуждении и написании публикаций, популяризации полученных результатов на международных и российских конференциях.

Благодарности

Автор благодарит коллег за неоценимую помощь в подготовке образцов и получении данных по износу: Г.С. Фукс-Рабинович, Dr. Raul Gago, Mr. Adolfo Mosquera.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Мировые тенденции в разработке защитных покрытий

В настоящей работе развивается новый класс «адаптирующихся износостойких и теплозащитных покрытий» для режущего инструмента для тяжело нагруженных условий резания. К таким условиям относится сухое высокоскоростное резание (без применения смазочно-охлаждающих жидкостей при скоростях более 600 м/мин). Покрытия обычно состоят из большого числа сверхтонких слоёв (не более 100 нм). Развитие новейших методов исследования тонких пленок и фазово-структурной трансформации поверхности в зоне трения и износа открывает перспективы разработки новых составов и архитектуры наноламинатных покрытий, которые активно сопротивляются износу. Однако механизмы износостойкости и адаптирующаяся функция последних в современных научных работах затрагивается слабо. Настоящая работа направлена на развитие фундаментальных основ самоорганизации, изучение влияния химического и фазового составов на физические и тепловые свойства покрытий и развитие принципов разработки на этой основе новых составов и структурных состояний гетерофазных наноразмерных тонкопленочных ионно-плазменных покрытий на основе сплавов неравновесных нитридов, легированных поливалентными элементами, являющихся основой для ряда перспективных гибридных материалов с высокой тепло- и износостойкостью в широком диапазоне рабочих температур и экстремальных локализованных механических нагрузок. Настоящая работа на примере наноламинатных покрытий на основе сплавов сложных нитридов предполагает изучение механизмов трибоокисления в зоне резания на поверхности после высокоскоростного сухого трения. Постановка данного исследования является новой и актуальной. Практическая значимость обусловлена растущей потребностью в создании функциональных защитных

покрытий, усиленным развитием в РФ станко- и инструментальной отраслей промышленности и растущей потребностью в развитии научной базы в этой сфере.

В настоящее время принята идеология создания супертвёрдых покрытий на режущем инструменте [3], которые пассивно сопротивляются износу до критического накопления повреждений. Конструкция таких покрытий и методы их нанесения весьма разнообразны. Многие сотни публикаций посвящены разработке новых составов покрытий. Весьма узкий и традиционный набор средств аттестации таких покрытий ограничивает область их усовершенствования. В тоже время успехи достижения в разработке функциональных наноматериалов с использованием современных методов исследования их физических свойств на атомном и электронном уровнях позволяют применить новые знания в такой промышленной проблеме. По мнению автора, совершенные покрытия на режущем инструменте должны быть неравновесными, обладать набором следующих свойств: высокая твёрдость, удовлетворительная пластичность, минимальная повреждаемость, низкие коэффициент трения и теплопроводности, а также возможность улучшать свои свойства, реализуя обратные отрицательные связи в открытой термодинамической системе. Современные научные подходы разработки функциональных наноматериалов позволяют достичь определённых успехов в этом направлении.

Мировая тенденция в разработке наноструктурированных материалов предусматривает возможность реализации их уникальных свойств, которые основаны на проявлении квантово-размерных эффектов [4]. Радикальное изменение свойств: химическая активность, электронные, магнитные свойства, прочность — наблюдается для материалов в наноструктурном, тонкоплёночном или нанокристаллическом состояниях. При диспергировании кристаллов химических соединений, чистых элементов и сплавов размерный порог существенного изменения их свойств различается и связан с величиной экситонного радиуса, резким увеличением числа поверхностных атомов по сравнению с объёмом [5]. Многие другие факторы, которые определяют этот порог, до настоящего времени изучаются, и их вклад точно не установлен.

Тонкие физические процессы, проходящие на поверхности покрытий, механизмы износостойкости и адаптирующаяся функция в современных научных работах затрагивается достаточно слабо.

Настоящая работа направлена на определение физической природы аномального уменьшения теплопроводности для сплавов многокомпонентных нитридов в наноструктурном состоянии для конкретного применения в качестве термобарьерного износостойкого покрытия на режущих инструментах. Такое аномальное снижение коэффициента теплопроводности было обнаружено ранее для многослойных тонкопленочных нитридных покрытий при нанесении пограничных слоёв чистых проводящих металлов [6]. В настоящей работе исследуется явление снижения теплопроводности при износе таких покрытий, обусловленное генерацией плёнок трибооксидов. Обнаруженный эффект имеет важное фундаментальное значение и может найти уникальное применение при разработке термобарьерных покрытий для износостойких режущих инструментов, а также более широкое применение в перспективных отраслях техники. Коллеги в лаборатории соискателя ранее исследовали неравновесные процессы, сопровождающие износ покрытий на режущих инструментах, и предположили возможность их адаптации к условиям резания в ходе многокомпонентного трибоокисления [7]. По нашему мнению, режущие инструменты с покрытиями могут активно адаптироваться к экстремальным условиям резания. Самоорганизация таких покрытий развивается генерацией трибооксидов (трибокерамик) [8]. Состав покрытия, его архитектура в значительной степени влияют на его дальнейшее поведение при резании.

Было установлено, что легирование нитридных сплавов титана и алюминия хромом радикально влияло на их окисление в процессе резания [9]. В этой связи интересным является внедрение в структуру покрытий нитридов сплавов поливалентных металлов, которые формируют при окислении широкий спектр оксидов (W, Si, Hf, Y). Это открывает путь управления трибоокислением при износе и тем самым — создать новый класс материалов, которые активно сопротивляются накоплению повреждений благодаря рассеянию подводимой

энергии в ходе фазовых и структурных превращений [10]. Высокая способность к адаптации и самоорганизации обуславливается тем, что в исходном состоянии покрытия являются крайне неравновесными по их химическому составу и структуре [11]. Защитная термобарьерная функция таких покрытий связана с формированием новых фаз – оксидных аморфных пленок – при эксплуатационном трибоокислении [12, 13]. Предотвращение нагрева инструмента является основной проблемой металлообработки при интенсивных режимах резания [14]. Нанодиспергирование может внести заметный вклад в изменение этого фундаментального свойства материала. В настоящей работе предусматривается изучение и прогнозирование влияния дисперсности, состава и архитектуры многослойных износостойких покрытий на их теплопроводность.

Хорошо известно, что вакуумное напыление позволяет наносить тонкопленочные покрытия с толщиной слоев 2 - 5 нм, в сочетании с различными металлами и оксидами [15-17]. Вместе с тем ионное напыление создает высокую концентрацию дефектов кристаллического строения в материале вплоть до его аморфизации, и эти дефекты существенно изменяют структуру, радикально влияя в некоторых случаях на полезные эксплуатационные свойства. Участники лаборатории соискателя провели исследования [18], которые позволили объяснить роль структуры и состава наноструктурных элементов, а также межатомных металлических взаимодействий на прочность сложнолегированных покрытий на основе нитридных сплавов. В рамках этих работ были продемонстрированы уникальные возможности методов электронной спектроскопии для изучения особенностей поведения сложных наноструктурных материалов [19]. Применяя уникальную комбинацию методов электронной спектроскопии, лаборатория соискателя первые в мире провели серию работ по установлению особенностей влияния электронной структуры и химических взаимодействий в этих наноматериалах на их эксплуатационные свойства. Все эти исследования были направлены на детальное изучение атомной и электронной структуры объема и границ раздела в покрытиях, которые ранее широко не исследовались. В настоящей работе предполагается существенно расширить богатый арсенал средств

электронной спектроскопии, сочетая уникальные экспериментальные возможности нескольких лабораторий.

Применение адаптирующихся покрытий с улучшенными термобарьерными свойствами для инструмента в различных отраслях промышленности позволит повысить производительность и качество обработки, снизить себестоимость производства, существенно снизить расход дорогостоящих металлов (молибдена, вольфрама, кобальта) и исключить загрязнение окружающей среды, обусловленное применением смазочно-охлаждающих жидкостей в традиционных процессах. Решаемые в работе проблемы являются междисциплинарными и включают в себя изучение изменений физических свойств, электронной структуры, поведения дефектов кристаллического строения, роли атомной структуры и физических явлений на межфазных границах при сочетании слоев нитридов и чистых металлов в трёхмерных конструкциях наноразмерного масштаба. Основное достоинство настоящей работы в комплексном подходе к исследуемой проблеме, который позволяет связать тонкие изменения фазового состава, электронной и атомной структуры наноматериалов с их физическими и эксплуатационными свойствами. Попытка применить достижения науки о наноматериалах к решению важной практической проблемы существенно расширяет область исследований.

Результаты, полученные в рамках работы, помогут открыть принципиально новый класс функциональных покрытий для изделий, применимых в следующих областях [20-23]:

- Защитные покрытия для инструментов, работающих в жестких условиях сухого высокоскоростного резания, в т.ч. для резания крупногабаритных и труднообрабатываемых изделий из сталей и сплавов;
- Теплозащитные покрытия для деталей авиационного и космического назначения;
- Покрытия для отливочных форм и контактных поверхностей подвижных механизмов.

1.2 Анализ методов повышения ресурса режущего инструмента

Активный рост мирового машиностроения и потребления различных продуктов как среди обычных граждан, так и со стороны государств и компаний, использующих в своей основе металлы (от мобильного телефона до самолёта) требует такого же активного и качественного роста производительности в области металлообработки. По данным Dedalus Consulting доля рынка режущего инструмента в мире будет составлять 113 миллиардов долларов к 2025 г., показав рост почти в 1.5 раза (по сравнению с 2022 г., см. рисунок 1.1) [24].

Структура рынка 2022



Млрд. \$ и прогноз к 2025 гг.

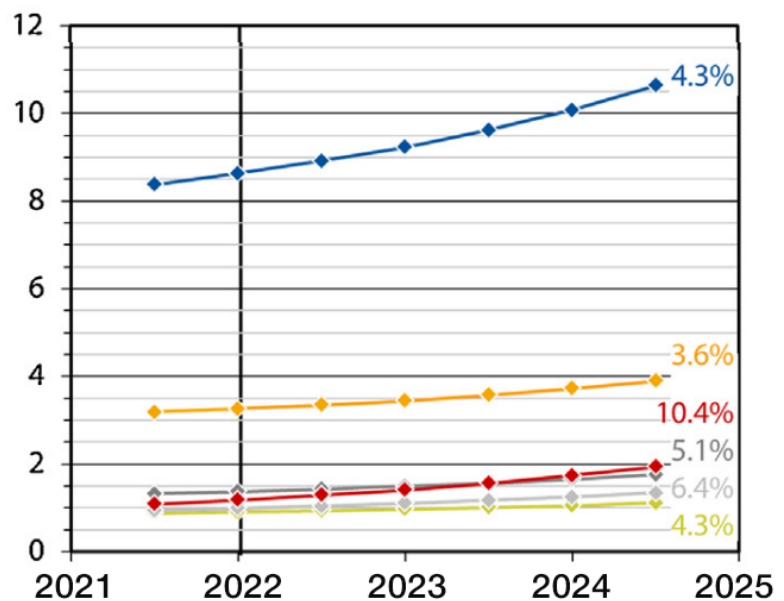


Рисунок 1.1 — Структура мирового рынка режущих инструментов по типам инструментов и прогноз к 2025 гг. [24]

Предпринятые меры улучшения эффективности, производительности и устойчивости процессов обработки металлов: минимизация использования смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), высокоскоростное резание, высокопроизводительная обработка, механическая обработка

тяжелообрабатываемых материалов — привели к резкому повышению требований к режущим инструментам [25, 26].

Последние десять лет показали определённую тенденцию к резкому повышению температуры металлообработки. Более того, тепловая нагрузка возрастает, когда материал заготовки имеет низкую теплопроводность (например, аустенитные высоколегированные стали или авиационные никелевые сплавы). При их обработке тепловая энергия, возникающая в результате процесса высокоскоростного резания, не может быть в достаточной мере рассеяна ни через стружку, ни через заготовку. В результате, вся тепловая энергия переходит в режущий инструмент. Вызванные повреждения принимают различные формы с увеличением температуры обработки, и особенно в этом процессе преобладают механизмы термического разрушения, диффузия и окисление. Данные виды механизмов разрушения происходят в основном на поверхности режущего инструмента. Это значит, что все виды подобных механизмов разрушения работают на границах системы «заготовка-резец-атмосфера». Логичным подходом, вытекающим из этого факта, является защита инструментов с помощью подходящих покрытий, что позволяет регулировать и формировать свойства внутри объёма и на поверхности инструмента независимо друг от друга исходя из рабочих задач. Начиная с 70-х годов [27, 28] активное распространение и методов химического (CVD) и физического (PVD) нанесения защитных покрытий внесло неоценимый вклад в повышение эффективности и производительности современных процессов резки.

С самого начала основное внимание при разработке новых защитных покрытий уделялось характеристике стойкости к абразивному износу и силе адгезии. Повышение скорости резания и, как следствие, температуры, привело к тому, что основной фокус новых научных исследований и разработок смещается на проектирование покрытий, стойких к высоким температурам свыше 1000 °C. Помимо обеспечения защиты от окисления, покрытия также должны выполнять роль диффузионного барьера между инструментом и обрабатываемой заготовкой.

Материал покрытия должен обладать высокой температурной прочностью для того, чтобы обеспечивать стойкость к высокотемпературному абразивному износу. Композиция из материала резца и покрытия должна выдерживать высокие механические и термические нагрузки. Требования к системе «резец-покрытие» в условиях сухого скоростного резания особенно увеличивается вследствие того, что процесс резания при таком методе является циклическими. Это может привести к активному зарождению и росту трещин под воздействием комбинации жёстких тепловых и механических нагрузок.

На вязкость разрушения (сопротивление зарождению и распространению хрупких трещин) решающее влияние оказывают внутренние напряжения, присутствующие в композиции «покрытие-подложка». На каждом этапе производства инструмента термические и механические нагрузки вызывают внутренние напряжения в материале, так или иначе влияющие друг на друга. Поэтому общие внутренние напряжения различаются на разных этапах производства, предварительной обработки, этапа напыления покрытия, а также возможных последующих обработок. Имеющиеся знания о внутренних напряжениях в материалах могут быть специально использованы для производственного процесса режущего инструмента. На умеренном уровне остаточные сжимающие напряжения могут оказывать положительное влияние на ударную вязкость. В качестве экспериментального моделирования несклонность к образованию трещин готового инструмента с покрытием используют испытание на удар, в том числе при повышенных температурах. Такое физическое моделирование позволяет получить критическую информацию о фактических эксплуатационных характеристиках [29, 30].

Первым представленным на массовом рынке твёрдым CVD-покрытием для режущего инструмента стал TiC в 1979 году [31]. Его быстрый успех привел к активному развитию процессов CVD-напыления, а также различных материалов покрытия, например, таких как TiCN, TiN и Al₂O₃ [32]. Уже через год покрытие на основе нитрида TiN стало первым PVD-покрытием, нашедшим своё применение в промышленности [33]. В 1989 году появилось покрытие на основе TiAlN [34].

Развитие процессов PVD сделало возможным напыление защитных покрытий на инструментальные стали [35]. Несмотря на то, что в период активного роста интереса к защитным покрытиям проводилось бесчисленное количество научных работ по поиску новых материалов, покрытия на основе TiC, TiCN, TiN, TiAlN и Al_2O_3 по-прежнему остаются наиболее популярными и часто используемыми в сфере инструментальных защитных покрытий. Другими популярными материалами, являются нитриды и бориды на основе CrN, CrAlN, TiB_2 , ZrN, а также различные углеродные покрытия.

Типичный представитель классических защитных покрытий Al_2O_3 обладает высокой прочностью и превосходной химической стабильностью, он демонстрирует незначительную потерю прочности с ростом температуры, и не окисляется даже в условиях температур выше 750 °C. Эти особенности оксида алюминия находят своё место и в покрытиях на основе TiAlN. Способность алюминия образовывать достаточно тонкие устойчивые к диффузии при повышенных температурах слои Al_2O_3 в воздушной атмосфере является базой для концепций легирования высокотемпературных сплавов, содержащих алюминий в качестве легирующего элемента для защиты от окисления. Защитные пассивные слои Al_2O_3 , образующиеся на поверхности покрытия TiAlN, делают его значительно более устойчивым к окислению, нежели покрытия на основе титана, не содержащие алюминий [36].

Как известно, на свойства материала в основном влияют два фактора: химический состав и его структура. Структура таких PVD-покрытий активно исследуется примерно с середины 1990-х годов [37, 38]. Архитектура типичных PVD-покрытий показана на рисунке 1.2. В результате крупных достижений в области методов анализа наноматериалов, таких как электронная микроскопия и наноиндентирование, можно получить знания о том, как наноструктурирование может привести к повышению производительности. Технологии PVD являются наиболее подходящими для этого цели, поскольку нужные покрытия можно наноструктурировать прецизионно точно и достаточно воспроизводимо в больших объёмах. С начала 2000-ых годов в промышленности всё чаще используются

наноструктурированные PVD-покрытия. С одной стороны, это относится к многослойным наноламинатным покрытиям: их отдельные слои могут иметь толщину от пары до десятка нанометров. Подходящая комбинация из слоёв и определённых материалов может способствовать значительному увеличению ударной вязкости [39, 40]. С другой стороны, подобные PVD-покрытия являются нанокомпозитами: наночастицы твёрдого материала радиусом менее 10 нм заключены в аморфную матрицу толщиной в десятки ангстрем [41, 42] (см. рисунок 1.2). Этого можно добиться, например, за счёт легирования кремнием классических систем на основе TiSiN, TiAlSiN или CrAlSiN. Такие композитные нанопокрытия обладают отличной термостойкостью и устойчивостью к окислению [36, 43] благодаря своей наноструктуре, а Si является элементом, образующим защитные оксидные слои.

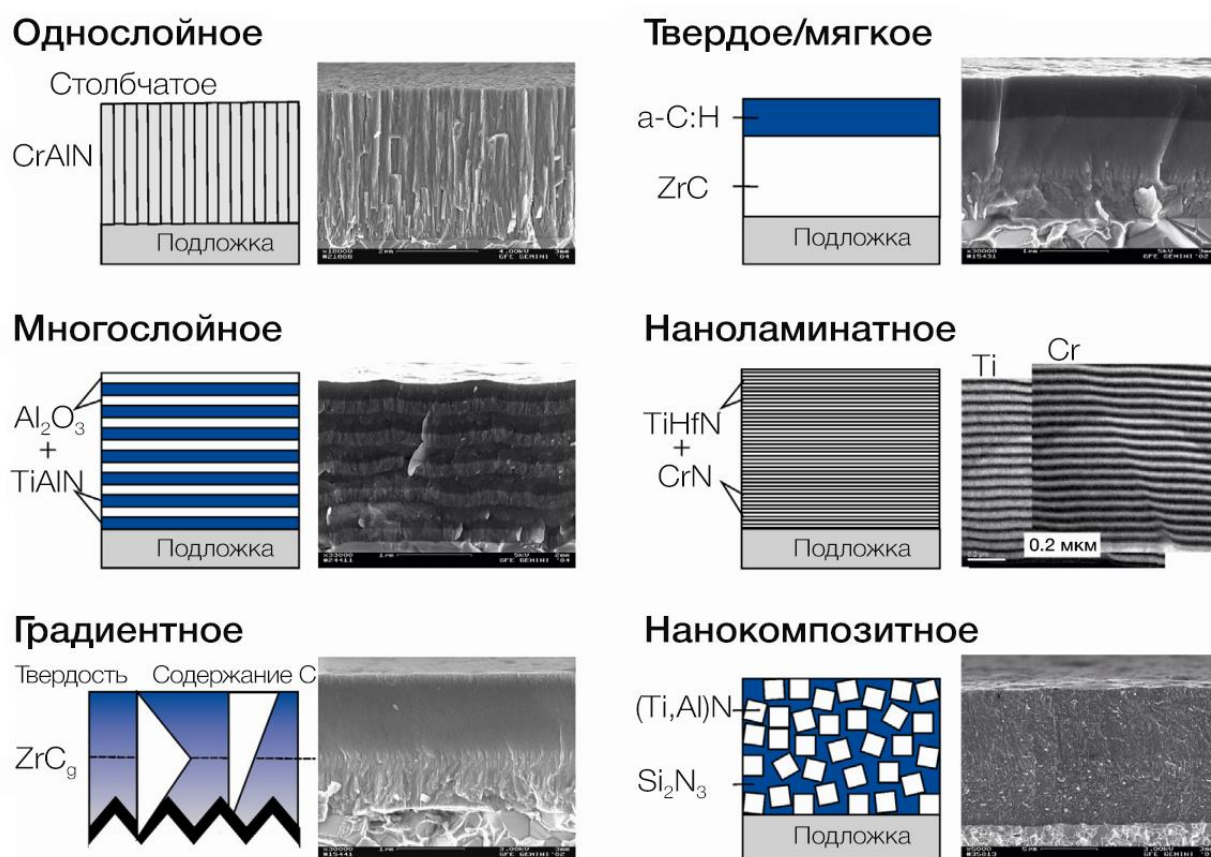


Рисунок 1.2 – Различные типы и конкретные примеры защитных покрытий [44]

1.3 Многокомпонентные нитридные покрытия

Достаточно долго путь нанесения твёрдых покрытий на основе простых соединений Al_2O_3 , TiN , WC , TiC считался наиболее верным [45, 46]. Однако бесконечно увеличивать твёрдость покрытия невозможно. Кроме того, в таких покрытиях вся энергия во время обработки металла уходит на нагрев, деформацию резца, образование, рост трещин в твёрдом покрытии и т.п. В однослойных твёрдых покрытиях существует крайне ограниченное количество каналов диссипации поступающей энергии. Поэтому предпринимаются попытки создать новые многослойные покрытия, комбинировать твердые и мягкие слои, выращивать покрытия с градиентом химического состава и свойств [47].

Наиболее перспективными в данном плане являются покрытия на основе TiAlN , которые широко используются для режущих инструментов из-за сочетания полезных свойств, таких как высокой твёрдости и стойкости к окислению [48-50]. Данная основа позволяет достаточно просто модифицировать как химический, так и структурный состав покрытий. Известно, что покрытия с высоким содержанием алюминия предпочтительны для использования в высокопроизводительной машинной металлообработке [51-53]. Было установлено, что изменение доли алюминия с 45 ат. % до 59 ат. % увеличивает время жизни резца при обработке жаропрочного сплава Inconel 718 благодаря улучшению трибологических свойств такого покрытия [54]. Кроме того, было показано, что добавление некоторых металлических химических элементов увеличивает стойкость покрытия [55-57]. Было обнаружено, что добавление Cr позволяет на 90% повысить время жизни инструмента в наиболее сложных и нагруженных операциях металлообработки (например, резка шестерёнок, см. рисунок 1.3а) [58]. Кроме того, на рисунке 1.3б видна меньшая деформация изначальной формы резца по сравнению с AlTiN . Авторы связали данный эффект с кардинальным уменьшением теплопроводности покрытия на основе AlCrN . Более того, теплопроводность почти не изменялась с ростом температуры.

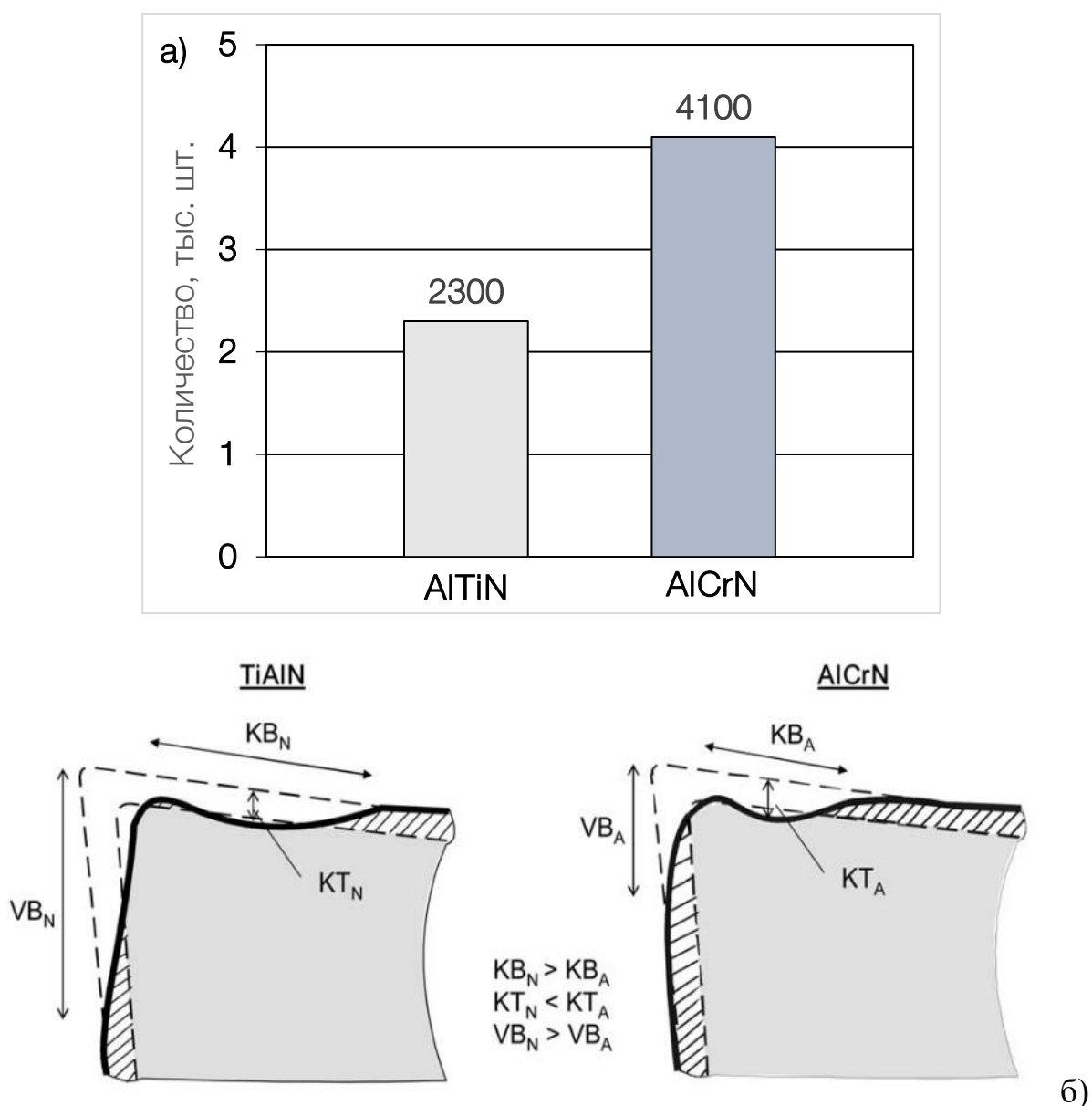


Рисунок 1.3 — Абразивный износ покрытий на основе TiAlN и AlCrN (а) и схематичное изменение геометрических параметров резца после сверления стали AISI 1045 (б) [58]

Несмотря на то, что добавление Cr в состав покрытия благоприятно отражается на время жизни, увеличение концентрации хрома в ущерб алюминию может привести к обратному эффекту. Было замечено, что при изменении содержания Cr с 54 ат. % до 65 ат. % снижается на 2% практическое время жизни свёрл [59]. Добавление таких элементов, как Si и Y, также приводит к положительному эффекту при резании, значительно уменьшая размеры лунки

износа по сравнению с обычными покрытиями на основе TiAlN (см. рисунок 1.4) [60]. Многокомпонентные покрытия (TiAlCr)N показали отличные результаты для высокопроизводительной металлообработки благодаря сочетанию повышенной твёрдости, окислительной стойкости и низкого коэффициента трения [61, 62].

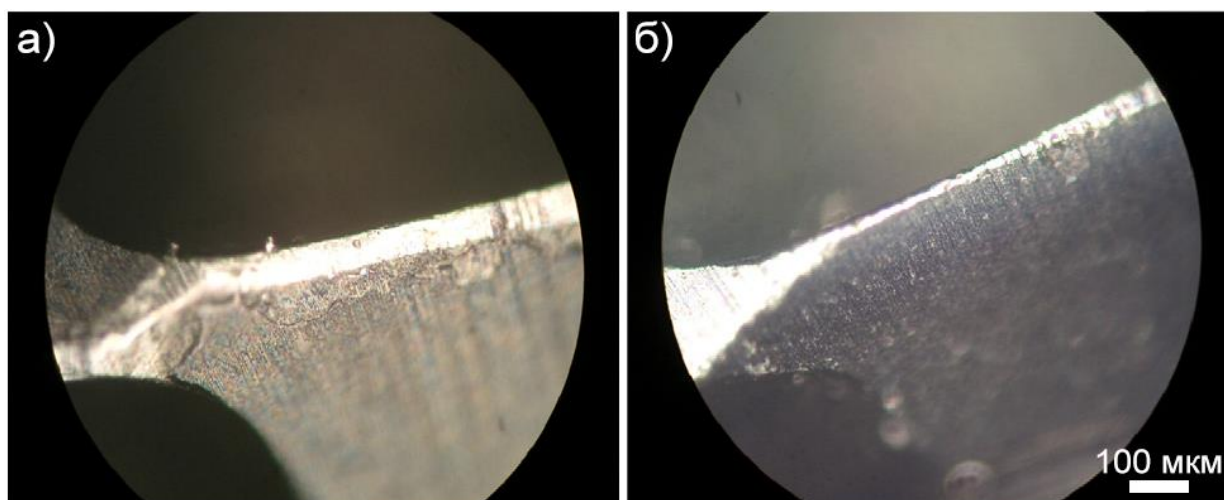


Рисунок 1.4 — Износ передней кромки инструмента с покрытием на основе (TiCrAlSi)N (а) и (TiCrAlSiY)N (б) после сухого резания 30 м закалённой быстрорежущей стали (HRC 65) [60]

К сожалению, подавляющее большинство научных работ посвящено лишь измерению характеристик эффективности металлообработки либо физических свойств самого покрытия. В таких исследованиях увеличение длины резания объясняется большей прочностью, адгезионной силой, окислительной стойкостью, коэффициентом трения и т.п. Почти не рассматриваются и не обсуждаются «тонкие» трибологические процессы, происходящие во время машинной обработки. Известно, что во время обработки металла режущий инструмент испытывает колоссальные тепловые и механические нагрузки, приводящие к интенсивной пластической деформации [63-65]. Столь жёсткие условия «заставляют» покрытие адаптироваться к ним, что приводит к инициализации процессов образования новых соединений и фаз тонких плёнок на поверхности такого покрытия. Такие тонкие плёнки могут иметь физические характеристики,

кардинально отличающиеся от свойств изначального покрытия. Поэтому трибологическое поведение, прежде всего трибологическая адаптивность, играет значительную, а иногда и решающую роль в износостойкости твёрдых покрытий в условиях высокопроизводительной обработки. Трибологическая адаптивность покрытия проявляется через образование трибопленок на основе оксидов [66]. Эти пленки играют важную роль в качестве высокотемпературных защитных/смазочных слоев. Если на поверхности во время трения образуются стабильные трибопленки, процесс износа достигнет более высокой степени стабильности без интенсивного повреждения поверхности в течение более продолжительного периода времени.

Поскольку трение представляет собой процесс преобразования и диссипации механической энергии в другие виды энергии, концепция, основанная на энергии, выглядит более общей [67]. Имеет смысл выйти за рамки классической теории, пойти дальше и разработать новые принципы проектирования твёрдых покрытий, основанные на новой философии.

Это особенно актуально для экстремальных трибологических условий. Некоторые современные виды металлообработки демонстрируют растущую тенденцию к более суровым условиям эксплуатации. Высокоскоростная сухая обработка труднообрабатываемых материалов, таких как закаленные инструментальные стали и современные аэрокосмические никелевые суперсплавы, — типичный пример столь экстремальных условий. С трибологической точки зрения подобные процессы далеки от равновесных условий эксплуатации и характеризуются сильными градиентами напряжений и температур на поверхности трения [68]. Именно в этой области адаптивные износостойкие покрытия могут наиболее полно раскрыть свои уникальные свойства.

1.4 Высокоэнтропийные покрытия

Теории и догадки о высокоэнтропийных сплавах были известны ещё с 1981 гг. [69, 70], однако сам сплав, методы его создания и термин «высокоэнтропийный сплав» (ВЭС, HEA) были описаны профессором Цзянь-Вэй Йе лишь в 2004 году [71]. ВЭС — многокомпонентный сплав, в котором находится пять и более различных элементов с примерно эквиатомной концентрацией [72]. В этом случае энтропия смешения является определяющим фактором в фазово-структурной устойчивости однофазного неупорядоченного сплава при высоких температурах. Сочетание хорошо растворимых Al и Ti с тугоплавкими, такими как Nb, V, Ta, Zr, Mo, Hf, W позволяет получать лёгкие, высокопрочные и термостойкие сплавы [73, 74].

Со временем первоначальное представление о ВЭС начало активно трансформироваться и расширяться: теперь количество элементов может быть и меньше 5, их диапазон концентраций расширился от 30 до 80 ат. %, появились понятия «низкоэнтропийный», «среднеэнтропийный» и «высокоэнтропийный» [75-78].

Конфигурацию атомов в ВЭС можно представить в виде модели идеального газа, как показано на рисунке 1.5а (атомы разных элементов представлены разным цветом). Кроме того, энтропию смешения на моль можно выразить как:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \quad (0.1)$$

где R — универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К), c_i — мольная фракция i -го элемента и n — количество элементов [79].

На рисунке 1.5б представлена карта ΔS_{mix} для модели тройного сплава. Видно, что чем ближе состав сплава к центру, тем выше значение ΔS_{mix} (максимальное — 9.15 Дж/моль·К).

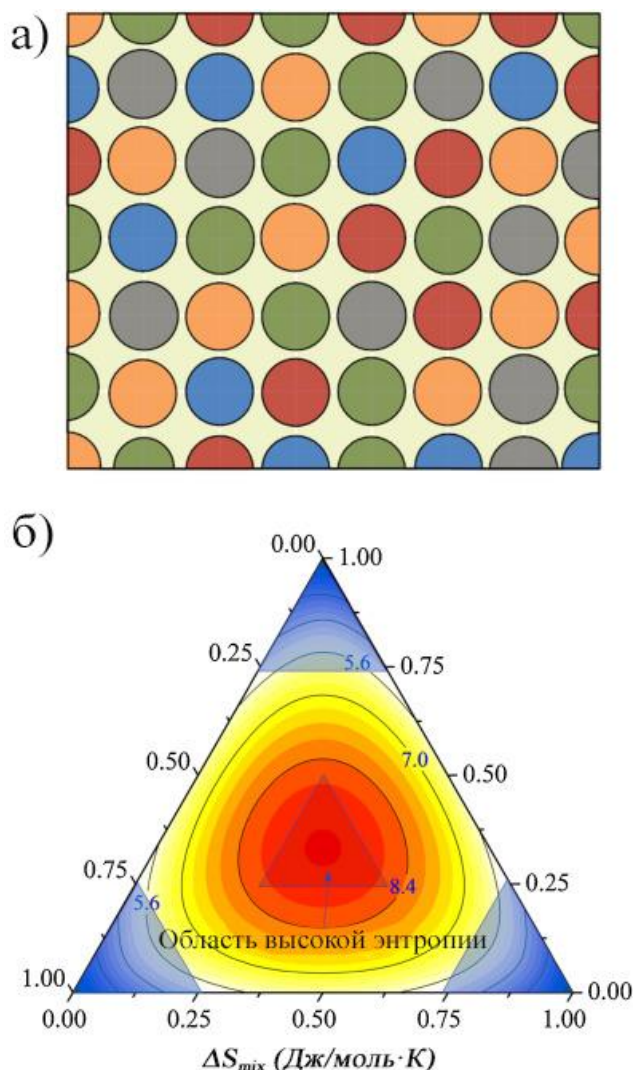


Рисунок 0.1 — Изображение концепции случайного перемешивания элементов в многокомпонентном сплаве (а). Текущее представление энтропийных сплавов. График зависимости ΔS_{mix} (Дж/моль·К) (б). Синий цвет покрывает область классических сплавов, состоящих из двух-трёх элементов, жёлтый – область среднеэнтропийных сплавов, красный – область сплавов высокой энтропии [79]

Однако разработчики защитных нитридных покрытий до сих пор остаются привержены классическому определению высокоэнтропийности [80, 81]. Уникальное сочетание полезных свойств таких сплавов позволяет использовать их в самых различных сферах [82-86], одной из которых является металлообработка [87-89].

В работе [90] был проведён тест на трибологическую стойкость высокоэнтропийного покрытия на основе нитрида (AlCrTiMoV)N. Вследствие того, что износ и трение сильно связаны [91], коэффициент трения был измерен с помощью теста на износ, в процессе которого шар диаметром 5 мм из WC-Co скользил по диску с покрытием со скоростью 20 см/с и приложенной силой 10 N. Испытание показало, что коэффициент трения для ВЭС в начале работы резко возрастает до значения 0.7, а затем падает до средних значений 0.49. Для TiN коэффициент трения составил 0.45 с небольшим падением к концу эксперимента. Ширина лунки износа у ВЭС схожа с TiN и составляет 0.44 мм. Однако максимальная глубина лунки у высокоэнтропийного покрытия составляет 1.97 мкм, что значительно меньше, нежели у TiN (3.4 мкм). Средняя удельная скорости износа покрытия на основе (AlCrTiMoV)N – 1.35×10^{-15} м³/(м·Н), для классического TiN – в 2 раза больше, 2.6×10^{-15} м³/(м·Н) (см. рисунок 1.6). Это доказывает, что высокоэнтропийное покрытие (AlCrTiMoV)N демонстрирует лучшую износостойкость в сравнении с TiN.

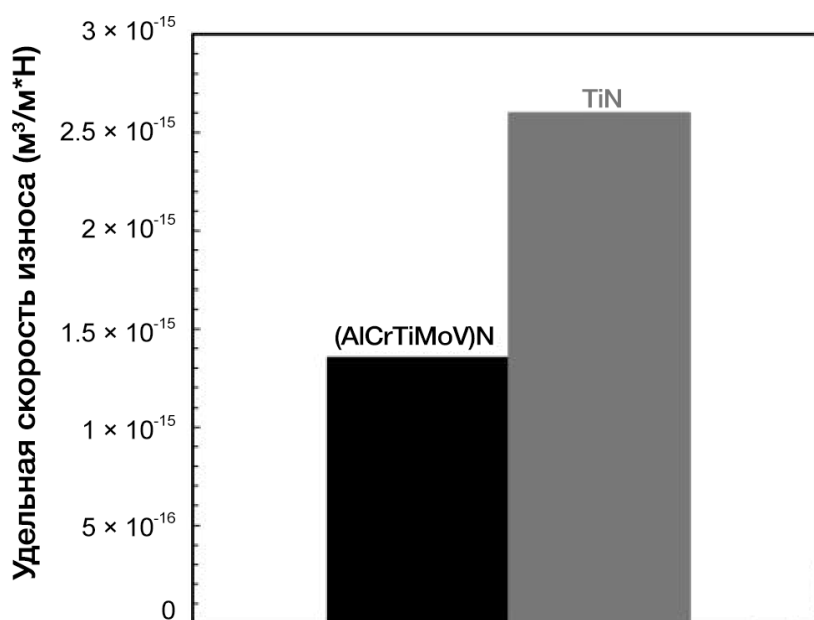


Рисунок 1.2 — Удельная скорость износа для ВЭС-покрытия (AlCrTiMoV)N [90]

Подобные многоэлементные покрытия позволяют получить большое количество различных защитных оксидов и нитридов на поверхности, однако, как

это будет показано в экспериментальной главе, не каждая вновь образованная фаза имеет положительные свойства, повышающие время жизни инструмента. Более того, некоторые фазы, в теории, обладающие полезными функциями, могут иметь достаточно слабую адгезию, чтобы закрепиться на покрытии и выполнять защитную функцию при крайне жёстких условиях сухого высокоскоростного резания. Это приводит к тому, что такие фазы «уносятся» во время металлообработки вместе со стружкой. Поэтому добавление столь дорогостоящих химических элементов, например, таких как Hf, Zr, V, Mo и т.д. в столь больших легирующих объёмах может быть практически нецелесообразным.

Высокоэнтропийные сплавы, состоящие из пяти основных элементов, в отличие от обычных сплавов с одним и редко двумя базовыми элементами, позволили совершить заметный прогресс в проектировании современных покрытий. Многие механические и физические свойства таких ВЭС-покрытий ещё только предстоит изучить. Однако в данный момент возникают проблемы, связанные с фундаментальными вопросами образования различных фаз в ВЭС. Несмотря на то, что существует чрезвычайно огромное количество возможных составов для высокоэнтропийных покрытий, лишь некоторые из них могут оказаться полезными. Определение таких полезных составов с помощью традиционного метода проб и ошибок крайне затруднительно и времязатратно, поэтому требуется новый более эффективный метод поиска новых ВЭС-составов [92, 93].

1.5 Состояние исследований в области разработок покрытий для экстремальных условий резания

Интерес к изучению различных защитных покрытий велик, что подтверждается большим количеством ежегодных публикаций в научной литературе и докладов на конференциях. На рисунке 1.7 представлен обзор публикаций в международных журналах по тематике защитных покрытий для

режущего инструмента различных типов (концевые фрезы, токарные резцы, сверла и др.).

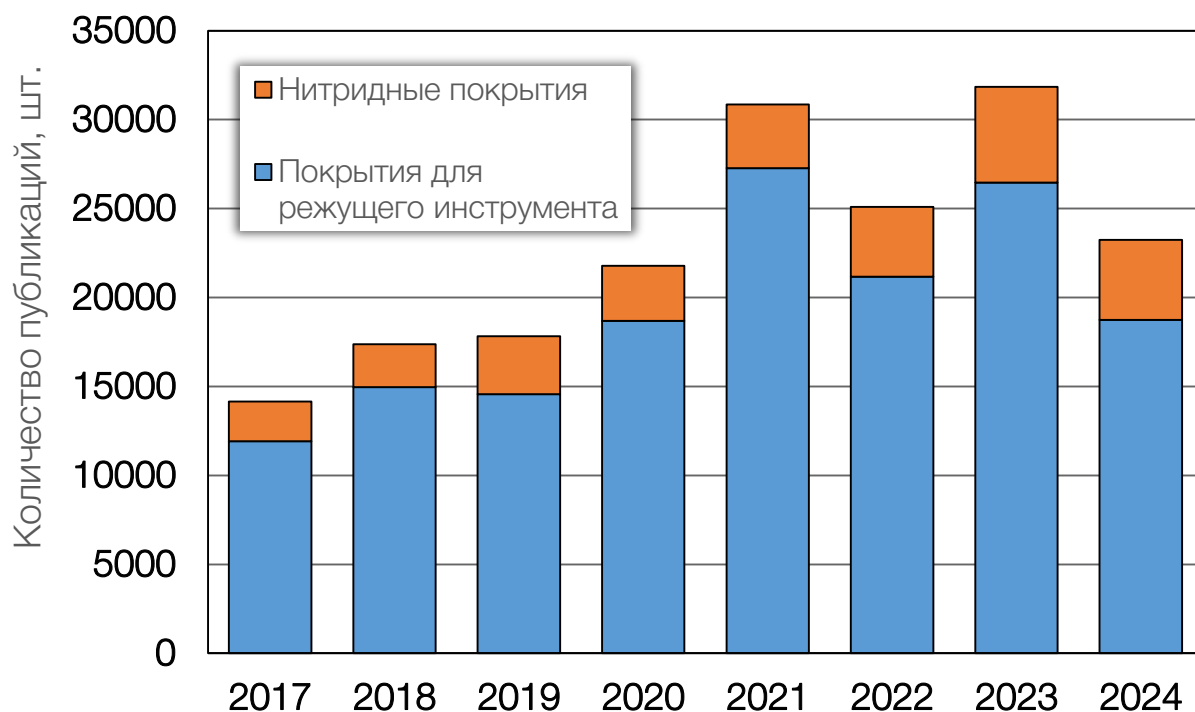


Рисунок 1.3 — Число публикаций по исследованию и разработке защитных покрытий для режущего инструмента за период 2017 – 2024 гг.

Наибольшее количество исследований по данной тематике было проведено в Китае, Америке, Японии и Германии. Подавляющее большинство публикаций касается лишь классических нитридных покрытий, таких как AlN и AlCrN . Количество работ, связанных с исследованием адаптирующихся покрытий для металлообработки, крайне мало.

В данных работах в основном внимание уделяется сугубо практическим свойствам таких покрытий, таких как твёрдость, коэффициент трения, время жизни инструмента и т.п., но совсем не рассматриваются происходящие процессы во время высокоскоростного сухого резания и причины образования трибокерамик на поверхности покрытия.

Поэтому в настоящей работе предполагается изучение особенностей формирования трибооксидов в наноламинатных покрытиях на основе

комплексных нитридов в зависимости от элементного состава и структуры таких покрытий. Изучение атомного окружения для определения степени аморфизации тонких пленок будет осуществляться с помощью метода анализа протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов (EELFS), разработанного и развитого в лаборатории соискателя [94]. Также лаборатории соискателя принадлежит приоритет в исследовании радикального изменения электронной структуры наноматериалов («размерный сдвиг») электронных уровней при уменьшении слоёв до наноразмеров [95-97].

Перспективные области применения таких PVD-покрытий достаточно широки: изменение состава и структуры слоев позволяет регулировать итоговые свойства покрытий для необходимой сферы применения. Подобные покрытия самостоятельно или в тандеме с другими предполагается применять в качестве селективных тепловых барьеров [98], топливных элементах [99], биомедицинских протезах [100], оптических регуляторов светового излучения [101] и т.д.

Однако наиболее реальной и перспективной областью применения подобных покрытий — создание защитного адаптирующего слоя для режущего инструмента, работающего в жёстких условиях сухой высокоскоростной обработки.

Заключение по главе 1

Переход на сухую высокоскоростную металлообработку вместо металлообработки с использованием смазочно-охлаждающей жидкости позволяет значительно сократить, упростить утилизацию и переработку металлической стружки с целью вторичного использования, повысить уровень экологичности производства.

Использование адаптивных нитридных покрытий позволит крупным промышленным предприятиям совершить максимально экономичный переход на совершенно новую ступень обработки высокотвёрдых металлов. Такие защитные покрытия не только предлагают все преимущества сухого резания, но и являются

более эффективными по сравнению со всеми существующими аналогами (например, покрытия на основе TiAlN ведущего мирового поставщика технологий нанесения покрытий Oerlikon Balzers [102]).

В работе предлагается разработка нового класса покрытий, которые включают в себя слои комплексных нитридов, оксидов титана, алюминия и/или хрома, обладающие высокой износостойкостью [103, 104]. Данные покрытия содержат нескольких десятков нанослоёв при общей толщине до нескольких микрометров. Практический опыт лаборатории соискателя показал, что производство столь прецизионно тонких защитных покрытий с большим количеством слоёв возможно с помощью технологии магнетронного напыления.

Новые материалы и технологии, разрабатываемые в настоящей работе, полностью соответствуют мировой тенденции и основным направлениям научного и технического развития в Российской Федерации на ближайшие годы. Они позволят обеспечить внедрение чистых нанотехнологий в основные и наиболее ответственные секторы машиностроения, связанные с металлообработкой крупногабаритных и трудно обрабатываемых изделий из сталей, сплавов.

Решение данных задач позволит значительно продвинуться как в области нанотрибологии, так и в сфере сверхскоростного сухого резания труднообрабатываемых металлов и сплавов.

Результаты, полученные в рамках работы, открывают принципиально новый класс функциональных покрытий для изделий, применимых в следующих областях [20-23]:

- Защитные покрытия для инструментов, работающих в жестких условиях сухого высокоскоростного резания, в т.ч. для резания крупногабаритных и труднообрабатываемых изделий из сталей и сплавов;
- Теплозащитные покрытия для деталей авиационного и космического назначения;
- Покрытия для отливочных форм и контактных поверхностей подвижных механизмов.

Глава 2. Материалы и методы

2.1 Напыление нитридных покрытий методом PVD

В качестве подложки для нанесения покрытий и практических испытаний на резания была выбрана ромбовидная твердосплавная WC-Co фреза-вставка KENNAMETAL KC5510 (CNGG432FS, см. рисунок 2.1а), подходящая для высокоскоростной обработки резанием различных сложных авиационных суперсплавов на основе никеля и кобальта, и концевые фрезы типа 1C003 (см. рисунок 2.1б).

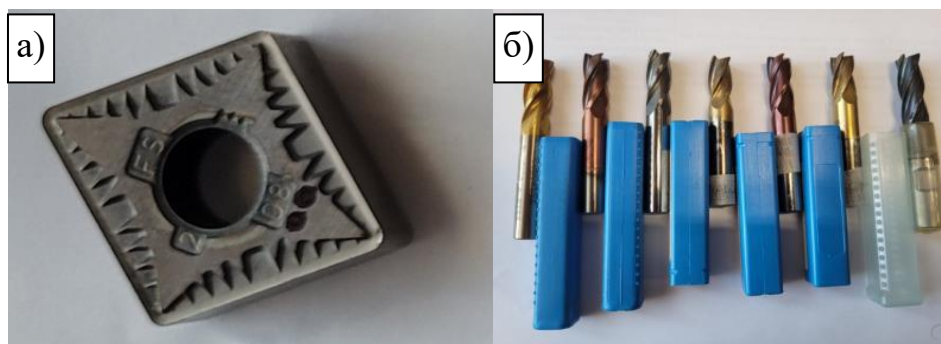


Рисунок 2.1 — Фотографии ромбовидной фрезы KC5510 (а) и концевых фрез типа 1C003 (б)

Мишени для магнетрона были изготовлены в виде дисков диаметром 100 мм методом порошковой металлургии. Элементная композиция мишеней варьировалась в зависимости от напыляемого слоя. Использовались высокочистые (более 99,95 %) порошки металлов Ti, Al, Cr и т.д. Порошковый метод позволяет быстро и достаточно дешево изготавливать требуемые PVD-мишени различной толщины, диаметра и желаемого химического состава. Кроме того, для нанесения покрытий требуется небольшое количество порошкового материала, что крайне важно для серийного производства готовых фрез. Данные мишени являются

универсальными и могут применяться в различных установках магнетронного напыления с постоянным, переменным или пульсирующим током.

Тонкие покрытия на основе одно- и многослойного нитрида наносили на подложки в экспериментальной установке (AIP-SS002, Kobe Steel Ltd., Япония, см. рисунок 2.2)

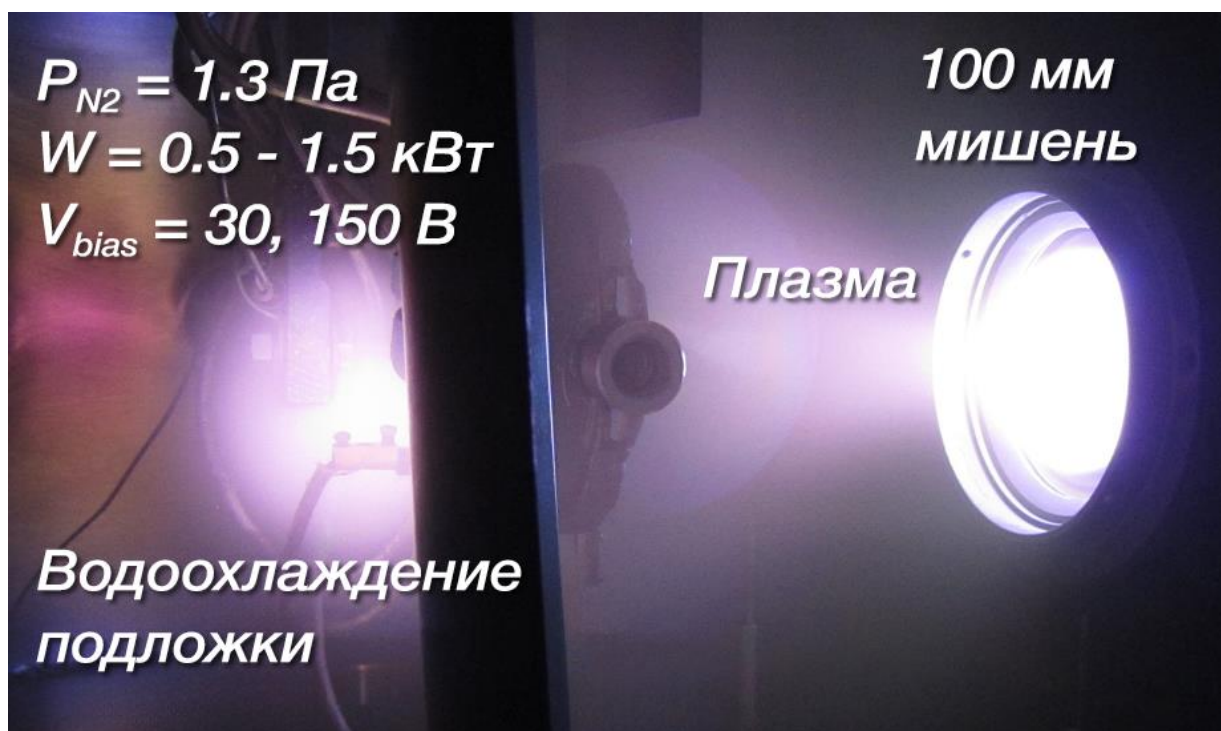


Рисунок 2.2 — Вид на рабочую камеру AIP-SS002 и основные параметры напыления

Применялся метод магнетронного напыления при постоянном токе в атмосфере Ar-N_2 при общем давлении 2.7 Па и парциальном давлении азота порядка 1.3 Па. Напряжение сдвига: 30 и 150 В в зависимости от мишени; скорость вращения 5 оборотов в минуту; мощность магнетрона варьировалась от 0 до 1.5 кВт в зависимости от мишени и толщины слоя; время нанесения покрытия 60 минут. Толщина покрытий не превышала 3 мкм. Толщины слоёв регулировались путём изменения времени напыления. Все покрытия наносились без буферного слоя, однако для повышения адгезии покрытия к подложке подложки очищались ионным травлением Ar и нагревались не выше 500 °С. Такая низкая температура

позволяет сохранить исходную структуру подложки из быстрорежущей стали и не допустить рост зерна в покрытии. В отличие от CVD и электродуговых PVD-методов, при магнетронном распылении отсутствует вероятность образования нежелательной капельной фазы испаряемого металла. За счёт использования нескольких магнетронных источников возможно нанесение многослойных покрытий с различным составом без перегрузки образцов и смены мишеней. Кроме того, магнетронный PVD-метод позволяет использовать широкий диапазон возможностей для формирования одно- и многослойных композитных покрытий на основе различных нитридов, оксидов и боридов, в том числе непроводящих материалов (при использовании переменного или пульсирующего источника тока).

Химический состав, количество слоёв и итоговая толщина изучаемых PVD-покрытий и свойства представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Характеристики изучаемых покрытий

Химический состав	Кристаллическая структура	Толщина слоёв, нм	Толщина покрытия, мкм	Твёрдость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
(TiAl _{0.55} CrSiY)N/WN	B1 + B4	25/15	3	28.3	428
(Ti _{0.2} Al _{0.55} Cr _{0.2} Si _{0.03} Y _{0.02})N	B1	—		28.8	342
Ti _{0.2} Al _{0.55} Cr _{0.2} Si _{0.03} Y _{0.02} N/ Ti _{0.25} Al _{0.65} Cr _{0.1} N	B1	20/10		30.2	547
(AlCrZrTiTa)N	B1	—		53.4	321

2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Фазовый состав, электронная структура покрытий и продуктов износа исследовалась на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (Vacuum Generators, Англия), снабженном источником монохроматизированного рентгеновского излучения (Al K_α, E₀ = 1486.6 эВ), сканирующей электронной пушкой LEG200, источником монохроматизированных по энергии медленных электронов EMU-50

($E_0 = 1 — 100$ эВ, $dE = 17$ мэВ) и полусферическим анализатором энергий с разрешением 0.01 эВ. Для прецизионного определения положений различных характеристических линий на фотоэлектронных и Оже- спектрах использовалась фотоэлектронная линия C_{1s} ($E_{св} = 285.0$ эВ) в качестве внутреннего стандарта для калибровки.

Поверхность образцов очищалась от случайных органических примесей с помощью Аг ионного травления при давлении 10^{-5} Па, ускоряющем напряжении 5 кэВ и токе 15 мкА в течение 7 минут. Такой режим интенсивного ионного травления позволяет качественно удалить случайные загрязнения и твердые слои нитрида. Кроме того, особые прецизионные режимы наклонного ионного травления позволяют получать качественные угловые поперечные срезы многослойного покрытия под углами порядка 14° . Все технические параметры аналоговой и цифровой регистрации и передачи сигнала будут использованы для достижения наибольшего энергетического разрешения (с полушириной линии до 20 мэВ) для спектроскопии потери энергии электронов высокого разрешения (HREELS) и менее 0.6 эВ для фотоэлектронной спектроскопии.

2.3 Микроскопия и спектроскопия Оже-электронов

Спектро- и микроскопия Оже-электронов высокого разрешения использовалась для исследования структурных особенностей фаз, исследования микронеоднородностей химического состава и распределения элементов по поверхности наноламинатных покрытий. В качестве источник электронов была использована пушка LEG-200. Данные исследования проводились при энергии первичного пучка электронов $E_0 = 1450$ эВ. Разрешение полученных изображений составляет 256×256 пикселей при увеличении 10 000 раз. Топографический контраст нивелирован компьютерной системой сбора и обработки изображений.

2.4 Метод анализа электронной структуры тонких плёнок HREELS

Как правило, высокоразрешающая спектроскопия потери энергии отраженных электронов применяется для изучения адсорбатов и идентификации химического и фазового состава поверхности. В ограниченном числе исследований этот метод применяется для анализа атомных и электронных подсистем в металлах, сплавах, интерметаллидах, оксидах в тонкопленочном состоянии. В этом случае изучаются спектры возбуждения колебаний свободных электронов (плазмонов) и атомных колебаний (фононов). Экспериментальное изучение особенностей распространения этих возмущений в материале позволяет глубже понять физическую природу изменения физических и химических свойств материалов. К таким относятся теплопроводность и пластичность. В настоящей работе объектом исследования являются многослойные наноламинатные износостойкие покрытия на режущем инструменте, на поверхности которых при эксплуатации возникают тонкие оксидные плёнки. Цель проведения исследований методом высокоразрешающей спектроскопии потери энергии отражённых электронов — определить физическую природу термобарьерных свойств такой сложноорганизованной структуры и причины изменения прочности и пластичности сложных нитридов на основе $(\text{TiAlCr})\text{N}$ при легировании Si и Y.

В наноламинатных покрытиях линейные размеры областей пространственной локализации волн и частиц в поперечном направлении становятся соизмеримыми или меньше длины свободного пробега электронных (плазмонных) и фононных колебаний в неограниченном объёмном материале. Это сказывается на всех типах распространения элементарных колебаний в таком твёрдом теле: электронном, экситонном, дырочном и фононном. В композиционном многослойном наноламинатном материале важнейшими переносчиками тепла являются колебания атомов в решетке (фононы) и электронные колебания. Размерное квантование непрерывного спектра распространения таких волн в двумерных пленках существенно снижает

вероятность, а, следовательно, и сечение волнового переноса энергии в направлении структурной неоднородности наномасштабного размера. Величина расщепления энергетических состояний растёт с уменьшением толщины плёнок (слоёв) и возникающие потенциальные ямы оказывают значительное влияние на особенности распространения колебаний. В зависимости от толщины слоёв этих низкоразмерных структур при некоторых размерных граничных условиях следует ожидать значительное отклонение в поведении электронной и колебательной подсистем по сравнению с объёмными материалами. Для двумерных плёнок доля атомов на поверхности раздела становится сопоставимой с объёмной атомной плотностью. В наночастицах и наноплёнках высока доля некомпенсированных атомных связей на поверхности и уменьшение межатомных расстояний. Атомно-кристаллическая структура таких материалов приближается к той, которая возникает в условиях всестороннего сжатия. В случае наноламинатных плёнок такую роль выполняет поверхностное натяжение. Распространение фононов зависит от упругих констант материала [105]. Нанокристаллическое состояние вещества является особым по своей кристаллической и электронной структуре. Влияние наноразмерных эффектов на теплопроводность было исследовано для различных материалов [106]. В работе [107] приводится понятие о предельной акустической толщине плёнки, которая блокирует теплопередачу.

Периодическое изменение диэлектрической проницаемости для композиции слоёв «металлическая основа-нитрид/оксид» создает зонный энергетический спектр с запрещёнными состояниями, что может радикально влиять на распространение тепловых волн. В некоторых случаях это свойство применяется для конструирования материалов с заданными свойствами [108].

При распространении тепла в многослойном покрытии границы раздела сред являются причиной когерентного (упругого, релеевского) или некогерентного (неупругого, комбинационного) рассеяния в зависимости от структуры границ и свойств слоёв. Учитывая, что в многослойных покрытиях вклад границ раздела в свойства композиционного материала существенно возрастает, следует ожидать их значительного влияния на теплопроводность.

Другим механизмом потерь энергии электронов при их прохождении через твёрдое тело является потери энергии при взаимодействии с электронами проводимости. Эти потери или плазмонные потери определяются концентрацией электронов в зоне проводимости [109]. Когда электрон движется через вещество, то он может терять свою энергию благодаря электрон-электронным взаимодействиям в своем окружении. Эти коллективные потери и называются плазмонными взаимодействиями. Свободные электроны в металле осциллируют под влиянием положительно заряженного поля ионного остова. Ответственным за этот тип поведения является дальнедействующая составляющая кулоновского взаимодействия движущихся электронов в когерентной и организованной материи. Плазмонные взаимодействия могут иметь место как в объёме, так и в поверхностном слое. В соответствии с этим на спектрах потерь энергии присутствуют пики, связанные с объёмными и поверхностными потерями. Таким образом, исследования подобных эффектов дают уникальную информацию по фундаментальным характеристикам, касающимся электронных свойств материалов. Сечение (вероятность возбуждения или относительная интенсивность пика на спектре) плазмонных потерь монотонно уменьшается с увеличением энергии в соответствии с уравнением (2.1):

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_p/2r_0}{E_0 \ln\{[(1+y_p)^{1/2} - 1]/[x - (x^2 - y_p)^{1/2}]\}} \quad (2.1)$$

где E_0 – кинетическая энергия первичных электронов; E_F – энергия Ферми; $x = (E_0/E_F)^{1/2}$; $y_p = \hbar\omega_p/E_F$ – энергия электрона; r_0 – Боровский радиус; ω_p – плазмонная частота; $\hbar$ – постоянная Планка [109].

Теоретическая спектральная интенсивность каждого плазмонного пика определяется его энергией и связана с энергией первичных электронов в соответствии с выражением (2.2) [109]:

$$I_m \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right] = \frac{E \Gamma E_p}{E^2 - E_p^2 + E \hbar \Gamma} \quad (2.2)$$

Интенсивность плазмонных пиков связана с возбуждением коллективных колебаний электронов проводимости и, следовательно, определяется их концентрацией из уравнения (2.3):

$$n_{\text{эфф}} = \frac{2\varepsilon_0 M}{\pi \hbar^2 e^2 n_a} \int I_m \left[-\frac{1}{\varepsilon} \right] E' dE' \quad (2.3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, m – масса электрона, e – заряд электрона, n_a – число атомов в единице объема вещества, $\hbar$ – постоянная Планка [109].

Определение концентрации свободных электронов позволяет получать информацию об их связи с дефектами кристаллического строения (дислокациями, вакансиями). По своей информативности метод близок к измерению электросопротивления, но дает информацию о свойствах тончайших плёнок или тонких (в единицы нанометров) поверхностных слоёв.

2.5 Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов

Метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии с возможностью построения глубинных профилей и трёхмерных карт распределения химических элементов позволил детально представить исходную структуру нанесенных многослойных наноламинатных покрытий. Для данных задач использовался масс-спектрометр IONTOF.SIMS 5 (IONTOF, Германия). Высокая латеральная (менее 40 нм) и послойная (100 Å) разрешающая способность и чувствительность (10^{14} – 10^{16} ат/см³) данного уникального прибора позволила получить детальную информацию об элементном и молекулярном составе поверхности и приповерхностных тонких слоях образца.

Исследование проводили при ионном травлении Cs^+ , O^+ при напряжении 0.5 кэВ по площади 0.25 x 0.25 мм и анализируемой области 0.05 x 0.05 мм для получения усреднённых данных элементного состава. Такой режим регистрации спектра масс от существенно меньшей анализируемой площади по сравнению с площадью общего травления является стандартным и исключает возможное влияние краевых эффектов на результаты анализа. Глубина кратера травления контролировалась вручную с помощью стилусного контактного профилометра AlphaStep D-120 (KLA-Tencor Corporation, США). В качестве источника возбуждения вторичных ионов использовали жидкометаллический источник ионов Bi^+ при ускоряющем напряжении до 25 кэВ. Давление в рабочей камере поддерживалось на уровне $5 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Обработка данных масс-спектрометрии для определения атомных и массовых концентраций элементов проводилась с помощью программы SurfaceLab-7.

2.6 Растровая электронная микроскопия

Размер лунки износа и нароста исследовались методом электронной сканирующей микроскопии (JSM-35C, Япония), что позволило определить характер износа и построить кривые износа в координатах «длина лунки – длина резания». Измеряли максимальный размер лунки износа по передней грани режущей кромки инструмента. Ошибка измерения не превышала 2 - 3 мкм. Съёмка производилась как в режиме детектирования вторичных электронов.

Глава 3. Компьютерное моделирование свойств теплопроводности покрытий

Резание металлов сопровождается значительным тепловыделением в результате того, что механическая работа станка переходит в тепловую энергию. Тепло, которое выделяется в зоне резания, перераспределяется в окружающую среду, обрабатываемый материал, уносится со стружкой и разогревает инструмент. Тепловой баланс при резании рассматривался Я.Г. Усачевым и может быть выражен следующим уравнением [109]:

$$Q = Q_{стр} + Q_{инс} + Q_{заг} + Q_{окр.ср.}, \quad (3.1)$$

где Q – общее количество теплоты, образующейся при резании; $Q_{стр}$ – количество теплоты, уносимой со стружкой; $Q_{инс}$ – количество теплоты, остающейся в резце; $Q_{заг}$ – количество теплоты, остающейся в заготовке; $Q_{окр.ср.}$ – количество теплоты, уходящей в окружающую среду при излучении.

До 60 - 80 % теплоты рассеивается вместе со стружкой, порядка 40 - 10% теплоты уходит в резец и заготовку и порядка 1% рассеивается в окружающую среду.

Для решения данной проблемы был использован программный пакет COMSOL Multiphysics 5.6 [110]. Данный программный пакет, благодаря своей широкому спектру включенных модулей и библиотек, позволяют решать многие научные проблемы. Моделирование свойства теплопроводности было решено проводить с использованием встроенного модуля «Heat Transfer in Solids».

Работа модуля заключается в решении на конечных элементах данного уравнения 3.2:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_{trans} \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (q + q_r) = -\alpha T : \frac{dS}{dt} + Q \quad (3.2)$$

где ρ – плотность (кг/м^3), C_p – теплоёмкость при постоянном давлении ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$), T – абсолютная температура (К), u_{trans} – вектор скорости поступательного движения (м/с), q – передача теплоты посредством теплопроводности (Вт/м^2), q_r – передача

теплоты посредством излучения (Вт/м^2), α – коэффициент термического расширения (К^{-1}), S – второй тензор напряжения Пиолы–Кирхгофа (Па), Q – дополнительные тепловые источники (Вт/м^3) [111].

Было проведено компьютерное моделирование нагрева режущей пластины Kennametal KC5510 CNGG432FS в зависимости от образовавшихся на поверхности покрытия трибокерамик: TiO_2 , CrO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$.

Для этого были созданы двумерные геометрические модели пластины KC5510, заготовки и исходящей от неё стружки при резе. Геометрические параметры в зоне резания были весьма условными и соответствовали минимальным для размещения достаточного числа пересечений конечных элементов (нодальных узлов сетки) при МКЭ-расчёте. Как известно, распределение тепла происходит во всём объёме инструмента [112], однако в данной работе для большей наглядности была смоделирована лишь небольшая зона резания размером в десятки микрон. Столь малая область позволит увидеть зоны и направления распределения тепла. Проведена ручная подгонка автоматически сгенерированной структурной сетки конечных элементов с целью экономии процессорного времени. Как можно видеть на рисунке 3.1, ближе к зоне резания элементы сетки измельчаются для наиболее точного моделирования теплопроводности. Точностью эксперимента вдали от области реза можно пренебречь в разумных пределах, поэтому элементы, находящиеся ближе к границам инструмента, укрупняются для уменьшения времени расчёта моделирования и нагрузки на систему. Угол наклона фрезы и воздушные зазоры были подобраны условно, но с оглядкой на реальное положение инструмента при обработке.

В качестве начальных и граничных условий были выбраны следующие параметры: начальная температура стружки, заготовки и резца с покрытием задана Initial Values $T = 293 \text{ K}$ (комнатная температура), источником тепловой энергии выбран Line Heat Source со значением 2 кВт/м , для передачи тепла от поверхности металла в воздушную среду и в резец от заготовки были подключены Surface-to-Ambient Radiation и Surface-to-Surface Radiation с коэффициентом эмиссии $\varepsilon = 0.8$.

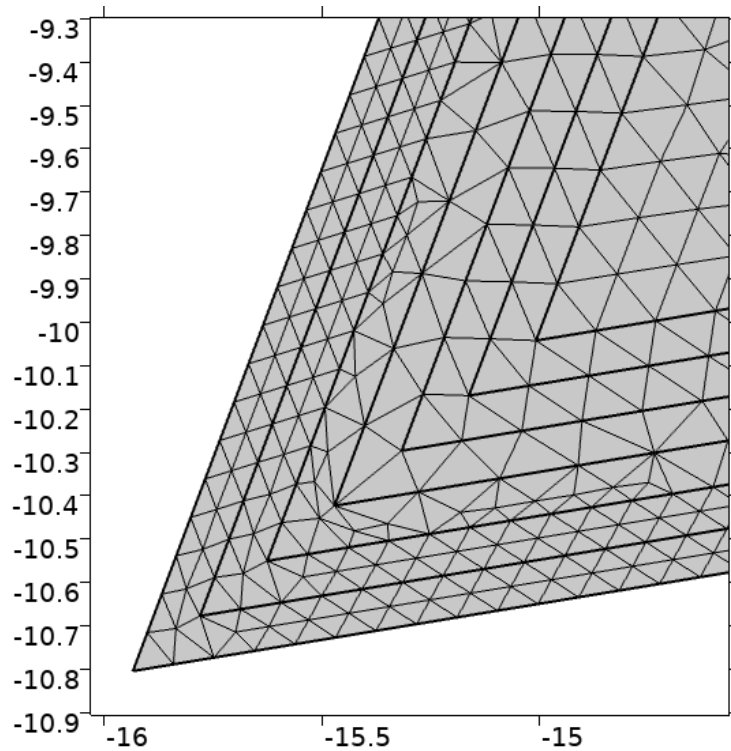


Рисунок 3.1 — Оптимизация сетки элементов расчёта вблизи зоны резания

WC-Co и AISI 304 из стандартной библиотеки COMSOL были выбраны в качестве материала режущего инструмента и заготовки, соответственно. Коэффициенты теплопроводности слоёв на основе комплексных нитридов и трибоплёнок, использующиеся в уравнении 3.2, были получены с помощью пикосекундного динамического анализатора термоотражения (time-domain thermoreflectance).

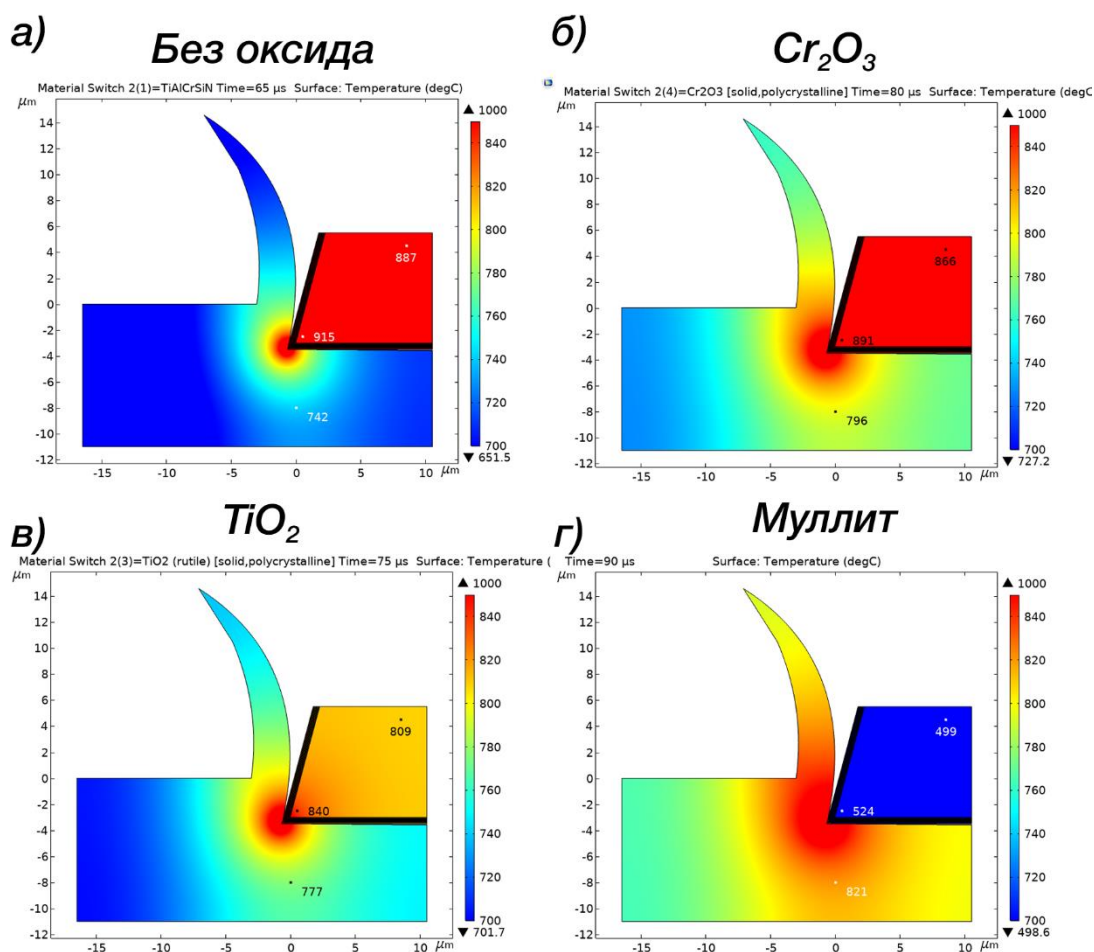


Рисунок 3.2 — Расчет методом конечных элементов распространения тепла в зоне резания штамповой стали инструментом с покрытием на основе (TiAlCrSiY)N без трибоплёнок (а), с плёнками Cr_2O_3 (б), TiO_2 (в) и муллита (г)

Известно, что с ростом температуры коэффициенты теплопроводности оксида алюминия и муллита значительно уменьшаются, в то время как для оксидов хрома и титана наблюдается рост теплопроводности с температурой. По этой причине, представлены расчеты теплопередачи на границе раздела «трибооксид – покрытие – стружка» для муллита. На рисунке 3.2 видно, что возникновение пленок трибооксидов типа муллит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) при нагреве в зоне резания значительно снижают коэффициент теплопроводности и выполняют термобарьерную функцию, защищая режущий инструмент от перегрева. Вместе с этим заметно, что такие теплостойкие покрытия отражают тепловую энергию в металл заготовки и стружку. Моделирование показало, что вследствие образования

плёнок муллита на поверхности резца значительный нагрев объёма обрабатываемого металла происходит даже за пределами активной зоны резания. Стационарный эксперимент не даёт полной картины о нагреве всей системы «заготовка-резец», так как не учитывает вращение заготовки, перемещение зоны резания и охлаждение набегающим потоком воздуха. Несмотря на это, жаростойкие авиационные сплавы на основе никеля, для резки которых и предполагается использование подобных адаптивных нитридных покрытий, способны кратковременно сопротивляться воздействию столь высоких температур без деградации своих физических и тепловых свойств. Также, как было показано на рисунке 3.2, стружка активно забирает тепло из зоны резания, предотвращая интенсивный нагрев заготовки.

В таблице 3.1 представлена зависимость температуры нагрева вблизи области резания резца без сформированного оксида, с плёнками оксида хрома, титана и муллита. Видно, что трибоплёнки муллита обладают экстраординарными теплозащитными свойствами, защищая от губительного воздействия нагрева твердосплавную WC-Co основу резца. При отсутствии активного отвода поступающей тепловой энергии эффективность покрытия с нанослоями муллита до 60% выше, нежели у многослойного покрытия без трибооксидов.

Таблица 3.1 — Зависимость температуры различных трибоплёнок от времени нагрева области резания

Время, мкс	Температура, °C			
	Без оксида	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Муллит
50	862	777	729	365
100	971	932	904	557
150	994	979	967	688
200	999	993	988	779
250	1000+	998	996	884
300	1000+	1000+	999	890
350	1000+	1000+	1000+	922
400	1000+	1000+	1000+	945

В многослойном покрытии на основе комплексного нитрида $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ во время высокоскоростного сухого резания образуются все вышеописанные трибооксиды. Они эффективно защищают от перегрева режущий инструмент, действуя совместно. Также стоит сказать, что образование некоторых оксидов разделено по времени. Некоторые плёнки — такие как муллит — в достаточном объёме образуются немного позже этапа приработки, когда плёнки хрома и титана уже могли потерять достаточную адгезию. Кроме того, на адаптацию (формирование новых фаз) покрытия затрачивается энергия, то есть появляется новый канал диссипации поступающей тепловой энергии. Благодаря высокой силе адгезии, низким коэффициентам теплопроводности и трения муллит показывает замечательные защитные свойства. Такие плёнки препятствуют экстенсивному росту нароста обрабатываемого материала, снижая риски разрушения многослойного покрытия, предотвращают перегрев подложки резца на основе инструментальной стали и, главное, остаются на покрытии до самого конца процесса резания.

Ограниченные условия экспериментального моделирования, несомненно, не дают полной картины о происходящих в объёме процессах нагрева системы «заготовка-резец», однако, они дают представление о влиянии сформированных в ходе сухого резания тонких плёнок различных трибооксидов на теплозащитные свойства всего покрытия. В дальнейших изысканиях требуется создание подробной трёхмерной системы с точными значениями количества и толщины каждого из слоёв и проверка полученных результатов на практике. Необходимо отметить, что проведённый в данной главе эксперимент принимал во внимание физические и тепловые свойства вещества лишь в объёмном состоянии, то есть при моделировании теплопроводности тонких плёнок не учитывалось влияние аморфизации и наноконфаймента, присутствующих в реальных плёнках на поверхности нитридного покрытия. Такое допущение, несомненно, требует уточнений в будущих исследованиях. Однако даже с учётом данных ограничений эксперимент наглядно показывает различие теплозащитных свойств между разными оксидами и инструментом без покрытия.

Заключение по главе 3

1. Наибольший вклад в снижение теплопроводности вносят равновесные стабильные оксиды с высокой силой адгезии. С помощью метода конечных элементов и программного пакета COMSOL Multiphysics был выяснен вклад каждого из таких оксидов на нагрев инструмента во время сухого резания.

2. Установлено, что область зоны резания, которая обычно составляет несколько миллиметров (в зависимости от глубины реза) нагревается резко с высокой скоростью (за несколько сотен микросекунд) до высоких температур (до 1000 °C). Очевидно, что такой интенсивный нагрев может быть губителен для режущего инструмента в условиях отсутствия смазочно-охлаждающей жидкости. Однако благодаря механизмам адаптации, проходящих в наноструктурированных нитридных покрытиях, тонкие плёнки трибооксидов работают в качестве тепловых барьеров, помогая отводить тепловую энергию от зоны резания через стружку и предотвратить чрезмерный нагрев как самого инструмента, так и металлической заготовки.

3. Установлено, что наибольший вклад в теплозащитные свойства вносят трибоплёнки муллитоподобного соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, снижая температуру в активной зоне до 60% в сравнении с резцом без покрытия.

Глава 4. Проведение квантово-химических расчётов для определения роли отдельных элементов в образовании трибооксидов

Трибоокисление развивается в открытой термодинамической системе в результате распада сложного нитрида и окисления его компонентов. Химический, фазовый состав и атомно-кристаллическая структура таких плёнок (вторичных структур) определяет их физико-химические и адгезионные свойства. При их возникновении на поверхности износа в зоне резания изменяются термические и фрикционные условия. Снижение коэффициентов теплопередачи и трения способствует адаптации режущего инструмента к условиям резания и продлевает его срок службы. Трибооксиды динамически возникают и уносятся из зоны резания. При этом наблюдается их естественная сепарация, в ходе которой плотно связанные с покрытием плёнки удерживаются в зоне резания и определяют рабочие свойства покрытия. Химический состав многослойного покрытия и его архитектура должны обеспечивать формирование плёнок трибооксидов с хорошим адгезионным сцеплением с покрытием, высокой пластичностью и твердостью, низкими коэффициентами трения и теплопроводности. Изменяя характер микролегирования многослойного покрытия, можно влиять на его окислительную способность и продуцировать трибооксиды с благоприятным сочетанием свойств. Компьютерные расчёты позволяют частично решить эту проблему, не прибегая к экспериментальному перебору составов износостойких покрытий.

В настоящей работе были использованы квантово-химические расчеты электростатического потенциала, основанные на методе функционала плотности (DFT) с помощью программы расчета «ArgusLab» с расширенной номенклатурой химических элементов в рамках методов MP2, AM1 и PM3 [113-115]. Приблизительные расчёты электронной плотности проводились на ограниченном числе атомов в пределах одной элементарной ячейки. Цель этих компьютерных расчетов — предсказание роли добавок Cr и микродобавок Si и Y в сложном нитриде на основе (TiAlCr)N на его механические и окислительные свойства.

При высокоскоростном сухом резании инструментов с покрытиями на основе системы (TiAlCrSi)N в зоне износа формируются трибооксиды, среди которых нами был ранее обнаружен оксид, близкий по своему составу к муллиту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [116]. По своим антифрикционным и термобарьерным свойствам он защищает покрытие от преждевременного износа. Известно, что оксиды со структурой, близкой к муллиту, могут включать в себя фрагменты оксида титана и хрома [117]. Можно предположить, что изменение содержания хрома и титана в сложном нитриде (TiAlCrSi)N повлияет на состав муллита, который возникает при экстремальных условиях износа в ходе резания. Представляет интерес установить влияние замещения атомов алюминия атомами хрома и титана на окислительную способность металлов и электронную структуру сложного оксида, ответственную за его высокую окислительную способность.

4.1 Влияние добавок Si и Y на электронную структуру трибооксидов

Известно, что Si и Cr повышают термическую стабильность нитридов [118], однако процессы влияния таких добавок на окислительную способность и, в особенности, на электронную структуру нитридов не совсем ясны. Поэтому, с целью развития теоретических методов конструирования теплозащитных нитридных покрытий, в настоящей работы проведены предварительные квантово-химические расчеты зонной структуры оксида Al – Si – O и ее изменений при введении хрома. Ниже приведены примеры квантово-химических расчетов оксида на основе $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9$.

На рисунке 4.1 представлены атомное размещение в элементарной ячейке Муллита (см. рисунок 4.1a) и рассчитанный электростатический потенциал (см. рисунок 4.1б).

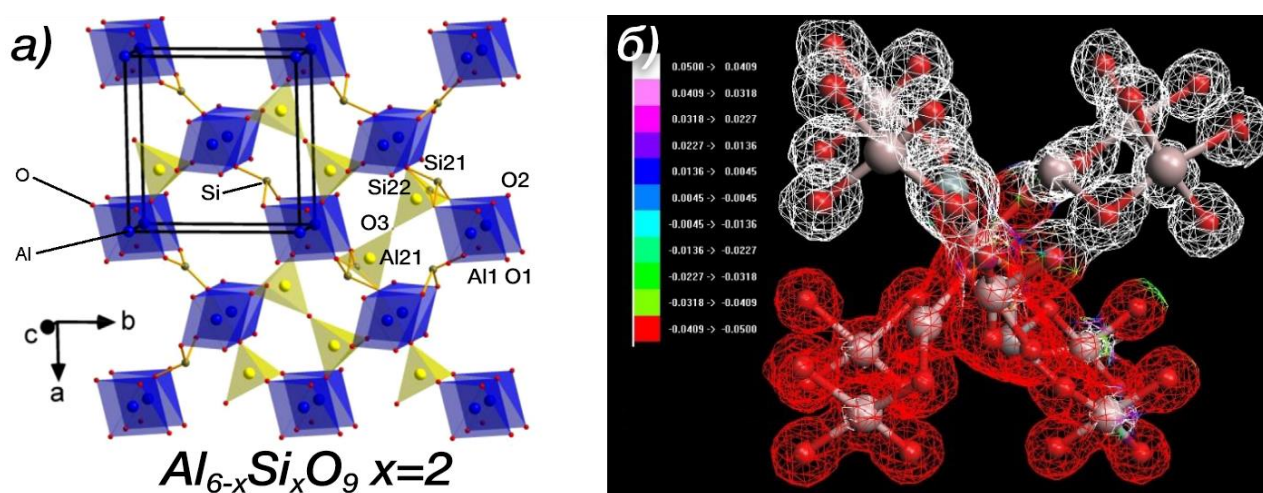


Рисунок 4.1 — Элементарная ячейка сложного оксида со структурой муллита на основе Al – Si – O (а) и рассчитанный электростатический потенциал в (б)

При расчёте распределения электростатического потенциала в кристаллической решетке учитывается распределение электронной плотности по различным векторам. Одним из ключевых факторов, определяющих транскрипцию и трансляцию межатомных сил связи в кристаллической решетке, являются изображения электростатического потенциала вокруг атомно-кристаллических структур, а также структура их поверхностей. Имея информацию о распределении электростатических потенциалов и рельефов поверхности функционально важных участков кристаллической решётки, можно эффективно изучать и визуально представлять свойства и структуры вещества. Распределение электростатического потенциала дает полезную информацию о реакционной способности вещества, в частности о его окислительной способности, что наиболее важно при изучении формирования трибооксидов.

На рисунке 4.2 представлены поверхности, соответствующие распределению электронной плотности в верхней незаполненной и нижней заполненной орбиталях для муллита на основе Al – Si – O.

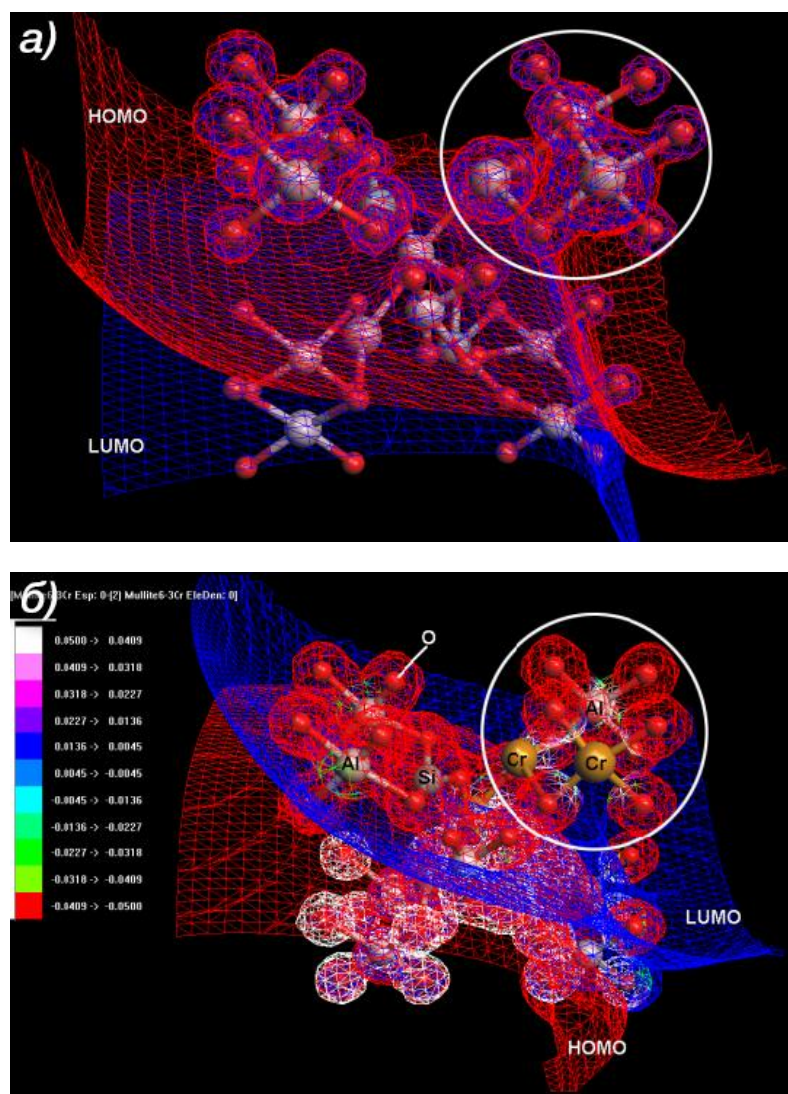


Рисунок 4.2 — Рассчитанные верхняя заполненная (HOMO) и нижняя незаполненная (LUMO) орбитали в элементарной ячейке муллита на основе Al-Si-O (a) и при замещении некоторых атомов алюминия атомами хрома (б)

Как показывают расчёты, замещение некоторых атомов алюминия на атомы хрома снижает гибридизацию электронов металла и кислорода. Эти области выделены белыми овалами на рисунках 4.2a и 4.2б. Эти предварительные примеры демонстрируют эффективность применения квантово-химических расчётов при исследовании окисления и формирования многокомпонентных оксидов со сложной кристаллической структурой. Данные расчёты также позволяют охарактеризовать изменение ширины запрещенной зоны трибооксидов в зависимости от их дисперсности и химического состава в связи с их термобарьерными свойствами,

реализуемыми фононным и электронным механизмами теплопереноса (см. рисунок 4.3).

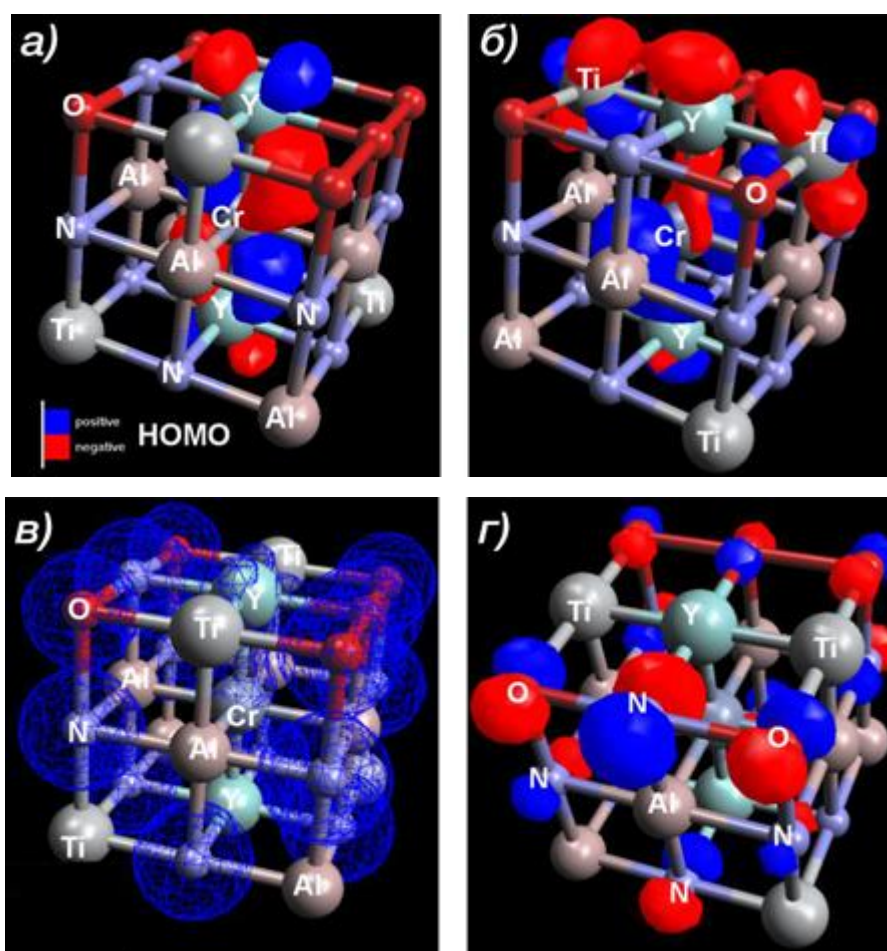


Рисунок 4.3 — 3D-модели электронной плотности ковалентных связей между металлическими атомами и атомами неметаллов в нитриде на основе $(\text{TiAlCrY})\text{N}$

Квантово-химические расчеты ковалентных связей в нитриде, легированном иттрием $(\text{TiAlCrY})\text{N}$, показали, что наблюдается гибридизация валентных электронов между атомами $\text{Y}-\text{Ti}$, $\text{Y}-\text{Cr}$. Это хорошо демонстрируется результатами расчётов, представленных на рисунке 4.3а, б. На рисунке 4.3в показано возникновение межатомных ковалентных связей атомов Cr с атомами N и O. Формирование оксинитрида хрома на ранней стадии окисления нитрида на основе $(\text{TiAlCrY})\text{N}$ будет подтверждено в *главе 7* методом РФЭС. При этом атомы

азота характеризуются большей активностью в формировании связей с атомами хрома, чем атомы кислорода. Это демонстрируется расчетами на рисунке 4.3г.

4.2 Влияние тугоплавких элементов на примере Hf на окислительную способность нитридного покрытия

Для расчётов принимали следующую электронную структуру элементов:

- Hf: $5s^2 6s^2 5p^6 5d^2$, N: $2s^2 2p^3$,
- Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$,
- Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$,
- Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$.

Комплексный нитрид имел кристаллическую структуру типа B1 Fm3m. На одной из граней элементарной ячейки размещали атомы кислорода (0.55 ML) для того, чтобы определить склонность металлов к конкурентному формированию связей с азотом и кислородом, поскольку окислительная способность нитрида имеет критическое значение для формирования защитных трибокерамик в ходе сухого высокоскоростного резания при экстремальных условиях нагружения покрытий на инструментах.

Рассчитывали изоэлектронные плотности на заполненных молекулярных орбиталях: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 60, 62. Это позволило представить распределение плотности электронов в ковалентных связях различных атомов металлов и неметаллов в пространстве элементарной ячейки.

На рисунке 4.4 представлены расчеты электронных состояний, полученные для различных молекулярных орбиталей ниже НОМО уровня.

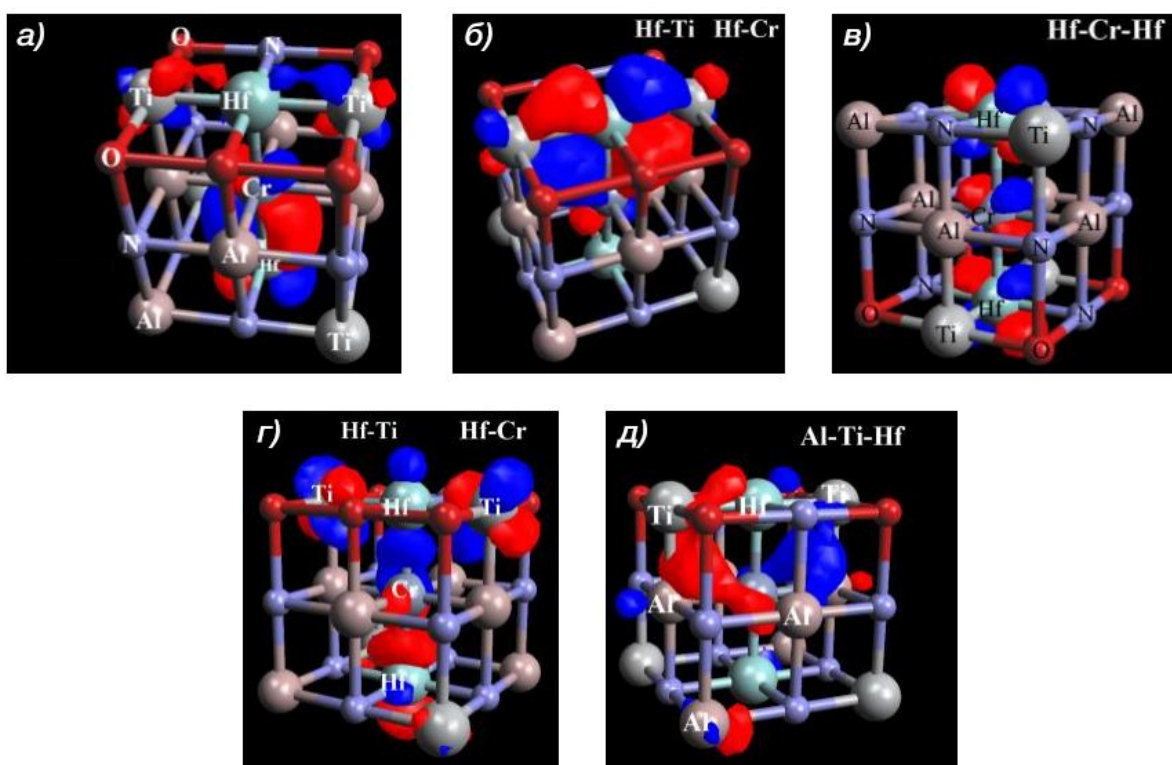


Рисунок 4.4 — 3D-модели электронной спиновой положительной (синий) и отрицательной (красный) плотности для ковалентных связей между металлическими атомами в нитриде $(\text{TiAlCrHf})\text{N}$, полученные квантово-химическими расчётами по программе ArgusLab

Эти расчеты позволили представить в пространстве металлические связи атомов Hf, Ti, Cr, Al в кристаллической решетке комплексного нитрида. Интерес представляют гибридизированные $2p$ уровни, организующие ковалентные связи Hf–Ti (а) Cr–Hf (б); Hf–Cr–Hf (в, г); Al–Ti–Hf (д) [119]. Такие поливалентные металлы, как Ti^{+4} , $\text{Cr}^{+5,6}$, Hf^{+4} , Al^{+3} формируют очень сложную электронную структуру. Как можно видеть на рисунке 4.5, в сложном нитриде эти металлы с атомами азота образуют по две-три связи, что обсуждается в [120], где предполагается их низкая окислительная способность вследствие небольшого количества потенциальных связей с азотом.

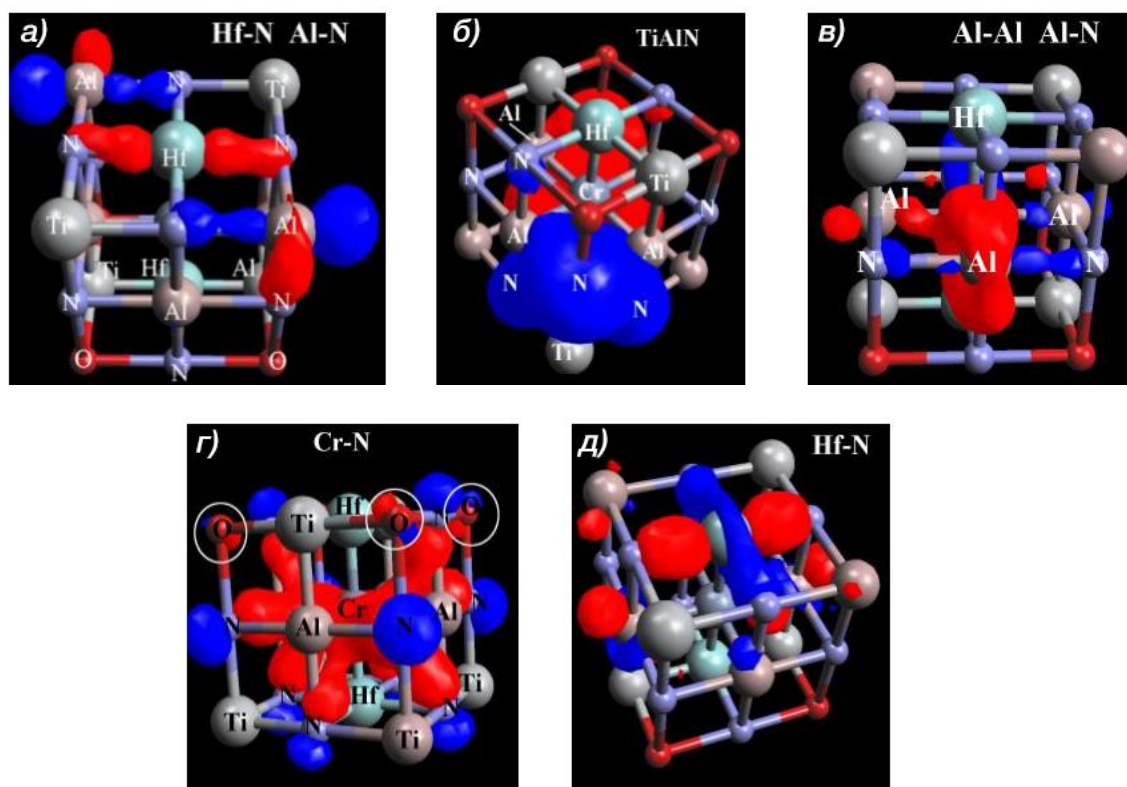


Рисунок 4.5 — 3D-модели электронной плотности для ковалентных связей между металлическими атомами и атомами азота в нитриде на основе (TiAlCrHf)N (овалом выделены атомы кислорода со спиновой поляризацией электронов)

Сканирование энергий молекулярных орбиталей позволило представить распределение электронной плотности в пространстве элементарной кристаллической ячейки сложного нитрида. При этом было установлено, что лишь в единственном случае возникала поляризация зарядового состояния на атомах кислорода в том случае, когда наблюдались связи атома хрома с атомами азота. На этом основании можно предположить, что в данном случае окисление сложного нитрида на основе (TiAlCrHf)N реализуется установлением межатомных взаимодействий с образованием оксинитрида хрома, а в последующем и оксида хрома. Это подтверждается и результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по окислению сложного нитрида (TiAlCrSiY)N. Другие атомы металлов (Ti, Al, Hf) на начальной стадии окисления сохраняют сильные ковалентные связи между собой и атомами азота. Как видно на рисунке 4.5а,

формируются связи $N - Al - N$. На рисунке 4.5б наблюдаются совпадающие по симметрии взаимодействия между занятыми орбиталями Al, (Al и Ti) атомов и тремя пустыми π^* -орбиталями атомов N(3 связи); Al–Hf–N(4 связи) (г, д). Благодаря своей амфотерности алюминий образует связи с азотом и гафнием одновременно, как это видно на рисунке 4.5в. Многочисленные вариации межатомных взаимодействий металлических атомов с атомами азота, которые наблюдаются при квантово-химическом моделировании на рисунке 4.5, трактуются в литературе [121].

Заключение по главе 4

1. Показана возможность применения квантово-химических расчетов электронной зоной структуры оксидов на примере многокомпонентного оксида Al–Si–O со структурой муллита и ее изменение при формировании неравновесных состояний в условиях частичного замещения атомов Al атомами Cr. Замещение в кристаллической решётке муллита некоторых атомов Al на атомы Cr снижает гибридизацию электронов металла и кислорода.

2. Квантово-химические расчеты молекулярных орбиталей в решетке нитрида $TiAlCr(Y,Hf)N$ показали, что такие поливалентные металлы, как Ti^{+4} , $Cr^{+5,6}$, Hf^{+4} , Al^{+3} формируют очень сложную пространственно-организованную электронную структуру. В многокомпонентном нитриде эти металлы образуют двойные и тройные межатомные связи с незаполненными орбиталями атомов азота.

3. Квантово-химические расчеты склонности к окислению этих покрытий с микродобавками Hf и Y показали, что эти химические элементы являются более инертными по сравнению с хромом и преимущественно участвуют в формировании межатомных связей с металлами Al, Ti, Cr, влияя на механические свойства нитридных покрытий.

Глава 5. Измерение износа при высокоскоростном сухом резании

Как известно, изнашивание — процесс отделения материала с поверхности твердого тела и (или) увеличения его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела, а износ — результат изнашивания, определяемый в установленных единицах, который может выражаться в единицах длины, объема, массы и др. Соответственно, износостойкость определяет свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания [122].

Определение износостойкости осуществляется различными видами испытаний [123]:

- Лабораторные испытания образцов материала
- Лабораторные испытания малогабаритных образцов
- Стендовые испытания
- Полигонные испытания
- Эксплуатационные испытания

Вышеописанные виды испытаний отличаются своими условиями и характеристикой выходных данных, поэтому выбор конкретного вида испытаний должен определяться из поставленного набора целей и решаемых задач.

Разрушение покрытия при работе быстрорежущим инструментом инициируется адгезионными процессами в условиях наростообразования, в которых работает данный инструмент. В этих условиях резко усиливается роль усталостных процессов, связанных с воздействием на покрытие знакопеременных нагрузок. В условиях активного наростообразования покрытие разрушается более интенсивно, при этом нивелируется различие в эффективности инструмента с различными по составу покрытиями [124-125]. Динамика развития очагов износа быстрорежущего инструмента с покрытиями включает стадии приработки, стабильного и катастрофического изнашивания.

Приработка режущего инструмента является важной стадией износа, на которой наблюдается накопление повреждений в поверхностных слоях инструмента (этап приработки отмечен цифрой I на рисунке 5.1). При реализации адгезионного механизма износа на режущей кромке формируется нарост в результате локализованной гигантской пластической деформации обрабатываемого материала. Также во время этапа приработки начинается и развивается самоорганизация сложных нитридных покрытий, благодаря которой осуществляется переход в стабильную стадию установившегося изнашивания (цифра II на рисунке 5.1). В случае перспективных многослойных покрытий при резании сложных сталей и сплавов нарост эволюционирует в течение стадии приработки. Отрыв такого нароста может сопровождаться нарушением сплошности покрытия, при котором происходит разрушение нескольких слоёв или даже «оголение» самого инструмента. Важным в данном случае является скорость прохождения фазы I, наступления фазы II и её продолжительность перед тем, как инструмент совершит переход в область фазы III (см. рисунок 5.1). Последняя фаза работы — стадия катастрофического износа, во время которой вследствие значительного износа режущего инструмента возникает большая сила трения, температура резко возрастает. Эксплуатировать инструмент на данной стадии уже невозможно, так как существует вероятность его полного разрушения. При этом скорость увеличения лунки износа на различных этапах отличается:

$$V_I(t) > V_{II}(t) \ll V_{III}(t), \quad (5.1)$$

где $V_*(t)$ — скорость износа инструмента (мкм/мин) на различных стадиях сухого резания.

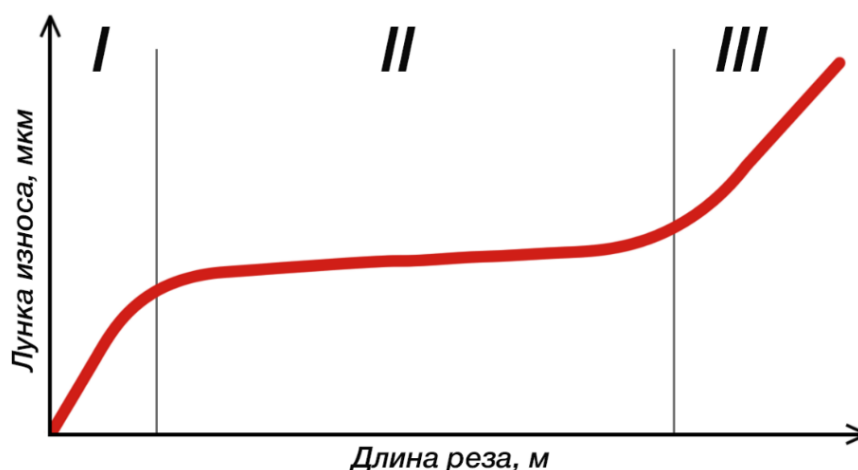


Рисунок 5.1 Схема стадий износа режущего инструмента: этап приработки (I), стадия стабильного износа (II), период катастрофического износа (III)

Стоит принимать во внимание, что в определении времени жизни инструмента критическую роль играют условия резания, такие как скорость реза, подача, глубина и сила реза и даже угол наклона инструмента по отношению к заготовке. Величина силы, которую испытывает контактная поверхность резания можно выразить через формулу (5.2) [126]:

$$N_f = q_{e-f} \frac{d_w}{\sin k_r} h_f \approx \frac{HB}{3} \frac{d_w}{\sin k_r} h_f, \quad (5.2)$$

где q_{e-f} – контактное напряжение, d_w – глубина реза, k_r – угол реза, h_f – ширина контактной поверхности, HB – твёрдость обрабатываемого материала по Бринеллю.

В ранних работах было показано, что наиболее благоприятными условиями для использования комплексных нитридных покрытий является чистовая обработка с высокой скоростью и небольшой глубиной резания [127, 128]. Нарушение режимов резания может привести к увеличению этапа приработки и уменьшению фазы стабильного износа инструмента вследствие неполного образования лишь части защитных трибоплёнок на поверхности покрытия.

Для определения величины износа покрытий различного состава и композиций измеряли ширину лунки износа на передней грани режущей кромки

инструмента на оптическом микроскопе Mitutoyo TM. Эта величина служила мерой износа инструмента с покрытием. Для каждого времени резания проводили три испытания. При этих условиях дисперсия полученных результатов не превышала 10 %. Морфологию поверхности износа исследовали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-35C. Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения и дифракционные исследования проводили на электронном микроскопе Philips CM30.

5.1 Характеристики износа многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N и однослойного (TiAlCrSiY)N покрытий

В качестве базы для сравнения преимущества адаптивных износостойких покрытий на основе комплексных нитридов была выбрана фреза производства фирмы Oerlikon Balzers с лучшим покрытием этого класса на основе (AlTi)N.

Испытания на резание проводились фрезерованием различных металлов и сплавов при помощи модифицированного токарного станка с ЧПУ Nakamura SC450 при одинаковых скоростях, глубине реза и подачи материала. Условия металлообработки подбирались таким образом, чтобы обеспечить температуру процесса в районе 900 – 1000 °С. Такая температура является оптимальной для образования защитных трибооксидов. Величины лунки износа измерялись с помощью оптического микроскопа Olympus BX43 и стилусного профилометра Alpha-Step D-120.

Как видно на рисунке 5.2, нитридные покрытия на основе (TiAlCrSiY)N даже в однослойном исполнении имеют существенные преимущества по сравнению с широко применяемыми лучшими покрытиями фирмы BALZERS при резании труднообрабатываемого авиационного сплава на основе никеля ХН45МВТЮБР (47-48 HRC) при сухом резании со скоростью 60 м/мин. Даже в начальный период фрезерования ширина лунки износа у покрытия Balzers выше и составляет 124 мкм против 99 и 100 у однослойного нитридного покрытия с содержанием Al 55 ат.% и

60 ат.% соответственно. Значительная разница в износе сохраняется на всём промежутке процесса обработки. Видно, что покрытие Balzers перешло в стадию критического износа уже после 400 м, в то время как нитридные могут продолжать работать и после 800 м.

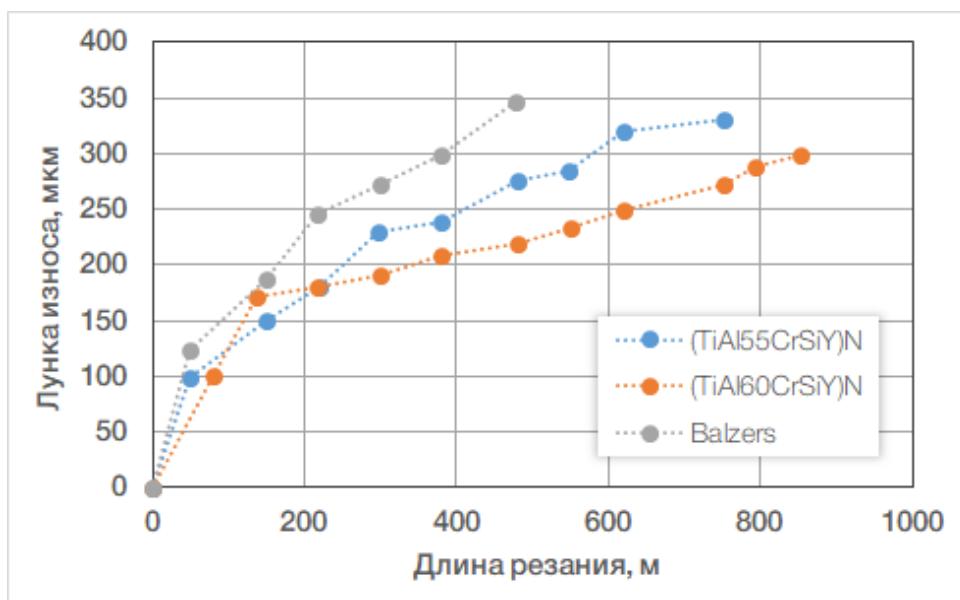


Рисунок 5.2 — Износостойкость однослойных износостойких покрытий при сухом резании со скоростью 60 м/мин жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР (47-48 HRC) в сравнении с лучшим покрытием этого класса (TiAlCr)N фирмы Oerlikon Balzers

Установлено, что покрытие на основе сложного нитрида с содержанием алюминия 60 ат.% лучше противостоит износу. Скорее всего, это связано с тем, что алюминий как наиболее склонный к окислению элемент при повышении концентрации более активно связывается с другими элементами, содержащимися в покрытии, и кислородом из окружающей среды. То есть на поверхности такого покрытия формируется большее количество стабильных трибоплёнок, нежели при меньшей концентрации алюминия.

Для определения важности и перспективности многослойных покрытий были проведены испытания на резание штамповой стали 4Х5МФ1С двух

покрытий: однослойного (TiAlCrSiY)N и многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N с несколькими бислоями.

На рисунке 5.3 представлен график зависимости длины реза до минимального износа (с шириной лунки в 300 мкм) от скорости для многослойного и однослойного покрытий при обработке инструментальной штамповой стали 4X5MФ1С.

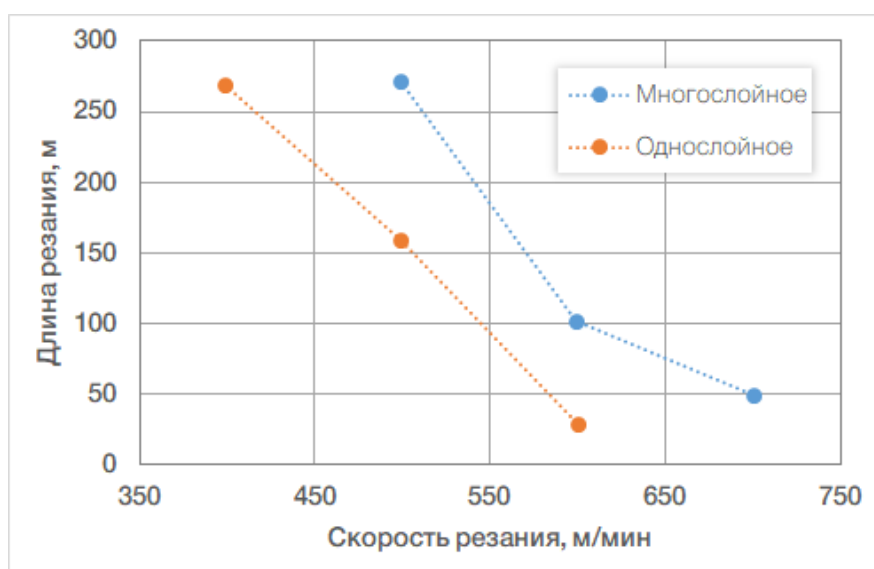


Рисунок 5.3 — Зависимость износа однослойного (TiAlCrSiY)N и многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N покрытий от скорости сухого резания штамповой стали 4X5MФ1С с твердостью 53–55 HRC

Скорость резания и глубина подачи подбирались с целью выхода на рабочие температуры обработки (до 1000 °С). Видно, что многослойное нитридное покрытие имеет заметное преимущество в сравнении с однослойным. При одинаковой скорости реза в 500 м/мин фреза с многослойным покрытием обработала на 124 м больше металла, нежели фреза с однослойным. С возрастанием скорости (а значит, и температуры) до 600 м/мин, разница немного сокращается, однако, сохраняется на всём диапазоне скоростей. Кроме того, многослойное покрытие позволяет ещё сильнее повысить скорость фрезерования, в то время как однослойное переходит в стадию критического износа и не способно

дальше выполнять свою функцию. Дальнейшее увеличение скорости при резании данной штамповой стали одинаково губительно для обоих типов покрытия и приводит к его резкому изнашиванию и разрушению. Это подтверждает предположение о важности условий обработки для процессов адаптации подобных нитридных покрытий.

Как было сказано, условия резания (и температура) определяют время жизни инструмента. Так, для определения оптимальной скорости резания стали жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР был проведён эксперимент на инструменте с многослойным покрытием. На рисунке 5.4 видно, что динамика ширины лунки износа критически зависит от скорости обработки: так, при скорости выше 80 м/мин классическая фаза нормального износа не наступает, она скачкообразно переходит в стадию критического износа.

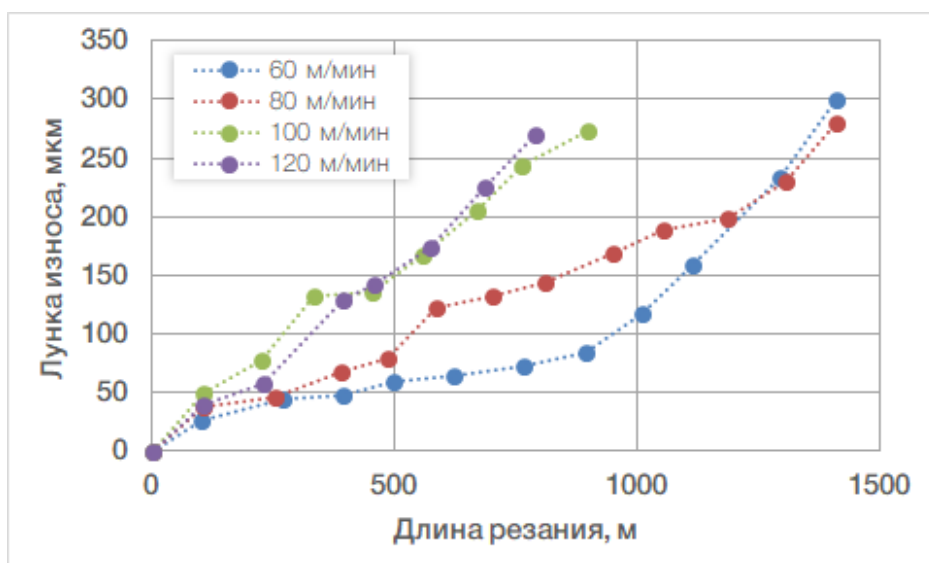


Рисунок 5.4 — Износ многослойного покрытия при скоростях резания 60, 80, 100 и 120 м/мин. при фрезеровке жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР

Максимальная длина реза никелевого сплава составила 788 и 896 м для 120 и 100 м/мин соответственно. При обработке со скоростью 60 и 80 м/мин, напротив, чётко видна зона установившегося износа, которая плавно переходит в фазу катастрофического износа. При этом длина реза составила 1410 и 1473 м для 60 и 80 м/мин., соответственно. На основе полученных данных можно сделать вывод,

что, возможно, при повышенной скорости и, следовательно, температуре фрезерования защитные трибоплёнки не образуются на поверхности нитридного покрытия, либо их адгезия к покрытию становится недостаточной и они уносятся стружкой.

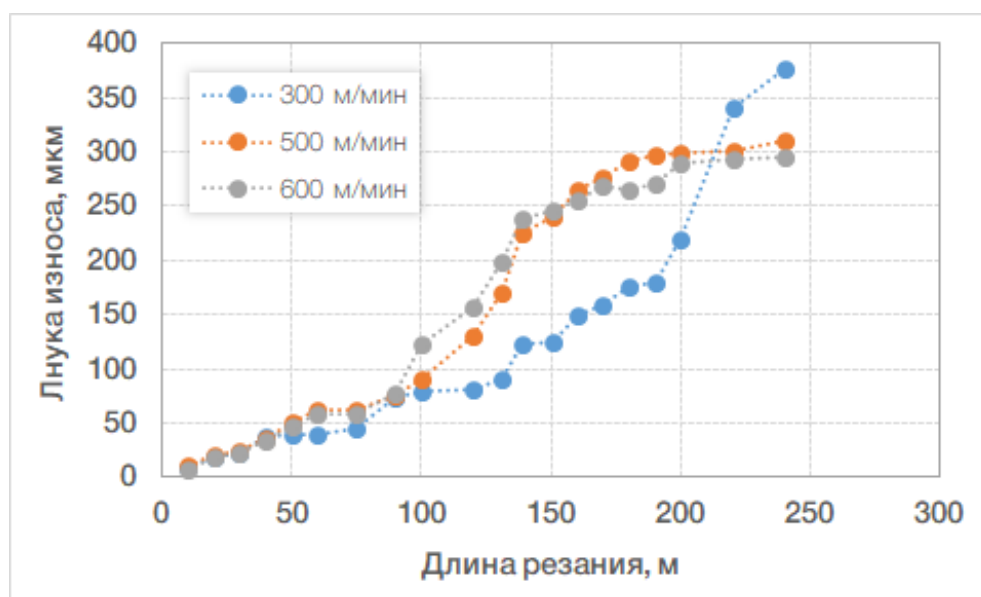
Установлено, что стадия приработки для многослойного покрытия на основе $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ весьма кратковременна. Уже на этой начальной стадии износа накопление повреждений тормозится возникающими плёнками трибокерамик. Как было показано в *главе 3*, на поверхности покрытий на основе неравновесного нитрида со сложной композицией тонкие плёнки трибокерамик, радикально изменяют теплофизические свойства в зоне контакта режущего инструмента и обрабатываемого изделия. Такие ионно-плазменные покрытия проявляют свои положительные защитные свойства при сверхвысоких скоростях резания, когда создаются условия для генерации защитных пленок трибооксидов, затрудняется трансграничная передача тепла и многослойное покрытие проявляет явное преимущество по сравнению с однослойным.

5.2 Характеристики износа покрытия $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$

Известно, что существует группа металлических химических элементов, которые склонны к активному образованию химической связи с другими элементами. Такие металлы называют поливалентными. В эту группу входят, например, вольфрам и ниобий [129, 130]. W при температуре 500 – 900 °C образует наибольшее количество оксидов и других соединений. В случае адаптивных покрытий, реализующих принцип трибоокисления, такой поливалентный элемент может быть крайне полезен.

С этой целью было испытано покрытие на основе бислоёв $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$ при токарной обработке инструментальной штамповой стали 4X5МФ1С. Как видно на рисунке 5.5, покрытие при скорости резания 300 м/мин имело небольшое преимущество на стадии приработки по сравнению с работой при более высоких

скоростях. Ширина лунки износа при этом не превышала 100 мкм. Однако при резании на скорости 500 и 600 м/мин фаза приработки проходила значительно быстрее: уже после 150 м резания износ стабилизировался и наступала стадия установившегося нормального износа, в то время как при пониженной скорости резания в 300 м/мин износ покрытия резко возрастал уже после 200 м резания до лунки шириной 345 мкм (против 300 мкм у режимов с более высокой скоростью). Иными словами, покрытие проявляло свойства адаптации к условиям резания лишь при высоких скоростях обработки металла. Исследование фазовых превращений на поверхности износа (*см. главу 5*) установило, что это обусловлено формированием плёнок трибооксидов с протекторными антифрикционными и теплозащитными свойствами.



в виде монослоя толщиной 0.3 мкм с примерно равной атомной концентрацией каждого из элементов. Испытание фрезерованием со скоростью реза 600 м/мин проводили на нержавеющей стали AISI 304 с высоким содержанием хрома и никеля и твёрдостью 129 НВ. Сравнение проводили с фрезой фирмы Oerlikon Balzers, покрытой нитридом AlTiN.

Испытание, результаты которого изображены на рисунке 5.6, показало, что покрытие из высокоэнтропийного нитрида при 1200 м резания обладает большей износостойкостью по сравнению с традиционным покрытием на основе AlTiN, которое широко применяется для обработки штамповых сталей.

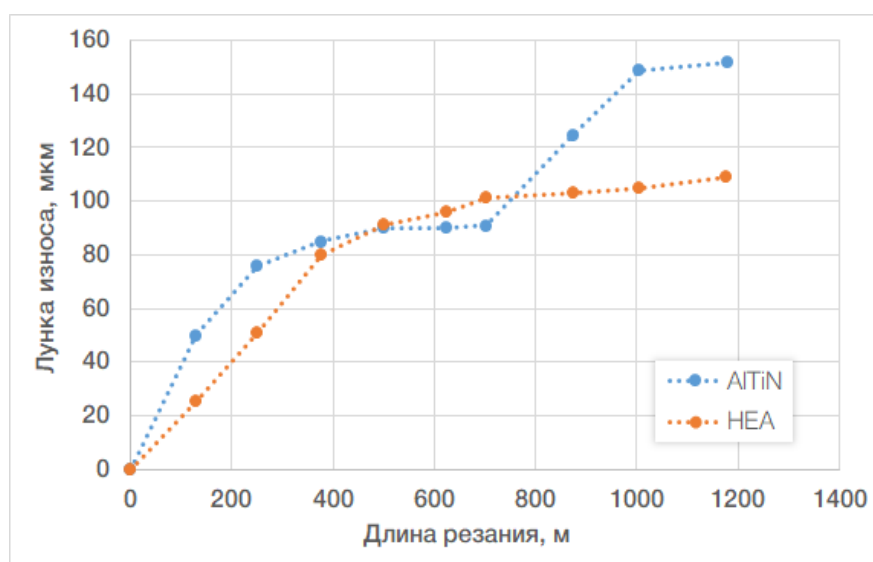


Рисунок 5.6 — Кривые износа режущего инструмента с различными нанесенными PVD-покрытиями при резании нержавеющей стали AISI 304

Видно, что, несмотря на преимущество в виде меньшей лунки износа у AlTiN во время этапа приработки, фаза установившегося износа у данного покрытия наступает позже (после 1000 м), у ВЭС – уже после 400 м. Кроме того, заметно резкое изменение ширины лунки износа после 600 м у классического нитрида, что может привести к нежелательным вибрациям и ухудшению качества обрабатываемой поверхности заготовки при столь высокой скорости резания. В конечной точке эксперимента величина лунки износа составляет 100 мкм и 157 мкм для (AlCrZrTiTa)N и AlTiN соответственно.

Можно с уверенностью сказать, что покрытие на основе высокоэнтропийного нитрида (AlCrZrTiTa)N доказало свои исключительные защитные свойства даже в однослойной конфигурации по сравнению с классическим AlTiN. Такое преимущество может объясняться тем, что благодаря значительному количеству элементов, содержащихся в покрытии, и их высокой концентрации создаются условия для образования на поверхности такого покрытия большого количества и разнообразия тонких защитных трибоплёнок, которые одновременно снижают коэффициент трения и передачу тепла в тело режущего инструмента.

Заключение по главе 5

1. Проведены лабораторные испытания износа образцов режущих пластин с покрытиями на основе однослойного (TiAlCrSiY)N, многослойных (TiAlCrSiY)N/WN, (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N, и однослойного высокоэнтропийного нитрида (AlCrZrTiTa)N при различной скорости резания широкого спектра труднообрабатываемых металлов и сплавов без применения смазывающе-охлаждающих жидкостей.

2. Установлено, что все изученные покрытия показывают исключительно высокие характеристики по времени жизни режущего инструмента по сравнению со стандартной фрезой Oerlikon Blazers с нанесённым покрытием на основе TiAlN. Данное преимущество сохраняется на во всех режимах и скоростях резания. Однако, стоит заметить, что при малой скорости процесса металлообработки превосходство таких покрытий нивелируется, и адаптивные нитридные покрытия показывают себя на уровне классического TiAlN.

3. Показано, что увеличение концентрации Al до 60 ат.% в однослойном покрытии (TiAlCrSiY)N увеличивает стойкость инструмента к износу по сравнению с концентрацией Al в 55 ат.%.

4. Продemonстрировано, что время жизни фрезы KC5510 с многослойным (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N покрытием выше, нежели с однослойным (TiAlCrSiY)N: в 1.7 раза при скорости 500 м/мин и в 3.5 раза при скорости 600 м/мин при фрезеровании штамповой стали 4X5МФ1С с твердостью 53–55 HRC.

5. Установлено, что, хотя рассматриваемые в диссертации нитридные покрытия гораздо лучше выдерживают повышенные скорости резания по сравнению с классическими, такие адаптивные покрытия должны работать при оптимальных условиях, при которых в начале процесса обработки поддерживается высокая температура (от 500 °С до 1100 °С). Выяснено, что для многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N наиболее оптимальной скоростью является 60 – 80 м/мин при резании ХН45МВТЮБР.

6. Обнаружено, что добавление слоёв с поливалентными металлами также улучшает сопротивление износу. Так, многослойное покрытие на основе (TiAlCrSiY)N/WN показало отличное время жизни при точении инструментальной штамповой стали 4X5МФ1С. Причём при скорости резания 500 – 600 м/мин темпы формирования нароста и лунки износа были на 20 % меньше, нежели при 300 м/мин.

7. Зафиксировано, что ширина лунки износа у однослойного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N в 1.6 раза ниже, нежели у классического AlTiN при резании нержавеющей стали AISI 304 при скорости 600 м/мин.

Объяснение выдающихся характеристик и детальное описание физики процесса адаптации нитридных покрытий будут рассмотрены в следующих главах.

Глава 6. Исследование морфологии износа поверхности резца после высокоскоростного сухого трения

Анализ характера износа и площади нароста играет важную роль для определения времени жизни режущего инструмента, так как чрезмерное его образование может привести к увеличенному износу и преждевременной поломке пластины.

Существуют следующие основные виды износа [131, 132]:

- Износ по задней поверхности — абразивный вид износа, следствием которого является истирание задней поверхности режущего инструмента. Происходит он из-за трения задней поверхности инструмента об обрабатываемую поверхность. Такой износ является наиболее предпочтительным, так как наступает он постепенно и предсказуемо. Если в ходе обработки последовательно возникает износ по задней поверхности, то это признак нормальной эксплуатации инструмента.
- Образование бороздки — возникает на уровне глубины резания. Причиной такого износа может стать корка на поверхности заготовки или твердые микровключения в обрабатываемом материале. Данный вид износа обусловлен упрочнением обрабатываемой поверхности и характерен для вязких материалов, таких как нержавеющие и жаропрочные стали.
- Пластическая деформация — если в процессе обработки генерируется слишком большое количество тепла и вдобавок возникает механическая перегрузка пластины, то под воздействием температуры размягчается твердый сплав, кобальтовая связка плавится и происходит пластическая деформация режущей кромки.
- Износ по передней поверхности — износ по передней поверхности наступает вследствие того, что горячая стружка, сталкиваясь с передней поверхностью режущего инструмента, разлагает кобальтовую связку и растворяет карбид вольфрама. Твердые включения в обрабатываемом материале врезаются в

пластину, покрытие скалывается, и его частицы вдавливаются в переднюю поверхность. Износ по передней грани всегда выше, чем по задней. По этой причине в настоящей работе исследовали износ по передней грани режущей кромки в качестве характеристики износостойкости режущего инструмента.

- Выкрашивание режущей кромки — чаще всего причиной такого вида износа служат твердые микровключения в обрабатываемом материале, вибрации, а также прерывистое резание.
- Наростообразование — при высоком давлении и низкой температуре в зоне резания обрабатываемый материал может прилипать к режущей кромке, а потом при отрыве этого нароста он захватывает с собой частички покрытия и основу сплава, соответственно, пластина быстро разрушается. Дополнительной проблемой является то, что при образовании данного нароста геометрия пластины меняется, и это может сказаться как на качестве обрабатываемой поверхности, так и на ее конечном чистовом размере. Как правило, наростообразование происходит при обработке вязких материалов, таких как нержавеющая сталь или алюминий.
- Термические трещины — трещины, перпендикулярные режущей кромке. Возникает из-за разницы температур между нагретым и охлажденным состоянием режущей кромки. Трещины особенно характерны для фрезерования, так как используется несколько зубьев инструмента, которые попеременно то находятся в материале, то выходят из него, подвергаясь таким образом быстрой смене температуры.
- Разрушение пластины — сочетание механической и термической нагрузки является таким большим, что пластина разрушается в первые секунды работы, причем одновременно и по задней, и по передней поверхности. Причиной, как правило, является один из предшествующих видов износа. Также, возможно, установлены сильно завышенные режимы резания или некорректно выбрана геометрия пластины.

6.1 Покрyтия на основе многослойного (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N и однослойного (TiAlCrSiY)N

С целью определения характера износа режущие пластины с покрытием на основе нитрида (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N были исследованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопий (см. рисунок 6.1). На рисунке 6.1а заметно, что в исходном состоянии покрытие имеет нанокристаллическое строение с размером кристаллов порядка 10 нм. При этом темно-светлый контраст обусловлен концентрационной неоднородностью по хрому. Деформация нитридного покрытия весьма значительна уже на ранней стадии износа. Данные просвечивающей электронной микроскопии нитридного покрытия под наростом подтверждают это положение. На рисунке 6.1б показана микроструктура нитридного покрытия на ранней стадии износа при длине резания 5 м. На поверхности покрытия сформировались нарост и аморфная пленка трибооксидов, которая представлена сплошными линиями. Под тонкой пленкой трибооксидов в массиве аморфизированного нитридного покрытия (1) формируются области кристаллизации (2) (см. рисунок 6.1е). Как представлено на рисунке 6.1в, при увеличении длительности резания до 15 м покрытие аморфизируется по всему объему и кристаллические области занимают незначительный объем. При увеличении длительности резания до 30 м (см. рисунок 6.1г) формируется пленка трибооксида толщиной порядка 4 нм, под которой покрытие вновь кристаллизуется. На рисунке 6.1д заметно, что некоторые области покрытия начинают заново кристаллизироваться. Данный процесс свойственен для металлов, испытывающих интенсивные пластические деформации, это называется динамической рекристаллизацией. При длине резания 100 м (см. рисунок 6.1е) увеличивается толщина пленки трибооксидов до 20 нм, а нитридное покрытие частично кристаллизуется. То есть, на начальных стадиях износа при резании под влиянием экстремальных локализованных деформаций в нитридном покрытии наблюдается циклическая структурная аморфизация и

кристаллизация, что свидетельствует о высокой степени неравновесности деформированного состояния приповерхностных слоев покрытия.

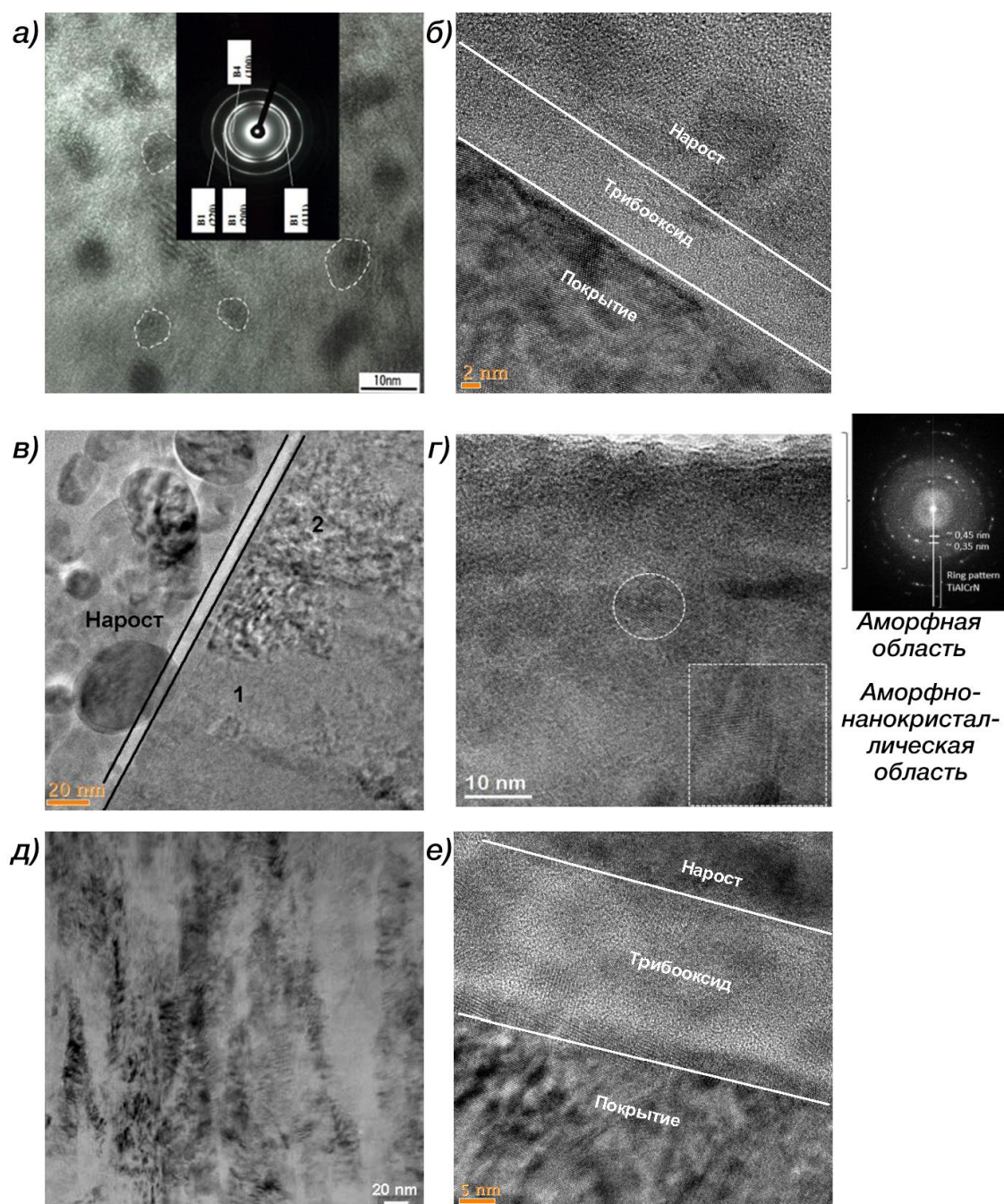


Рисунок 6.1 — Структура поперечного сечения однослойного покрытия до износа (а) и на разных стадиях износа при резании длиной 5 м (б), 15 м (в), 30 м (г), 60 м (д) и 100 м (е) (просвечивающая электронная микроскопия, светлое поле)

На рисунке 6.2 представлена морфология поверхности и зоны износа концевой фрезы, изображения получены методом РЭМ.

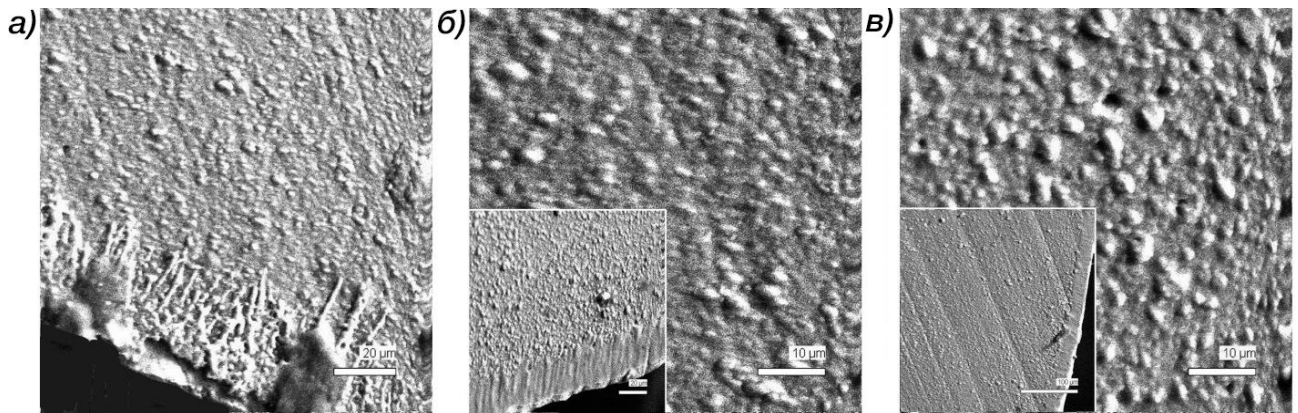


Рисунок 6.2 — Морфологии поверхности и зоны износа концевой фрезы с многослойным покрытием $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ на различных стадиях резания. Длина резания: 5 м (а), 30 м (б) и 80 м (в)

Как видно на рисунке 6.2а, на начальной стадии износа нарост формируется на передней грани пера концевой фрезы. Немногочисленные пленки оксидов возникают на поверхности покрытия уже на этой стадии износа. Нарост исчезает без разрушения твердого покрытия и подложки резца. Плотность оксидных пленок на покрытии увеличивается в течение стадии, следующей после этапа приработки (см. рисунок 6.2б). Как видно на рисунке 6.2в, в ходе стабильного износа формируется несколько фракций оксидных пленок. Размер частиц оксидных плёнок существенно различаются между собой.

На рисунке 6.3 представлено СЭМ-изображение контактной поверхности стружки на различных стадиях резания.

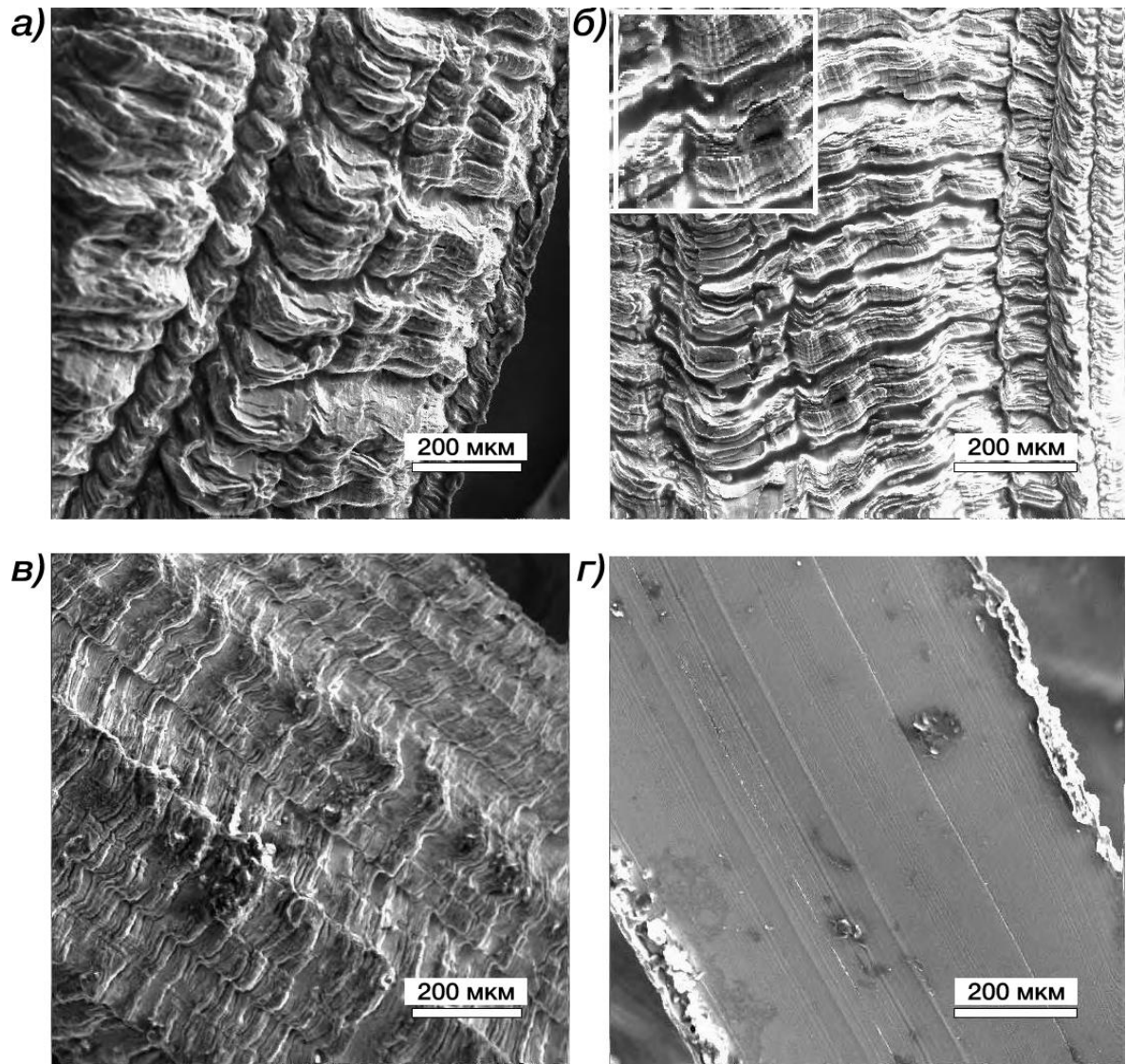


Рисунок 6.3 — Влияние длительности резания на микрорельеф контактной поверхности стружки штамповой стали Н13 при её механической обработке со скоростью 600 м/мин фрезой с многослойным покрытием на основе (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N; длина резания: 5 м (а), 15 м (б), 30 м (в) и 80 м (г)

В начальные моменты приработки при длине резания до 20 м на поверхности режущей кромки формируется нарост, и наблюдается прерывистый отрыв стружки с громадной локализованной пластической деформацией (см. рисунок 6.3а). Площадь поверхности стружки чрезвычайно развита и покрыта многочисленными следами пластического течения металла. При этом сдвиговая деформация не наблюдается. Деформация развивается массопереносом на атомарном уровне. При 30 м резания на поверхности покрытия начинают формироваться плёнки

трибооксидов, фрикционные свойства поверхности изменяются, снижается коэффициент трения, и на поверхности стружки можно различить микрополосы сдвига, которые не взаимодействуют между собой. Эти области выделены на рисунке 6.3б. Характер деформации изменяется от изотропной на частично анизотропную. Удельная поверхность стружки уменьшается по сравнению с формирующейся на начальной стадии приработки. Подводимая извне энергия рассеивается не только на течение металла, но и на сдвиговую деформацию. Можно полагать, что скорость течения металла скачкообразно снижается. На этой стадии резания на поверхности режущего инструмента увеличивается количество микронаростов. При резании на расстоянии до 60 м (см. рисунок 6.3в) рельеф поверхности стружки сглаживается, и ее суммарная площадь значительно снижается. Следы пластического течения на поверхности стружки занимают малую долю поверхности и полностью исчезают при 140 м (см. рисунок 6.3г) резания на установившейся стадии резания. Эта трансформация механизмов деформации металла при отрыве стружки происходит без изменения ее массы, уносимой в каждый момент.

Профилограмма шероховатости стружки в поперечном направлении, полученная методом лазерной профилометрии, представлена на рисунке 6.4. При 20 м резания высота бороздок и трещин находится в пределах $-32 \text{ — } +52 \text{ мкм}$ и обусловлена ярко выраженным пластическим течением металла в процессе резкого возрастания силы резания (см. рисунки 6.4а и б). При 30 м резания разбег в высотах и провалах рельефа поверхности находится в диапазоне $\pm 30 \text{ мкм}$ (см. рисунок 6.4в). При 60 м резания этот диапазон снижается и составляет $\pm 17 \text{ мкм}$, и он снижается до $\pm 10 \text{ мкм}$ на установившейся стадии резания (см. рисунок 6.4 г).

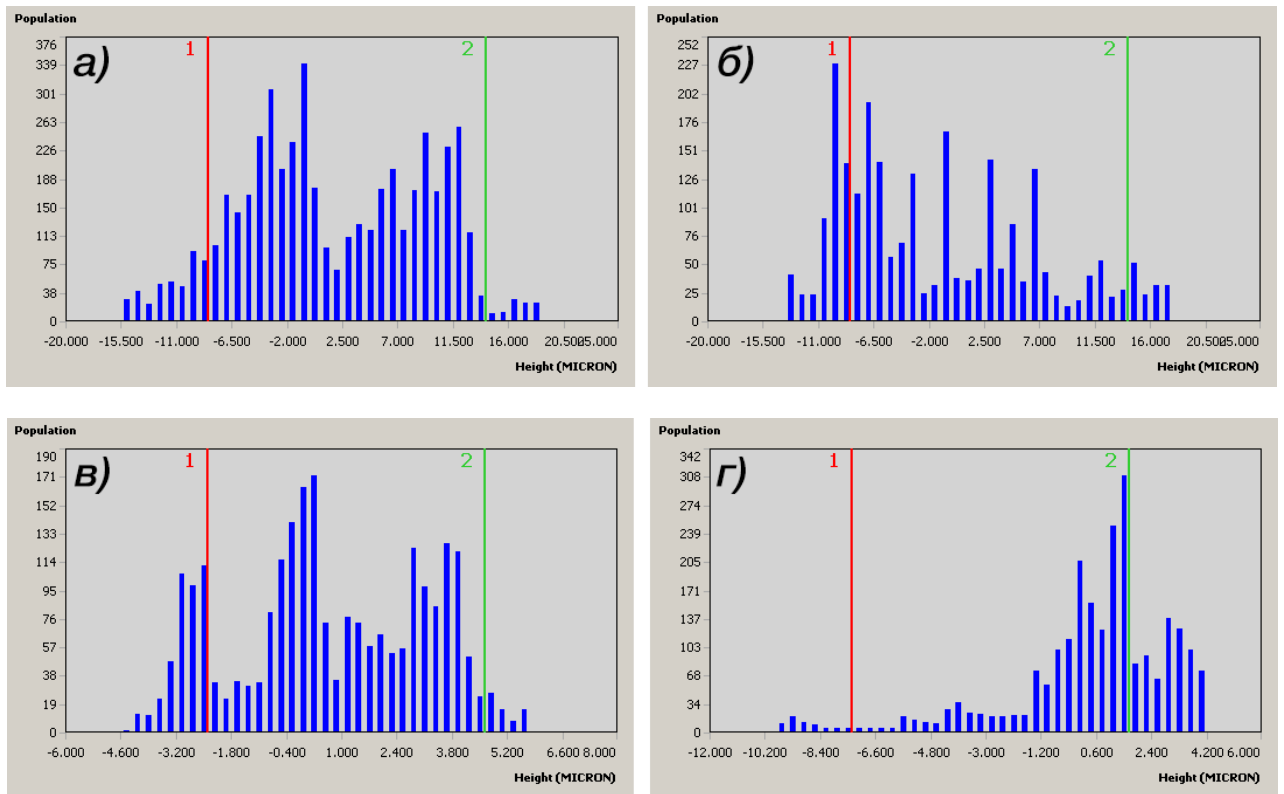


Рисунок 6.4 — Зависимость шероховатости стружки при резании штамповой стали с применением многослойного покрытия от длины резания 5 м (а), 20 м (б), 30 м (в), 60 м (г) при скорости 500 м/мин

6.2 Покрытие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N

При 130 м и 260 м резания на режущей кромке возникает нарост, который свидетельствует об адгезии обрабатываемой стали к поверхности покрытия (см. рисунок 6.5). Как видно на рисунках 6.5а и 6.5б, поверхность покрытия частично изношена. Длина зоны износа составляет 240 мкм и 400 мкм при длине резания 130 и 260 м соответственно. Адгезионный износ и разрушение нароста являются критическими моментами на этапе приработки. Обычно зона нароста является очагом масштабного разрушения режущего инструмента: образование нароста критической величины может привести к его отрыву с частичным разрушением покрытия и основы режущего инструмента и к его преждевременному выходу из строя. В данном случае нарост покрывал менее 28 % и 36 % поверхности,

соответственно, для этих двух стадий резания. Отрыв нароста происходил без нарушения сплошности покрытия, и на этой стадии износа его максимальная площадь для ВЭС-покрытия составляла не более 36 % от общей площади контакта со стружкой. Трибооксиды на поверхности в зоне износа снижают адгезионный износ и разрушение покрытия путём отрыва нароста вследствие снижения адгезии нароста к покрытию на стадии установившегося резания, что существенно увеличивает ресурс работы инструмента (см. рисунки 6.5в и 6.5г).

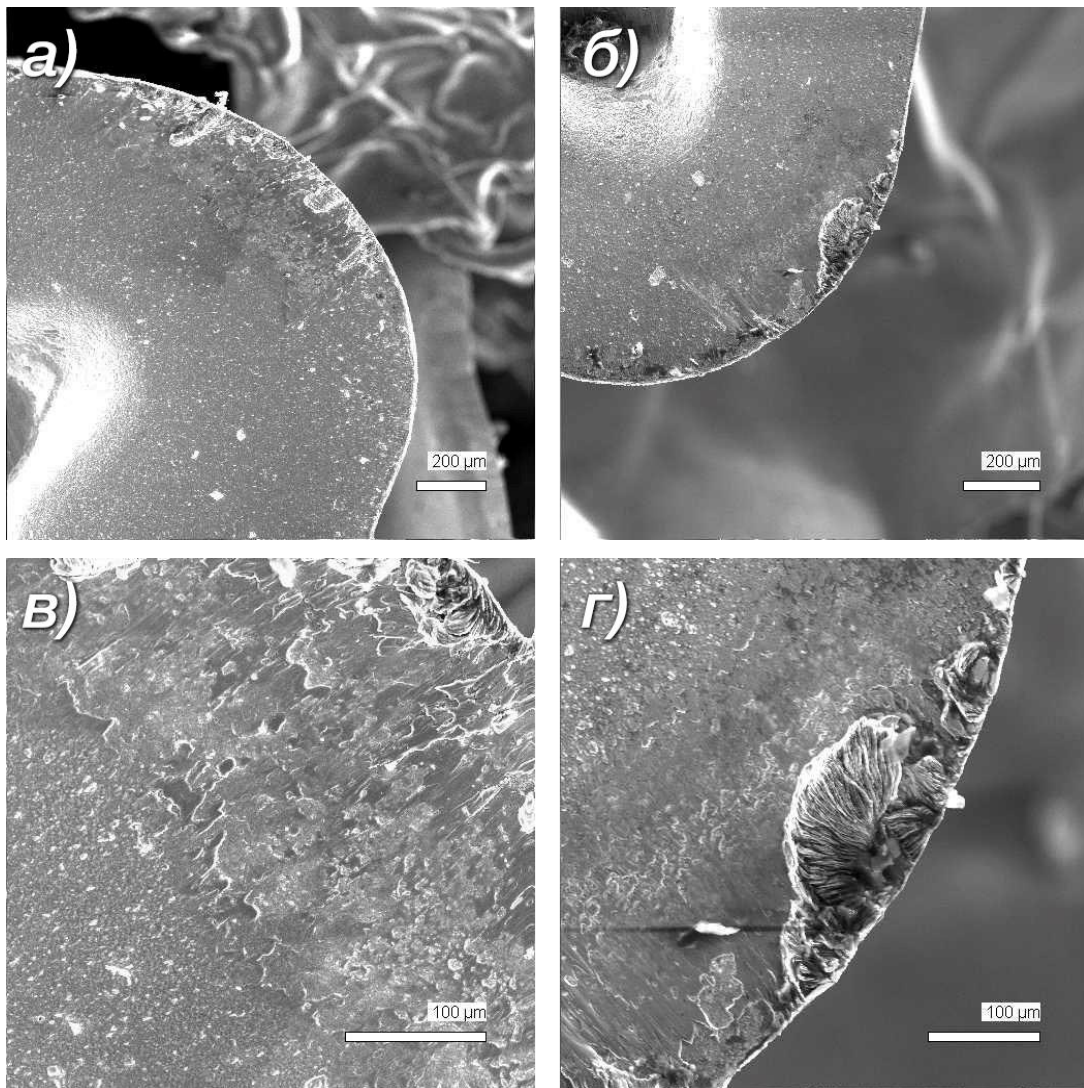


Рисунок 6.5 — Морфология поверхности износа передней грани режущей пластины с высокоэнтропийным (AlCrZrTiTa)N покрытием после 130 м (а, в) и 260 м (б, г) резания

6.3 Покрытие на основе многослойного (TiAlCrSiY)N/WN

В покрытии (TiAlCrSiY)N/WN общее количество бислоёв изменяли от 5 до 25 при толщине слоя (TiAlCrSiY)N около 10 нм. Толщина слоев WN изменялась и зависела от режима ионно-плазменного напыления, средняя толщина такого слоя составляла 5 – 10 нм. Рисунок 6.6 показывает структуру поперечного сечения многослойного покрытия (TiAlCrSiY)N/WN при исследовании фольги на просвечивающем электронном микроскопе при увеличениях $\times 45,000$ (см. рисунок 6.6a) и $\times 30,000$ (см. рисунок 6.6б).

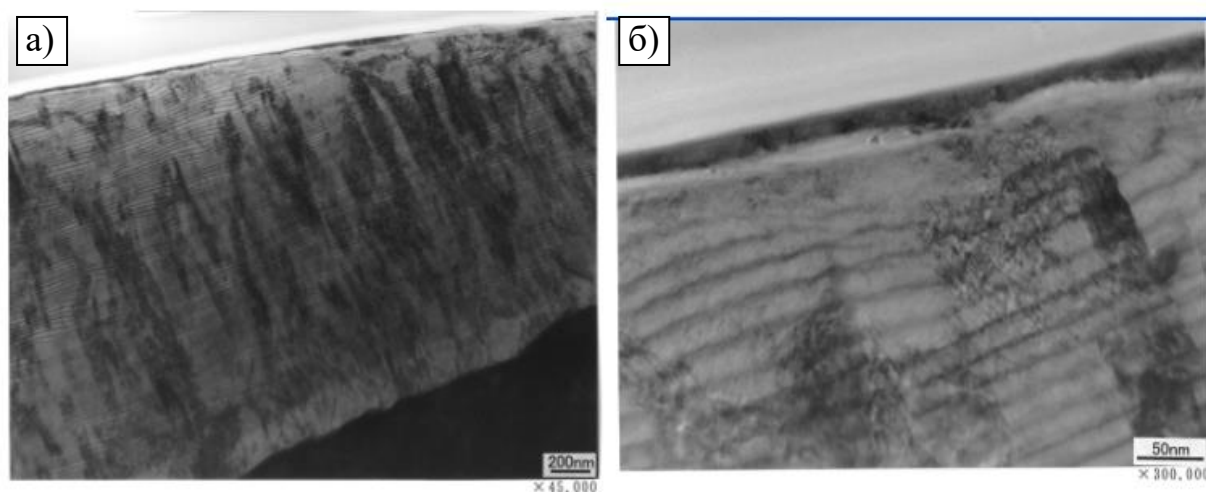


Рисунок 6.6 — Микроструктура поперечного сечения многослойного наноламинатного покрытия (TiAlCrSiY)N/WN (просвечивающая электронная микроскопия, светлое поле)

Благодаря различию в атомных массах слои WN имеют темный контраст по сравнению со слоями светлого контраста для (TiAlCrSiY)N/WN. Покрытие обладает чёткими межслойными границами, что говорит об отсутствии ионного смешения при использовании магнетронного PVD-метода напыления нитридных покрытий со столь сложной многослойной конфигурацией. Слои и их границы достаточно ровные, их заданная толщина благодаря тонкой и точной настройке режимов напыления сохранялась неизменной.

Как можно видеть на рисунке 6.7, на стадии приработки на поверхности режущей кромки формируются островки плёнок трибооксидов, в состав которых входит Al_2O_3 .

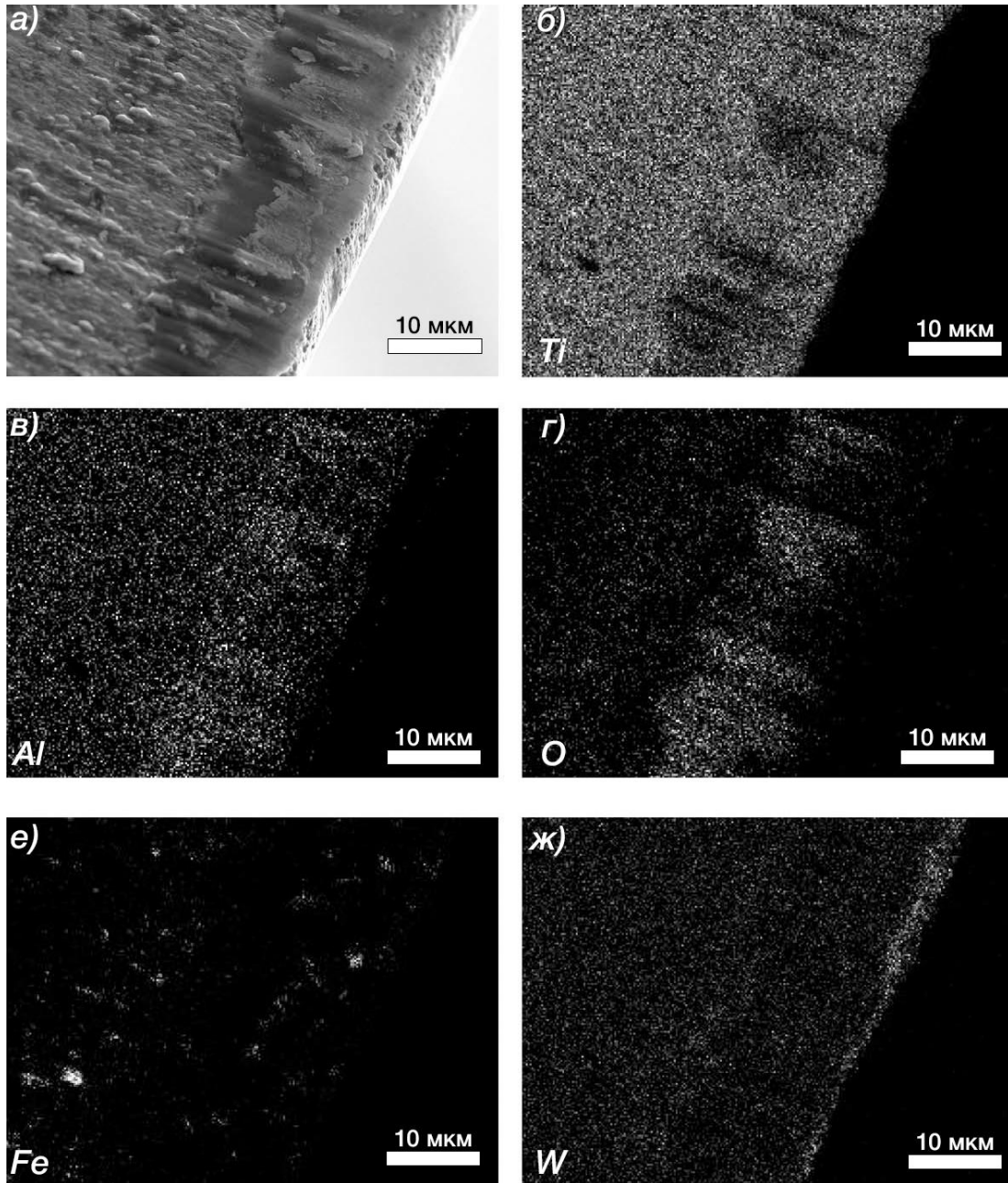


Рисунок 6.7 — Морфология поверхности износа передней грани кромки торцевой фрезы с $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$ покрытием после 130 м резания при скорости 600 м/мин. и карты распределения фаз элементов по данным рентгеноспектрального микроанализа

При скорости резания порядка 600 м/мин на поверхности покрытия не наблюдаются островки нароста благодаря присутствию защитных оксидных пленок (см. рисунок 6.8). Однако при скорости 300 м/мин уже на стадии приработки формируется нарост, который после 200 м резания приводит к выкрашиванию покрытия и ускоренному износу режущего инструмента, как это видно на рисунке 6.8а.

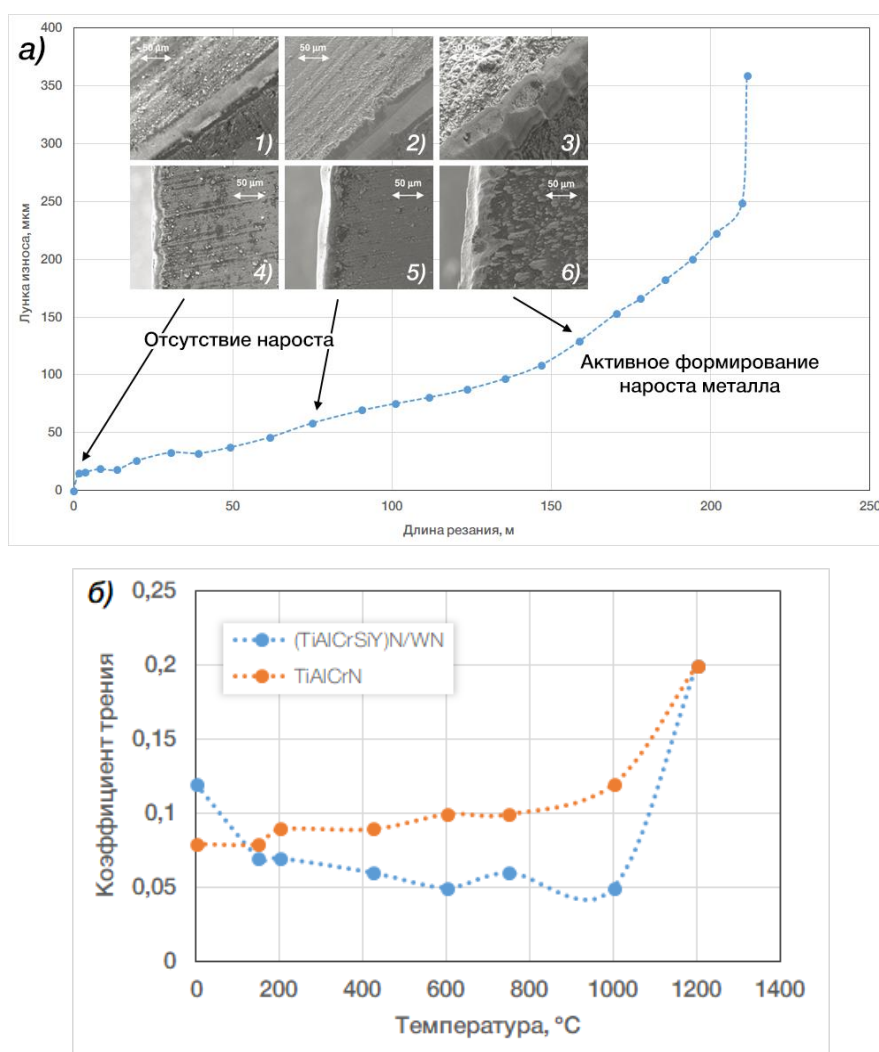


Рисунок 6.8 — График износа концевой фрезы с покрытием на основе (TiAlCrSiY)N/WN и (TiAlCr)N при скорости сухого резания 600 м/мин (а); на вставках (1-3) морфология износа по передней грани, на (4-6) — задней по данным растровой электронной микроскопии; температурная зависимость коэффициента трения с широко используемым зарубежным (TiAlCr)N (б)

Адаптация (TiAlCrSiY)N/WN покрытия в условиях резания наблюдается только при весьма высоких скоростях, что и определяет его функциональные свойства. Определение температурной зависимости коэффициента трения показало, что покрытие обладает преимуществом по своим антифрикционным свойствам. Как показано на рисунке 6.8б, коэффициент трения этого покрытия при нагреве в условиях резания до температуры 1000 °С составляет порядка 0.05, что в 2.0 – 2.2 раза ниже, чем у широко применяемого покрытия на основе (TiAlCr)N.

При 130 м высокоскоростного резания на покрытии формируется незначительный нарос. В приповерхностных слоях наблюдаются области аморфизации исходной нанокристаллической структуры. Это видно по появлению полос темного контраста (см. рисунок 6.9). При увеличении длительности резания возрастает объемная доля аморфизированной структуры. На рисунке 6.9б видно, что по направлению действия силы резания (чёрный пунктир) происходит аморфизация исходной нанокристаллической структуры многослойного покрытия (белый пунктир). При увеличении длительности резания в приповерхностных возрастает аморфизация структуры. В многослойном покрытии зарождение и распространение микротрещин на поздних стадиях износа происходят в меньшей степени, чем в однослойном. Наиболее вероятно, что при возникновении и движении точечных дефектов во время резания развитие трещины имеет сложный характер по границам раздела слоев вследствие малого смещения элементов между слоями (диффузии) и наличия чётких межслойных границ. Так как в этом случае трещине требуется большая энергия для преодоления границы, релаксация энергии разрушения происходит вдоль границ нанослоёв нитридного покрытия.

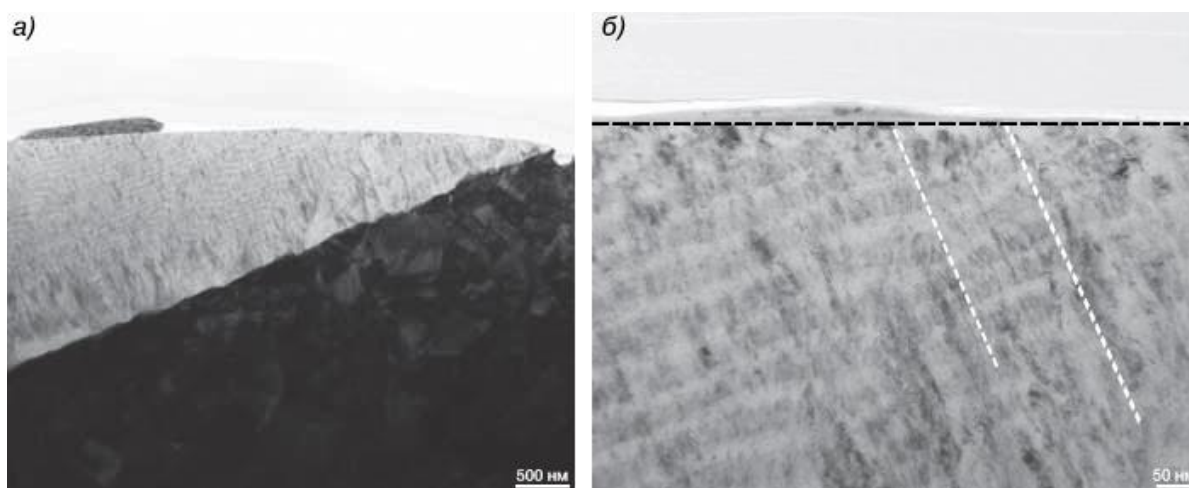


Рисунок 6.9 — Микроструктура покрытия (TiAlCrSiY)N/WN после 200 м резания со скоростью 600 м/мин. Электронное изображение на просвет покрытия и нароста (а) и увеличенное изображение участка с наростом (б)

Заключение по главе 6

1. В процессе высокоскоростного сухого резания все исследованные нитридные покрытия на своей поверхности формируют множество защитных трибооксидов. Наибольший вклад в образование оксидов вносит этап приработки. Именно в начале процесса резания происходит основная адаптация нитридных покрытий к жёстким трибологическим условиям обработки.

2. На установившейся стадии износа в приповерхностных слоях многослойного покрытия по направлению действия силы резания возрастает аморфизация исходной структуры с увеличением длительности резания.

3. Установлено, что благодаря низкому коэффициенту трения некоторых трибоплёнок отрыв нароста налипшего металла происходит без заметных разрушений покрытия.

4. Установлено, что изменение фрикционных свойств покрытия прямо отражаются на рельефе стружки. При формировании трибооксидов с низким коэффициентом трения и по ходу увеличения длины резания поверхность стружки

постепенно сглаживается, что может говорить об уменьшении пластической деформации в зоне реза.

5. В условиях высокоскоростного сухого резания штамповой стали покрытие на основе высокоэнтропийного нитрида $(\text{AlCrZrTiTa})\text{N}$ характеризуется высоким сопротивлением износу. На поверхности износа возникают защитные оксидные плёнки, снижающие деградацию покрытия даже в условиях формирования нароста.

6. Многослойное покрытие на основе $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$ обладает свойством самоорганизации лишь при высоких скоростях сухого резания выше 500 м/мин. При этих условиях уже на стадии приработки на поверхности возникают трибооксиды с высоким содержанием Al_2O_3 , которые защищают покрытие от преждевременного износа. Покрытие обладает хорошими антифрикционными свойствами: коэффициент трения покрытия не превышает 0.05 при температурах в диапазоне 400 – 1000 °C, что в 2.0 – 2.2 раза ниже, чем у широко применяемого покрытия на основе $(\text{TiAlCr})\text{N}$.

7. На примере многослойного $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ и однослойного $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}$ обнаружено, что покрытие с многослойной конфигурацией лучше сопротивляется износу. Причина заключается как в образовании широкого спектра трибооксидов благодаря разнообразию и высокой концентрации элементов в многослойной структуре покрытия и торможению микротрещин на границах раздела слоев.

8. Установлено, что, покрытие с добавлением поливалентных элементов $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$ сопротивляется износу лучше, чем однослойное $(\text{TiAlCr})\text{N}$, однако его адаптация происходит при весьма высоких скоростях резания. Аморфизация нанокристаллической структуры происходит по направлению сил резания и с течением времени только усиливается, образуя устойчивые аморфные защитные наноплёнки трибооксидов.

Глава 7. Исследование химического и фазового составов и структуры образованных трибоплёнок

7.1 Исследование фазового состава и электронной структуры покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Фазовый состав и электронную структуру покрытий на различных этапах износа исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (VG). Фазовый состав поверхности покрытия определялся по электронным химическим сдвигам (изменение энергии связи электронов в определенном состоянии по сравнению со свободным атомом или одноэлементным твёрдым телом) через формулу 7.1:

$$\Delta E_{\text{св}} = E(M) - E(A), \quad (7.1)$$

где $E(M)$ и $E(A)$ – энергии связи электрона в молекуле и свободном атоме соответственно (эВ).

Последующая обработка спектра производилась с помощью программы UNIFIT 2007 [133]. Для разделения и обработки комплексных пиков сложной формы на отдельные компоненты применялась формула 7.2 смешанной функции Гаусса/Лоренца следующего вида:

$$SGL(E) = (1 - X) \cdot G(E) + X \cdot L(E), \quad (7.2)$$

где X – вклад в спектральную линию лоренцева распределения,

$$G(E) - \text{Гауссиан вида } G(E: E_0, F, m) = I_G \exp \left[-4 \ln 2 \left(1 - \frac{m}{100} \right) \left(\frac{E - E_0}{F} \right)^2 \right], \quad (7.3)$$

$$L(E) - \text{Лоренциан вида } L(E: E_0, F, m) = I_L \frac{1}{1 + 4 \frac{m}{100} \left(\frac{E - E_0}{F} \right)^2}, \quad (7.4)$$

F – параметр полуширины, который варьировался в диапазоне от 1.0 эВ до 1.3 эВ и соответствовал параметрам съёмки электронных спектров, E_0 – положение

максимума линии (эВ), I_G , I_L – интенсивности гауссовой и лоренцевой составляющей спектральной линии соответственно, m – параметр нормировки.

Использовали монохроматизированное рентгеновское излучение Al K_α ($E_0 = 1486.6$ эВ). Энергетическое разрешение спектрометра составляло 0.6 эВ по линии золота Au $4f_{5/2}$.

Потоки первичных, вторичных ионов и вторичных электронов вызывают электростатическую зарядку поверхности образца. Этот эффект незаметен для электропроводящих материалов и является существенным при исследовании диэлектриков и полупроводников, а также тонких плёнок. Зарядка образца отклоняет пучок первичных ионов от исследуемой области произвольным образом, влияет на энергию вторичных ионов, что вносит неопределенность анализа. Эти эффекты достигают критических величин при исследовании тончайших диэлектрических плёнок на проводящей подложке. Следует учитывать, что такие подвижные ионы, как углерод, азот, калий, литий легко мигрируют в электростатическом поле и вносят существенные искажения в результаты анализа. Для нейтрализации зарядки образца используют обдувку поверхности образца медленными электронами. Как показали наши исследования тонких полупроводниковых наноструктурированных плёнок, эффект зарядки устраняется потоком электронов с энергиями 25-30 эВ. При этом низкоэнергетические электроны не вызывают вторичную электронную эмиссию от образца и тем самым устраняется источник шума при использовании масс-спектрометра квадрупольного типа или записи спектров вторичных или фотоэлектронов при Оже- или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

7.2 Многослойное наноламинатное покрытие на основе сплава (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N

Исследование было направлено на установление особенностей формирования трибооксидов на поверхности многослойного покрытия при резании стали. При износе покрытия на режущей кромке формируется нарост. На стадии приработки площадь нароста увеличивается со временем резания. В многослойном покрытии отрыв нароста захватывает объём глубиной не более нескольких бислоёв. Кроме того, область у режущей кромки покрыта островками трибооксидов. Фазовый и химический состав этих зон исследовали методами Оже-микроскопии и РФЭС.

Уже на начальной стадии износа на поверхности покрытия возникают плёнки трибооксидов островкового типа, как это видно на рисунке 7.1. Химический и фазовый состав оксидных плёнок зависит от температуры в области контакта со стружкой. Фазовый состав трибооксидов изменяется при резании. Оксиды со слабой адгезией и прочностью, например, TiO_2 со структурой рутила, уносятся со стружкой из зоны резания.

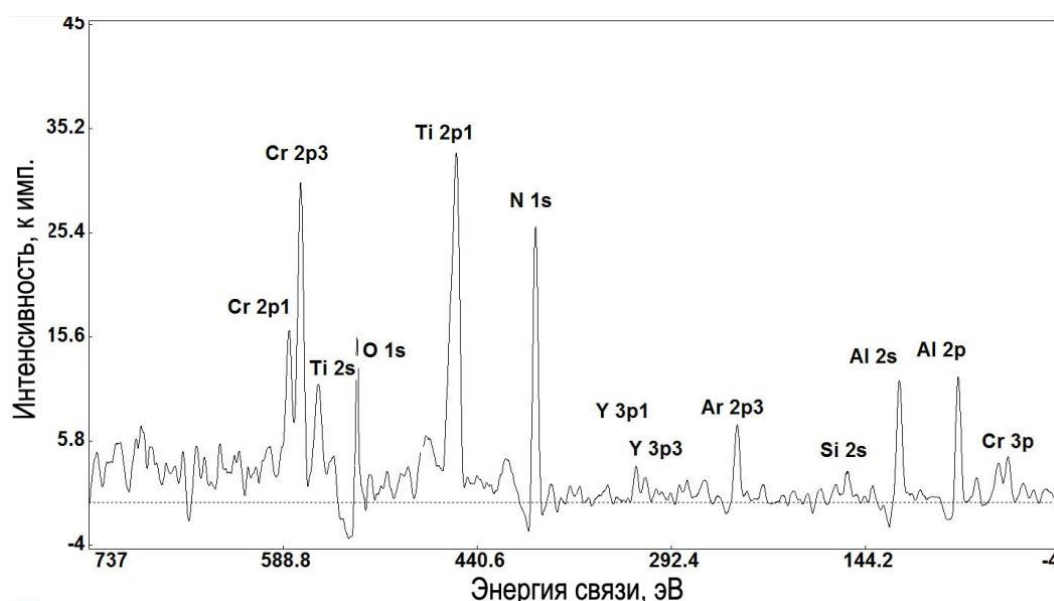


Рисунок 7.1 — Фотоэлектронный спектр от лунки износа на поверхности многослойного покрытия после резания стали 4X5МФ1С со скоростью 60 м/мин

На рисунке представлен спектр от поверхности износа покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N при сухом резании длиной 30 м. Наличие на спектре характеристических линий кислорода, азота, алюминия, кремния и хрома означает, что оксиды и нитриды этих элементов присутствуют одновременно. На этой стадии резания покрытие не разрушается, поскольку не наблюдаются линии компонентов карбида вольфрама.

На рисунке 7.2 представлены результаты компьютерной обработки элементных линий на фотоэлектронных спектрах лунки износа.

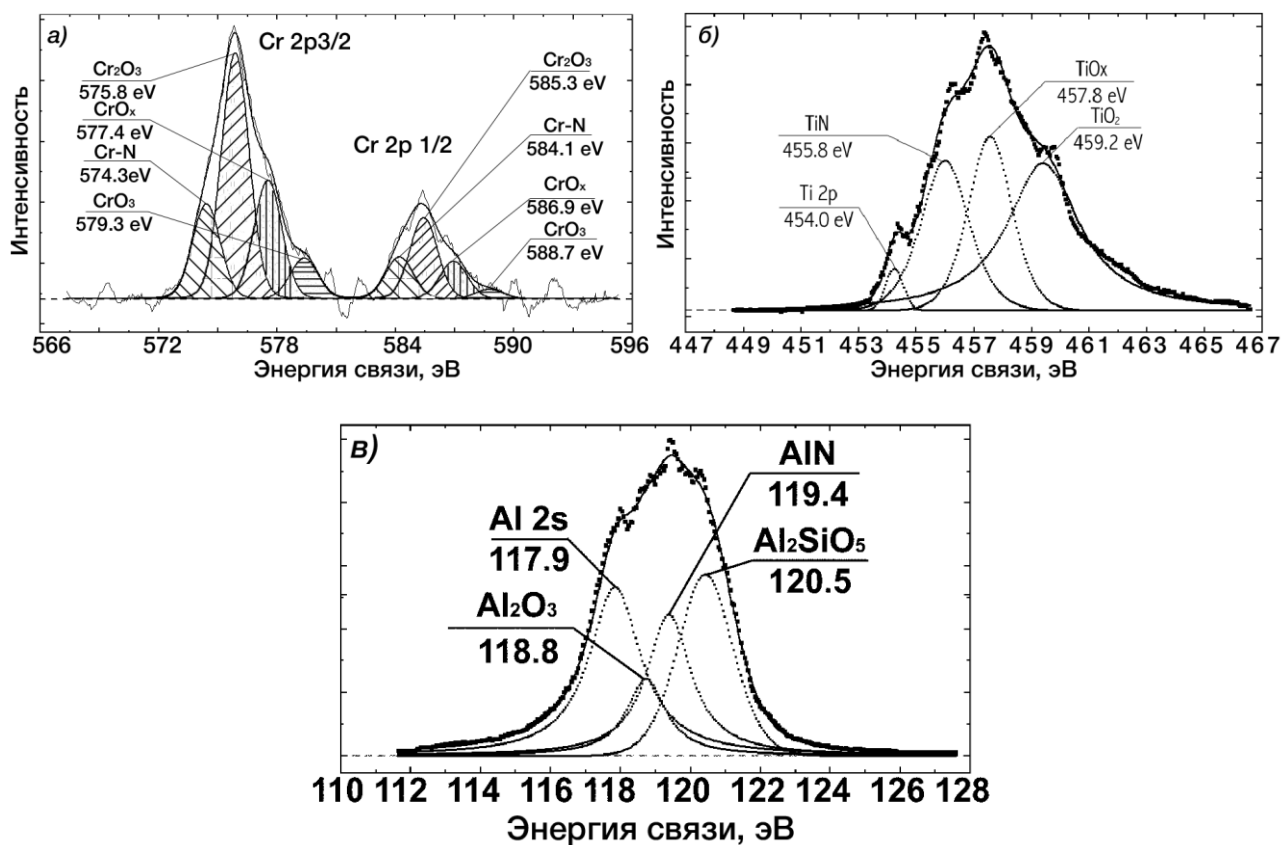


Рисунок 7.2 — Фотоэлектронные спектры характеристических линий Cr 2p (а), Ti 2p (б), Al 2s (в) на поверхности покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N после резания стали 4X5MФ1С со скоростью 60 м/мин на длине 30 м

Эти элементы присутствуют в виде неравновесных нитридов и оксидов. Наличие на спектре Cr 2p компонент Cr⁴⁺—O, Cr—N означает, что на этой стадии

износа возникает оксинитрид Cr (см. рисунок 7.2а). На рисунке 7.2б видны пики различных оксидов и нитридов титана. На спектре рисунка 7.2в дублет Al 2s объясняется присутствием межатомных связей Al—N и Al—O в связи с неполным окислением Al на поверхности нитридного покрытия в исследуемой зоне.

Как можно видеть на рисунке 7.3, при увеличении длины резания для многослойного покрытия изменяется фазовый состав оксидов иттрия. На рисунке 7.3а представлены характеристические линии различных соединений иттрия.

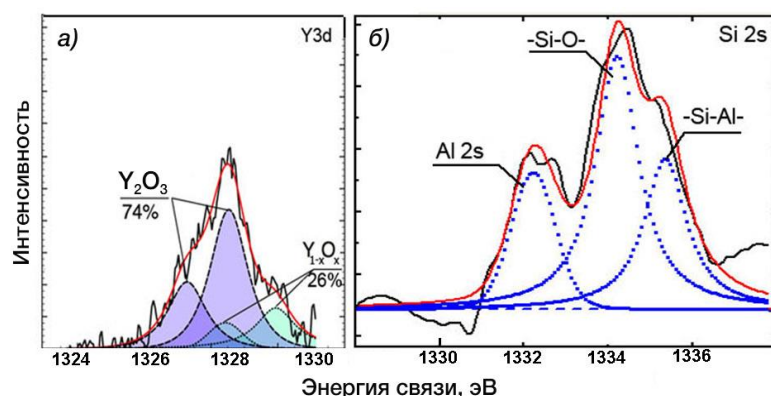


Рисунок 7.3 — Фотоэлектронные спектры характеристических линий S 2s и Y 3d на поверхности многослойного покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N после резания стали 4X5МФ1С со скоростью 60 м/мин на длине 100 м

Возрастает содержание равновесного оксида по сравнению с неравновесным. Об этом свидетельствует отсутствие на спектре Al 2s компоненты, обусловленной существованием Al—N связей (см. рисунок 7.3б). Определяя интегральные интенсивности компонент на фотоэлектронных спектрах, установили, что по мере увеличения длины резания снижается количество Cr₂O₃, Al₂O₃ (сапфир) и возрастает количество муллита (Al₂O₃ · 2SiO₂). Представить динамику формирования оксидов на поверхности износа достаточно сложно в связи с тем, что этот процесс является динамическим: плёнки оксидов непрерывно возникают и уносятся из зоны резания, а исследование фазового состава поверхности износа на данной стадии резания представляет собой фиксацию мгновенного состояния поверхности. Физическая картина трибоокисления химических элементов при

резании существенно сложнее. Это наиболее заметно при образовании оксида Ti. Плёнки рутила характеризуются незначительной адгезией к покрытию и активно уносятся из зоны резания. По этой причине реальная картина трибоокисления титана в нитриде не может быть установлена. Однако данные РФЭС позволяют установить роль оксидов на поверхности покрытия в его адаптации к экстремальным условиям износа. На рисунке 7.4 представлен график изменения состава трибооксидов в лунке износа многослойного покрытия при резании стали 4X5MФ1С со скоростью 60 м/мин.

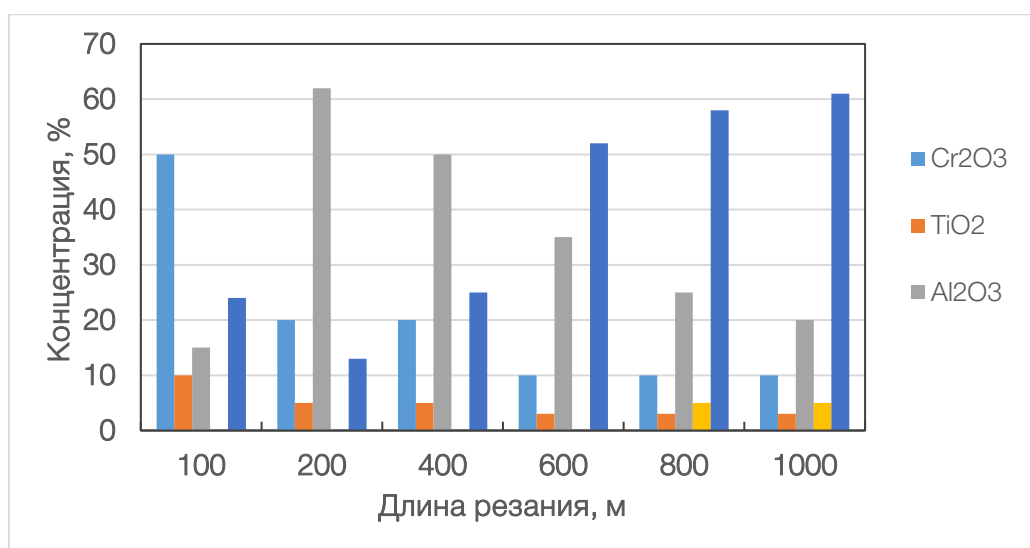


Рисунок 7.4 — Изменение фазового состава трибооксидов в лунке износа многослойного покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N при резании стали 4X5MФ1С со скоростью 60 м/мин

7.3 Многослойное покрытие с добавкой поливалентного металла (TiAlCrSiY)N/WN

При высокоскоростном сухом резании на границе раздела «режущий инструмент-стружка» температура может достигать 1100 °С. На рисунке 7.5 показан рост температуры в зоне резания исследуемого покрытия по данным

оптической пирометрии. В этих условиях на поверхности покрытия формируются трибооксиды.

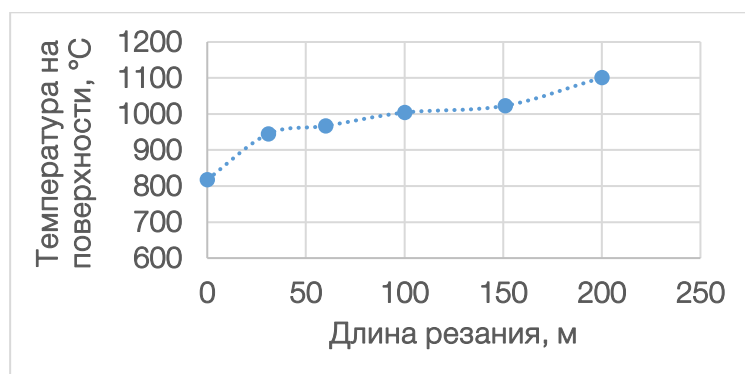


Рисунок 7.5 — Зависимость температуры нагрева режущей кромки фрезы от длительности резания штамповой стали при скорости 600 м/мин

Фазовый и химический состав трибооксидов исследовали комплексом чувствительных и взаимодополняющих методов (см. рисунок 7.6).

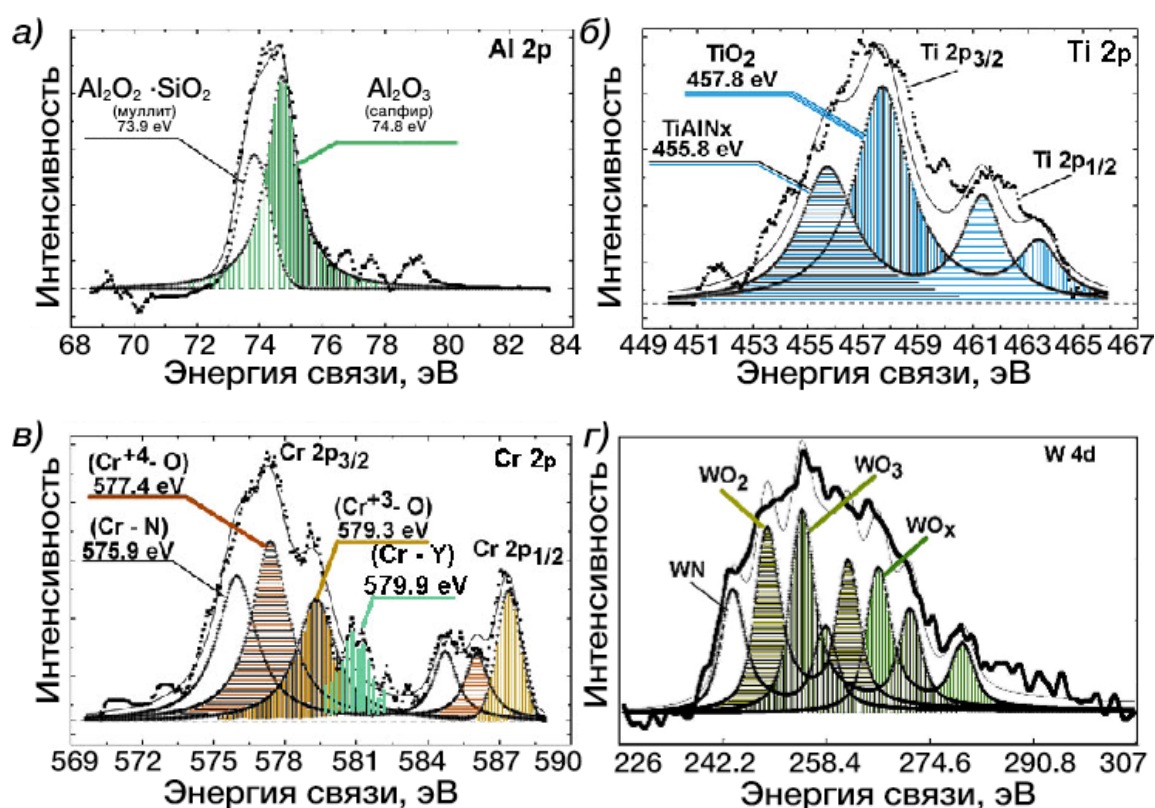


Рисунок 7.6 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры от лука износа концевой фрезы с $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/\text{WN}$ покрытием при длине резания штамповой стали со скоростью 600 м/мин

Анализ химических сдвигов на рентгеновских фотоэлектронных спектрах позволил идентифицировать межатомные взаимодействия и фазовый состав поверхности износа. Поливалентные элементы, такие как Cr и W образуют гамму оксидов. Титан окисляется до оксида типа рутил. Алюминий наряду с Al_2O_3 образует сложный оксид с кремнием – *муллит* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

7.4 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N

Спектры комбинационного рассеяния света из области лунки износа представлены, полученные методов рамановской микроскопии, на рисунке 7.7.

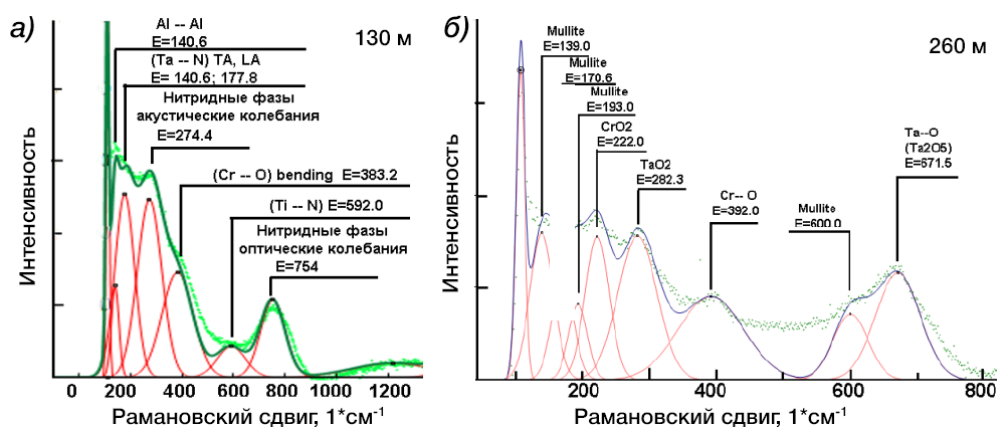


Рисунок 7.7 — Рамановские спектры от лунки износа на поверхности режущей пластины с (AlCrZrTiTa)N покрытием после резания штамповой стали со скоростью 600 м/мин длительностью 130 м (а) и 260 м (б)

Компьютерная обработка данных колебательных спектров позволила идентифицировать конкретные типы межатомных связей в плёнках оксидов, образующихся при трибоокислении. Интерпретация спектров проводилась путем сравнения с известными экспериментальными и расчётными данными. При 130 м резания на начальной стадии резания (приработке) еще сохраняются межатомные связи Cr-N. Как можно видеть на рисунке 7.7а, на этой стадии резания возникают

связи Cr-O с энергией 383.1 см^{-1} . Остальные компоненты покрытия не взаимодействуют с кислородом. В этот момент происходит очень ранняя стадия образования трибооксида хрома. На рисунке 7.7б видно, что после дальнейшей обработки штамповой стали до 260 м на изношенной поверхности покрытия образуются трибокерамики хрома, тантала, кремния и алюминия.

Весьма интересные особенности пространственно-временного возникновения трибоплёнок можно было наблюдать в определенных трибологических условиях. Оже-спектроскопия и сканирующая Оже-микроскопия подтверждают полученные результаты.

На рисунке 7.8 показаны карты распределения элементов Al, Zr, O и Cr. Прежде всего, Оже-изображения показывают, что трибоплёнки образуют островковые узоры, которые указывают на их динамическое зарождение, разрушение и повторное появление. Кроме того, плёнки муллита не перекрывают островки оксида хрома. Спектры комбинационного рассеяния света показывают, что на стадии приработки структурные колебательные пики соответствуют межатомным расстояниям в оксидных и нитридных фазах при износе 130 м, при этом формируется оксид хрома. Оксиды CrO_2 и муллитоподобный оксид алюминия-циркония возникают на поверхности износа после резания в течение 260 м. Несмотря на высокую стойкость к сильному окислению высокоэнтропийных фаз, в условиях высоких температур и локальной интенсивной пластической деформации на покрытии $(\text{AlCrZrTiTa})\text{N}$ при сухом высокоскоростном резании образуются трибооксидные плёнки. На ранней стадии образуется равновесный трибооксид хрома, а на поздней – муллитоподобные $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$, TaO_2 и CrO_2 .

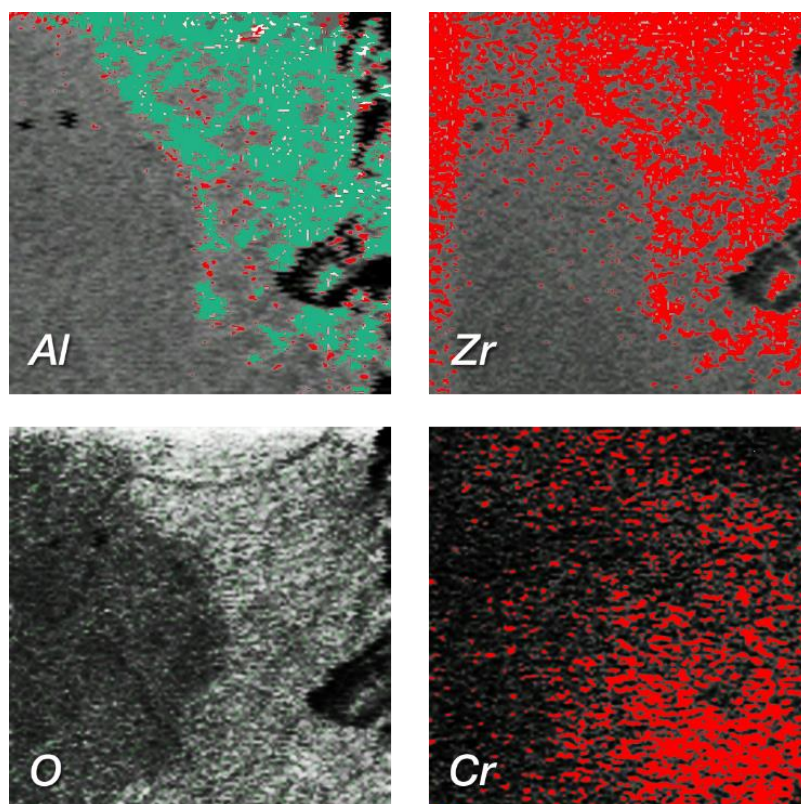


Рисунок 7.8 — Карты распределения Al, Zr, O, Cr в лунке износа после 260 м резания по данным Оже-микроскопии

7.5 Изучение тонких плёнок методом масс-спектрометрии

7.5.1 Многослойное нитридное покрытие на базе (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N

Морфологию многослойного ионно-плазменного покрытия на основе (TiCrAlSiY)N/(TiCrAl)N исследовали с применением времяпролётного масс-спектрометра TOF.SIMS5. Глубинный профиль распределения элементов строился при ионном травлении образца ионами кислорода с периодической регистрацией масс-спектров вторичных ионов, возбуждённых ионами висмута. Исследование проводили при ионном травлении по площади 0.25 x 0.25 мм и анализируемой области 0.05 x 0.05 мм для получения усреднённых данных элементного состава. Обработка данных масс-спектрометрии для определения атомных и массовых

концентраций элементов проводилась с помощью программы SurfaceLab. Для нанослоя, который обнажался в результате глубинного ионного травления, по спектрам масс вторичных ионов объективно идентифицировали присутствие тех или иных химических элементов или их соединений. Для определения связи времени и глубины травления по окончании эксперимента определяли глубину кратера травления на профилометре Alpha-Step D-300 с погрешностью определения глубины 1%.

В окне программы SurfaceLab (см. рисунок 7.9) видно, что образец покрытия имеет 3 бислоя, общая толщина покрытия составляет порядка 280 нм.

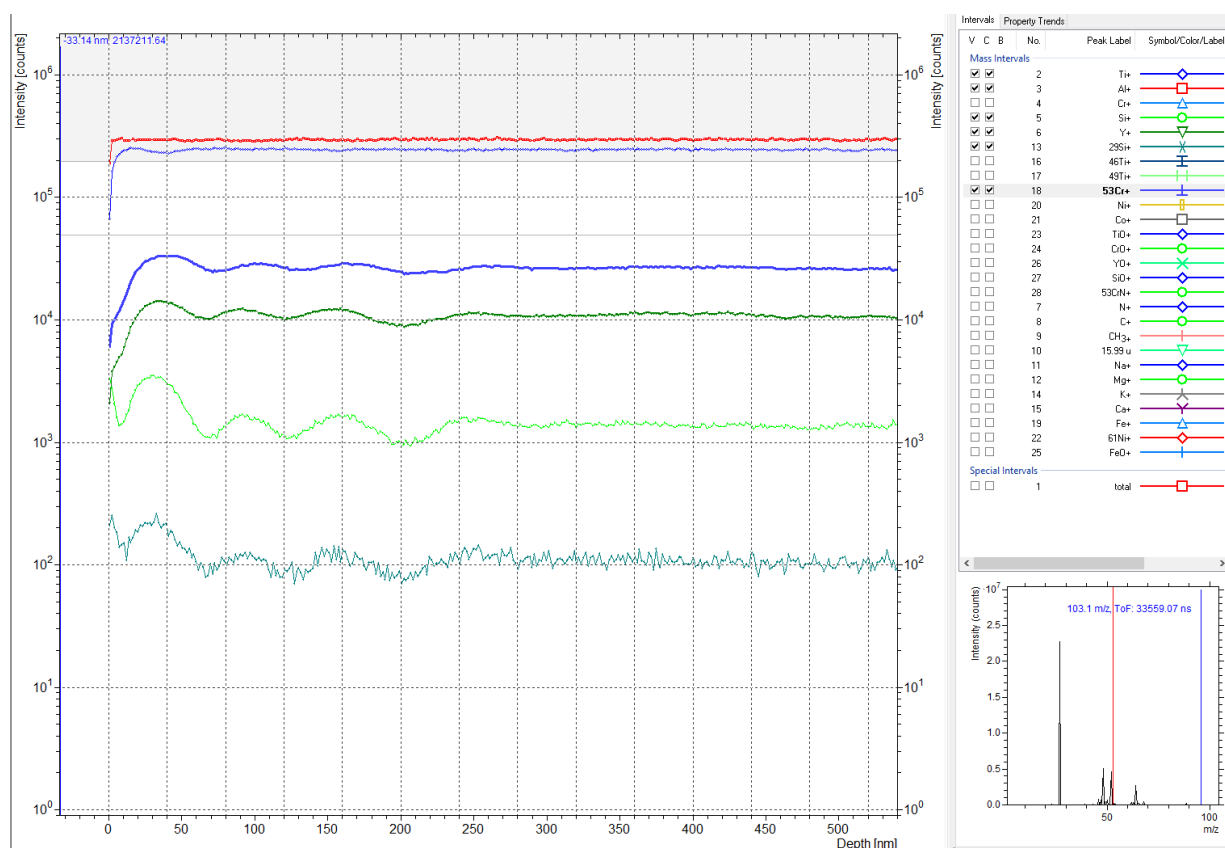


Рисунок 7.9 — Глубинный профиль распределения химических элементов, полученный при помощи времяпролётной масс-спектрометрии вторичных ионов от образца (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N

Благодаря применению PVD-метода магнетронного напыления покрытий распределение каждого из элементов равномерное и соответствует ожидаемому

для каждого слоя. Изменение на графике интенсивности пиков хрома связано с тем, что его содержание в слоях разное: 0.2 и 0.1 ат.% в слое (TiAlCrSiY)N и (TiAlCr)N соответственно. По провалам интенсивности становится ясно, что в данном многослойном магнетронном PVD-покрытии присутствуют явные границы между каждым слоем, то есть отсутствует межслойное смешение химических элементов, присущее покрытиям, нанесённым электродуговым методом.

Поверхностный слой многослойного покрытия на основе комплексного нитрида (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N, как отчётливо видно на рисунке 7.10, содержит в своём составе добавки Si и Y.

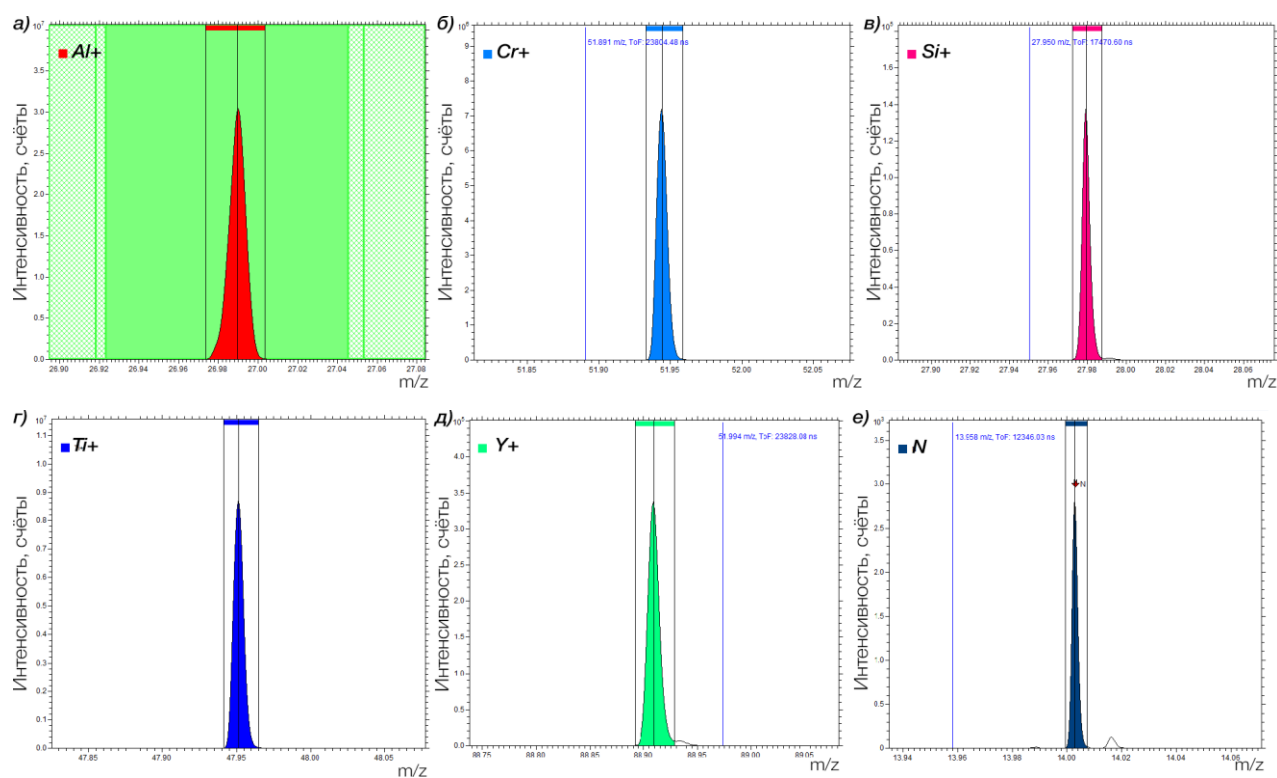


Рисунок 7.10 — Элементные пики вторичных ионов от образца (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N

Даже несмотря на небольшую долю (0.03 ат.%) кремния и иттрия в покрытии, метод МСВИ позволяет детектировать подобные следовые химические элементы с отличным разрешением.

При развёртке сфокусированного ионного пучка висмута по поверхности образца в сочетании с циклами ионного травления ионами кислорода получали

карты распределения элементов по глубине. На рисунке 7.11 представлено трёхмерное изображение распределения Si и Cr.

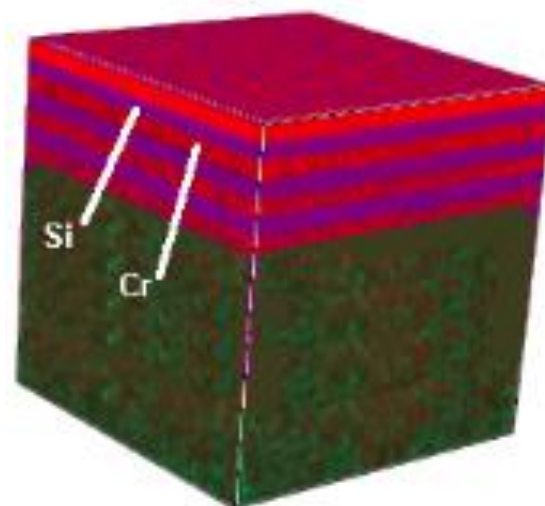


Рисунок 7.11 — Трёхмерное изображение распределения кремния и хрома в многослойном покрытии $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$

Как видно, многослойное покрытие характеризуется чёткими межфазными границами без ионного смешения между слоями. Масс-спектроскопия многослойного покрытия позволяет обнаружить фазы, которые возникли при ионно-плазменном нанесении наноламинатного многослойного покрытия. Как заметно на рисунке 7.12, было определено, что из отдельных слоёв сложных неравновесных нитридов эмитируются кластеры оксидов AlO^+ (см. рисунок 7.12а), CrO^+ (см. рисунок 7.12б) и нитрида иттрия YN^+ (см. рисунок 7.12в). Определение избыточных фаз в исходном состоянии при нанесении ионно-плазменного покрытия на основе многокомпонентных нитридов имеет большое значение для предсказания эволюции их структуры в процесс износа.

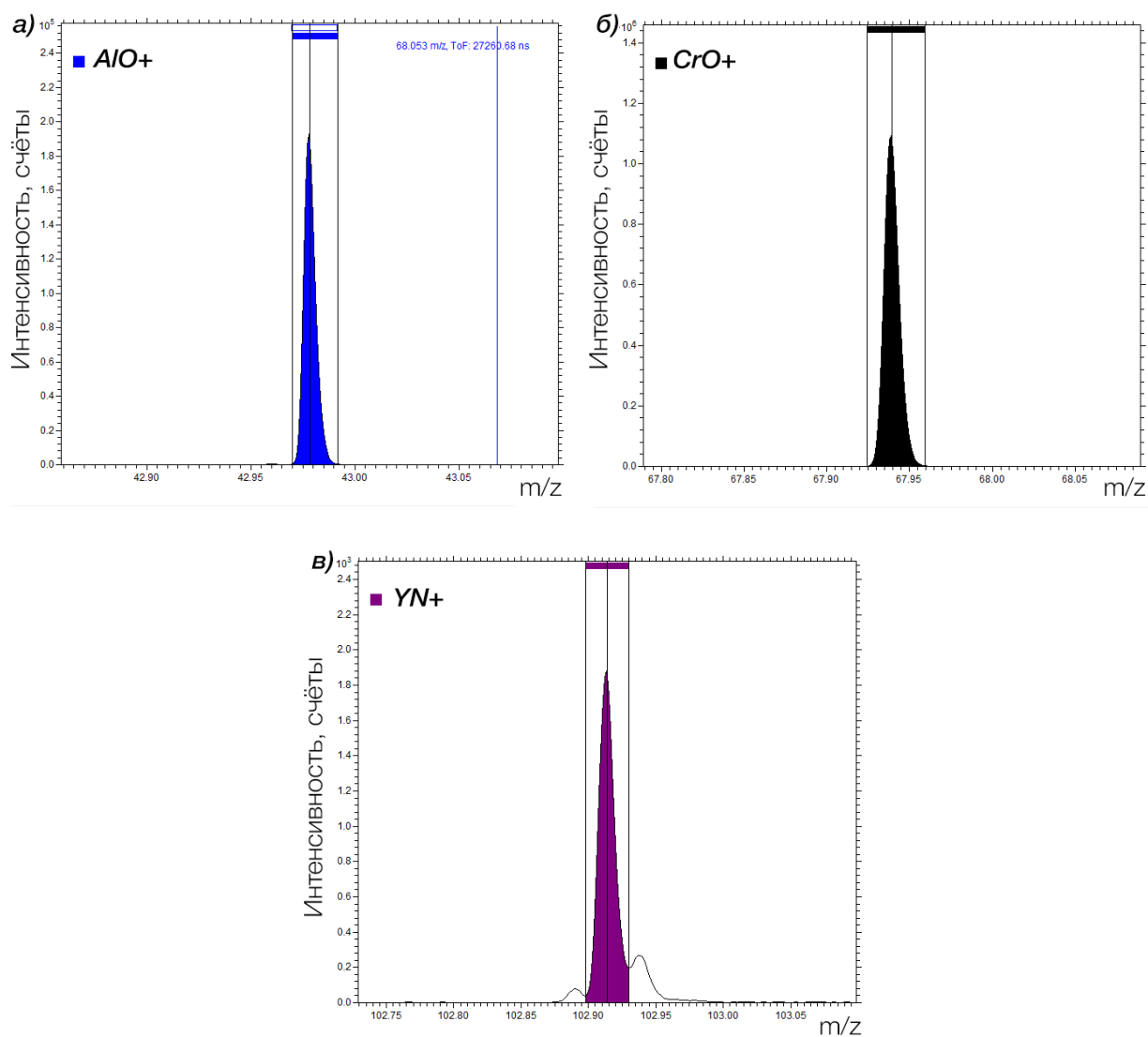


Рисунок 7.12 — Пики вторичных ионов от фаз в слоях многослойного покрытия на основе $(TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N$

7.5.2 Однослойное покрытие на основе нитрида с добавкой поливалентного металла $(TiAlCrSiY)N$

На рисунке 7.13 представлены спектры масс вторичных ионов от зоны износа $(TiAlCrSiY)N$ покрытия после 15 м резания для ионов TiO_2^+ (см. рисунок 7.13а), $Cr_2O_3^+$ (см. рисунок 7.13б), $Al_2O_3^+$ (см. рисунок 7.13в) и муллита (см. рисунок 7.13г).

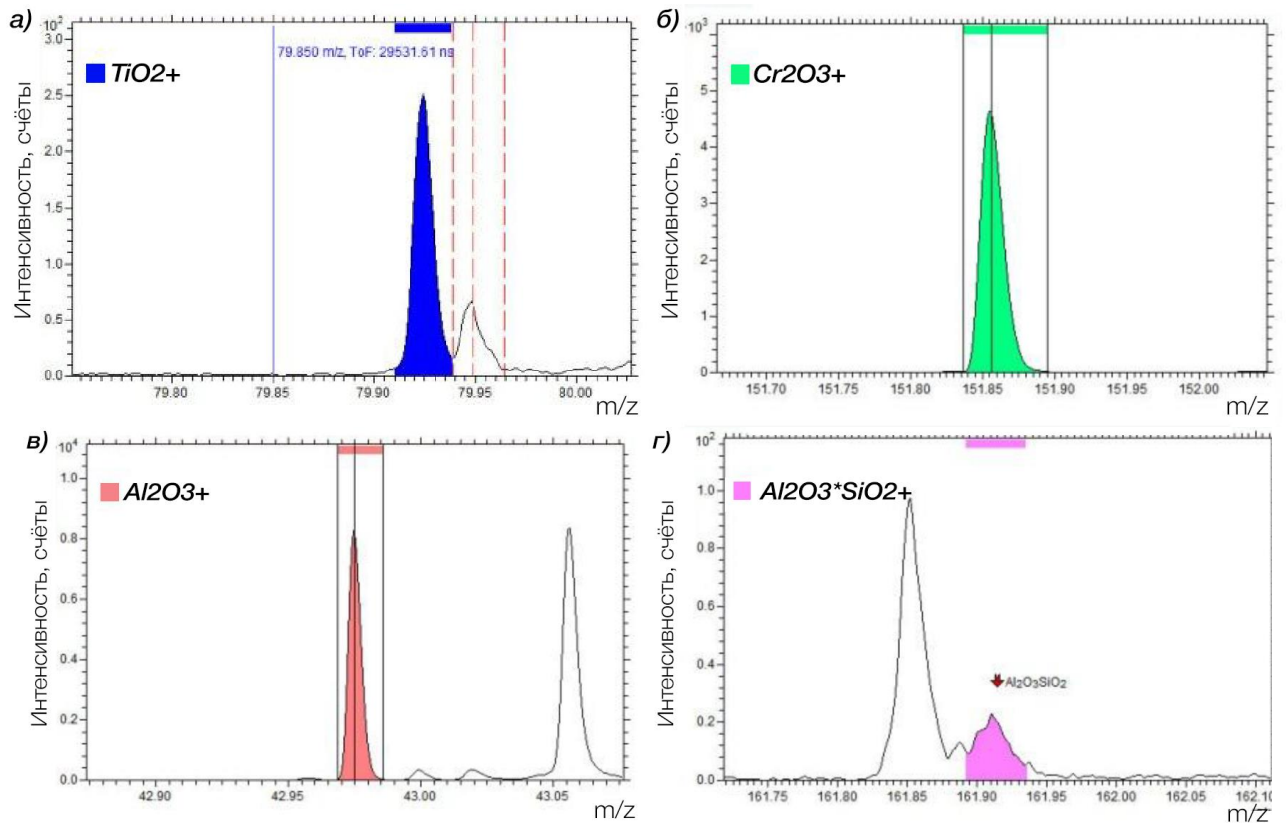


Рисунок 7.13 — Спектры масс положительных вторичных ионов TiO_2^+ (а), $Cr_2O_3^+$ (б), $Al_2O_3^+$ (в) и муллита (г) от лунки износа на поверхности (TiAlCrSiY)N/WN покрытия после 15 м резания

Фазовый состав поверхности износа определили на основании данных, полученных при исследовании лунок износа после 5, 15, 25, 30, 40 и 80 м резания. Для этого интенсивности характеристических пиков нормировали на их стандартные значения.

На основании данных масс-спектропии было рассчитано изменение фазового состава оксидов на поверхности износа в зависимости от длительности резания. График такого изменения фазового состава представлен на рисунке 7.14.

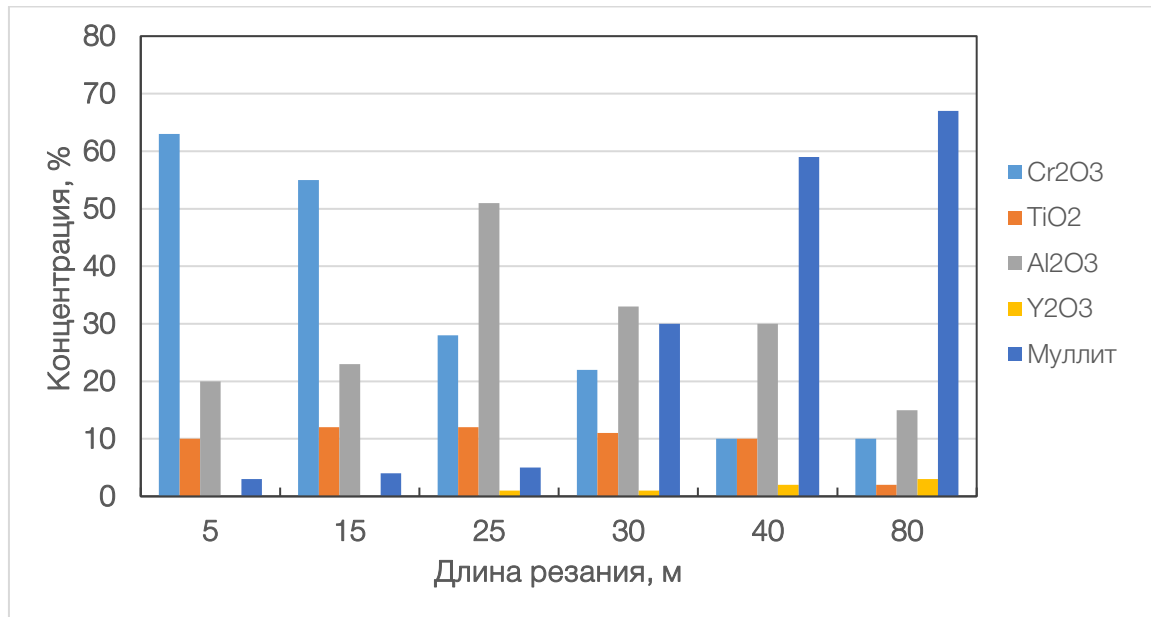


Рисунок 7.14 — Изменение фазового состава трибооксидов в лунке износа многослойного покрытия (TiAlCrSiY)N при резании стали H13 со скоростью 600 м/мин

При сухом резании на поверхности многокомпонентного нитридного покрытия формируется множество трибооксидов, которые в крайне неравновесных условиях возникают и уносятся со стружкой. Прочность кристаллической структуры оксидов и их адгезия к покрытию определяют их износостойкие свойства и изменяются в процессе резания. Как можно видеть на рисунке, трибооксид Cr₂O₃ является основным на стадии приработки; Al₂O₃ формируется на переходной стадии к стабильному износу, а муллит защищает режущий инструмент от разрушения на стабильной стадии резания. Пленки Y₂O₃ возникают по окончании приработки и не оказывают большого влияния на сопротивление износу.

7.5.3 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного сплава (AlCrZrTiTa)N

Характеристики износа инструмента с покрытием на основе высокоэнтропийного нитрида при высокоскоростном сухом резании были представлены выше. Наибольший интерес представляет исследование трибоокисления на поверхности покрытия методом 3D масс-спектропии вторичных ионов.

Как можно увидеть на рисунке 7.15, при износе однослойного покрытия (AlCrZrTiTa)N на поверхности возникают островки трибооксидов алюминия, циркония и хрома, которые характеризуются хорошей адгезией и защитными свойствами и сохраняются при 230 м резания при скорости 600 м/мин. По данным времяпролётной масс-спектропии толщина этих пленок не превышает 1.5 мкм.

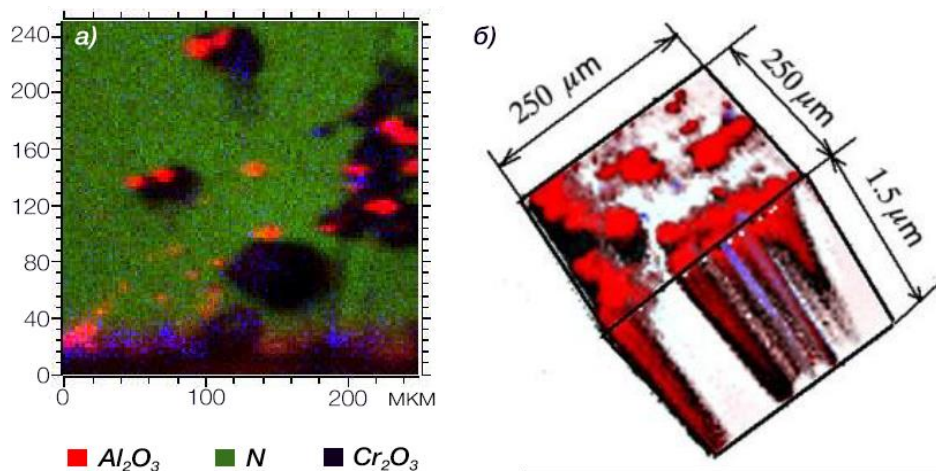


Рисунок 7.15 — Карта распределения фаз на поверхности лунки износа (а) и их распределение в объеме (б) режущего инструмента с покрытием на основе (AlCrZrTiTa)N после резания длиной 260 м при скорости сухого резания 600 м/мин

7.6 Экспериментальное и расчётное моделирование многокомпонентной диффузии при окислении многослойных нитридных покрытий

Учитывая, что в предыдущих разделах методом РФЭС и МСВИ были исследованы особенности состава и структуры трибоплёнок на различных стадиях износа, представляло особый интерес изучить особенности диффузионных процессов межслойного массопереноса в многослойном покрытии при повышенных температурах. Такие условия возникают в зоне износа покрытий при высоких скоростях сухого резания. Современное конструирование износостойких многослойных покрытий развивается в направлении изменения их архитектуры и введением легирующих добавок, как правило, на основе (TiAlCr)N. В настоящей главе исследовали покрытия с добавкой кремния и иттрия для формирования защитных высокотемпературных оксидов, устойчивых при температурах порядка 1000 °C и выше, до которых нагревается инструмент в случае высокоскоростного сухого резания. В качестве модельного использовали многослойное покрытие на основе $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{N}$, состоящее из трех бислоёв толщиной 0.3 мкм каждый, которое окислялось на воздухе при нагреве до 700 °C в течение 45 минут.

Рисунок 7.16 показывает, что при окислении на поверхности покрытия формируются пленки оксидов хрома Cr_2O_3 , титана TiO_2 и Al_2O_3 .

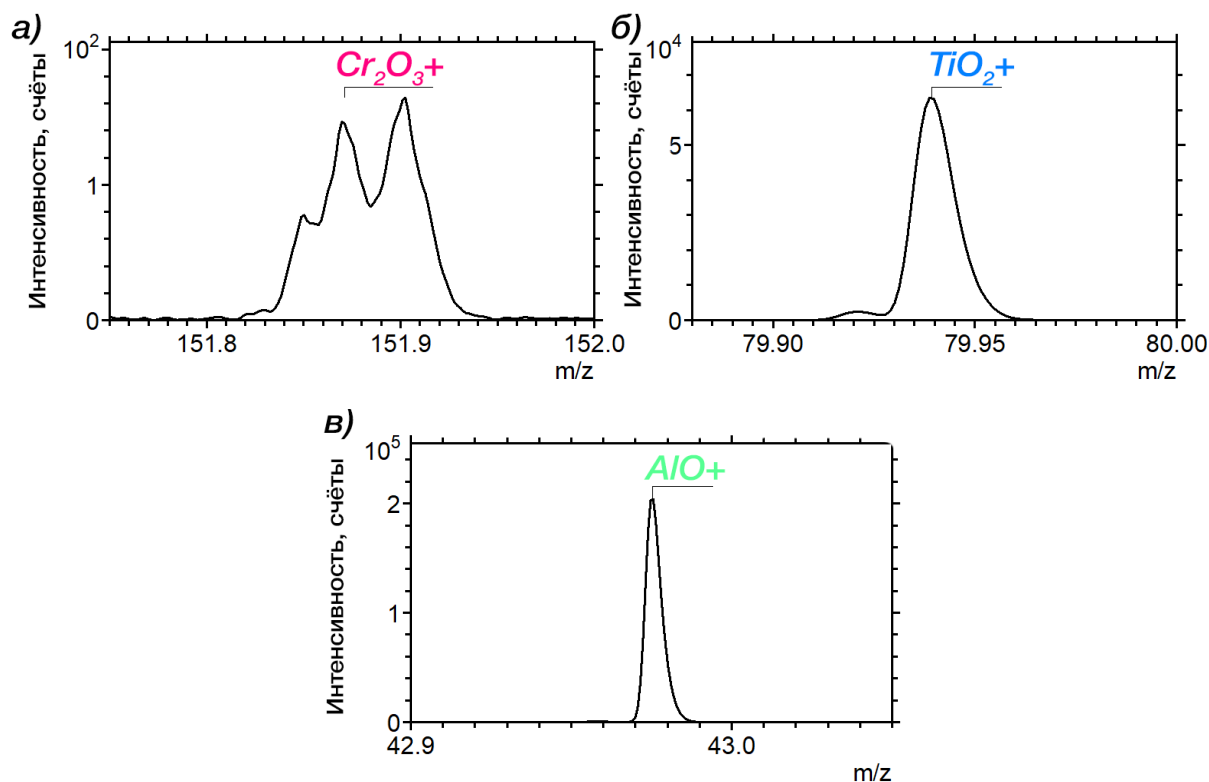


Рисунок 7.16 — Спектры масс вторичных ионов Cr_2O_3^+ (а), TiO_2^+ (б) и AlO^+ (в) от $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ покрытия после отжига при температуре 700 °С. Спектры получены на различной глубине от поверхности

При интенсивном травлении покрытия ионами Cs^+ и слабом травлении в статическом режиме ионами Bi^+ удалось получить картину распределения химических элементов в многослойном покрытии по его глубине. После отжига в течение 45 минут образовалась оксидная пленка толщиной 140 нм. На рисунке 7.17 показано глубинное распределение оксидов.

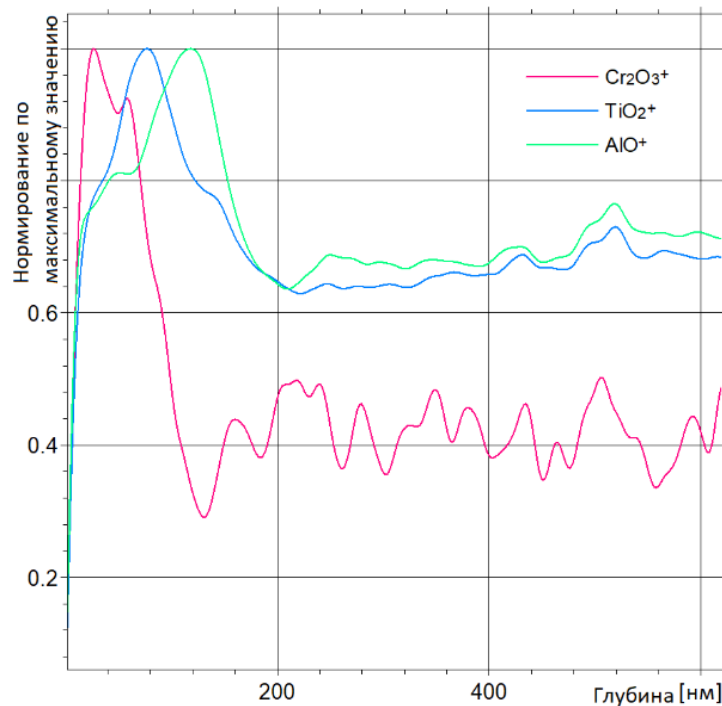
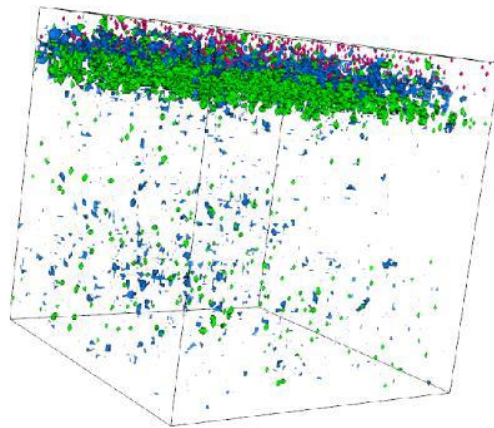


Рисунок 7.17 — Распределение оксидов по глубине при окислении покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N

Компьютерная обработка позволила представить 3D картину распределения оксидов в объеме многослойного покрытия. На рисунке 7.18 представлено распределение оксидных пленок в объеме покрытия после нагрева. Заметна разница в особенностях формирования плёнок (см. рисунок 7.15) при резании и отсутствии интенсивной пластической деформации. Видно, что в благоприятных условиях плёнки формируются равномерно общей толщиной до 25 нм.

На рисунке представлено распределение элементов глубже 140 мкм от поверхности. Установлено, что оксид Cr_2O_3 формируется первым, затем возникает оксид титана TiO_2 , и наконец, Al_2O_3 .



3D визуализация: Cr_2O_3^+ , TiO_2^+ , AlO^+

Рисунок 7.18 — 3D-распределение оксидов при отжиге многослойного покрытия $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ в течение 45 минут при температуре 700°C

После удаления этих оксидов стало возможным определить перераспределение Si и Y в многослойном покрытии ниже окисленного слоя.

Рисунок 7.19 показывает глубинное распределение Si и Y в исходном состоянии (см. рисунок 7.19а) и после отжига в 45 минут (см. рисунок 7.19б).

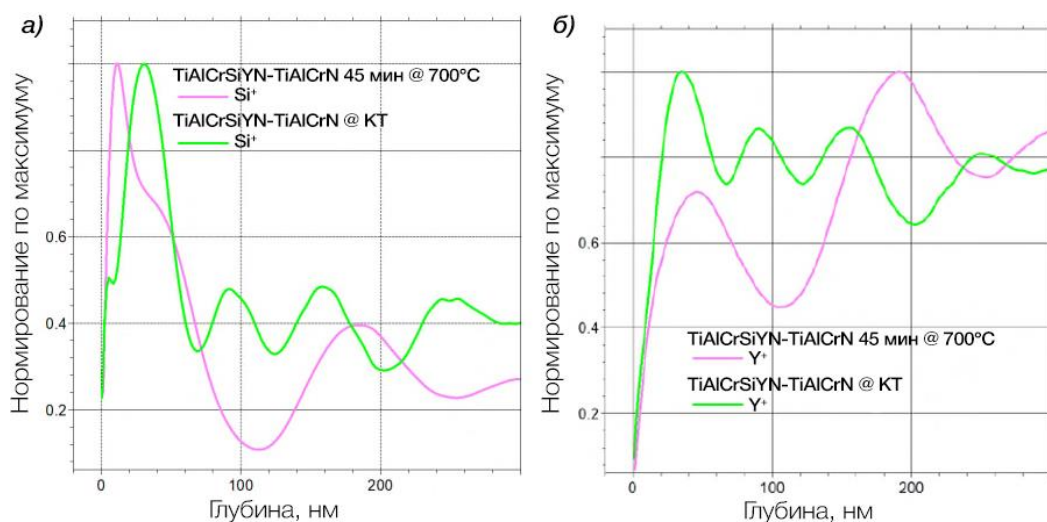


Рисунок 7.19 — Глубинное распределение Si (а) и Y (б) в многослойном покрытии $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{N}$ в исходном состоянии и после отжига в течение 45 минут при температуре 700°C

На рисунке 7.19б видно, что при длительном отжиге толщины слоев обогащенные кремнием и иттрием увеличивается. Кремний является более подвижным и характеризуется большим диффузионным проникновением. Очевидно, это связано с меньшим атомным радиусом Si по сравнению с Y. После отжига в течение 15, 30, 45 минут мы определили полуширину графиков распределения этих химических элементов. Это сделало возможным рассчитать их скорость диффузии в многослойном нитридном покрытии. В таблице 7.1 представлены результаты, которые позволяют нам охарактеризовать диффузионную подвижность Si и Y в покрытии.

Таблица 7.1 — зависимость глубинного проникновения элементов кремния и иттрия в нанослоях $\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{0.55}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.03}\text{Y}_{0.02}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{N}$ покрытия в исходном состоянии и после отжига при температуре 700 °C

Время, мин.	Номер пика	Y		Si	
		FWHM		FWHM	
		X, нм	ΔX , нм	X, нм	ΔX , нм
0 (исх. Т)	1	35	0	35	0
	2	29	0	28	0
	3	35	0	36	0
15	1	43	8	44	9
	2	37	8	36	8
	3	42	7	44	8
30	1	48	13	51	16
	2	40	11	42	14
	3	44	9	49	13
45	1	51	16	60	25
	2	44	15	57	29

Формула (7.1) позволяет вычислить скорость диффузии и эффективный коэффициент диффузии.

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7.1)$$

где C_0 – исходная концентрация элементов в слое, t – время отжига, h – толщина слоя в исходном состоянии, erf – стандартная функция ошибок и x – глубина проникновения элементов при отжиге.

Таблица 7.2 показывает, что скорость диффузии в многослойном покрытии зависит от глубины расположения бислоя.

Таблица 7.2 — зависимость скорости диффузии кремния и иттрия в слоях многослойного покрытия $\text{Ti}_{0,2}\text{Al}_{0,55}\text{Cr}_{0,2}\text{Si}_{0,03}\text{Y}_{0,02}\text{N}/\text{Ti}_{0,25}\text{Al}_{0,65}\text{Cr}_{0,1}\text{N}$ от длительности отжига при температуре 700 °C

Время, мин.	Y		Si	
	D, м ² /с	D _{ср} , м ² /с	D, м ² /с	D _{ср} , м ² /с
15	8,4E-20	8,9E-20	1,3E-19	1,1E-19
	1,0E-19		1,0E-19	
	7,9E-20		1,0E-19	
30	1,4E-19	1,0E-19	2,1E-19	1,7E-19
	9,8E-20		1,6E-19	
	6,5E-20		1,4E-19	
45	1,4E-19	1,3E-19	3,4E-19	3,9E-19
	1,2E-19		4,5E-19	

Чем глубже расположен бислой от поверхности, тем выше скорость диффузии. Покрытие имеет нанометровую толщину, что предопределяет высокую поверхностную энергию такого композита и, как следствие, низкую концентрацию вакансий в объёме. Такое наноламинатное покрытие отличается от объёмного

материала и покрытий микрометровой толщины, которые получаются при магнетронном распылении.

Схема на рисунке 7.20 позволяет представить направление диффузии атомов кремния и иттрия.

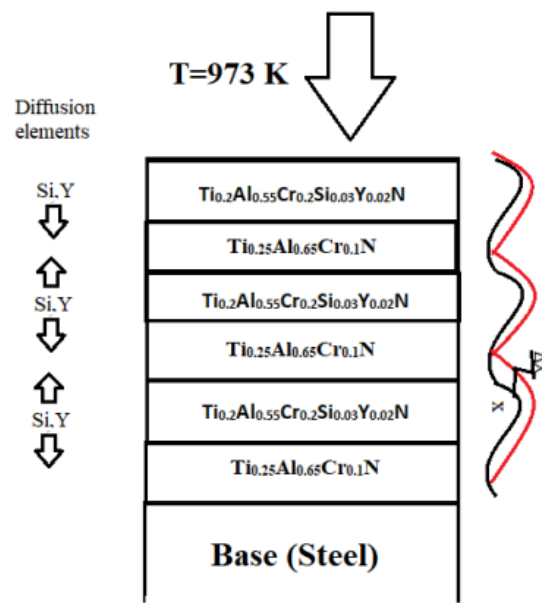


Рисунок 7.20 — Схема диффузионного перераспределения кремния и иттрия между слоями $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}/(\text{TiAlCr})\text{N}$ покрытия при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Справа график глубинного распределения элементов при их диффузии; черным отмечен глубинный профиль в исходном состоянии перед нагревом; красным показано изменение профиля распределения (Si, Y) после отжига; ΔX глубинное проникновение элементов (Si, Y))

Окисление начинается с поверхности слоя нитрида $(\text{TiAlCrSiY})\text{N}$ и формирует пленки оксидов Cr_2O_3 , TiO_2 и Al_2O_3 . Толщина пассивирующего слоя оксидов порядка 140 нм , что больше глубины дальнейшего проникновения кислорода. Однако атомы кислорода могут блокировать границы столбчатых кристаллов в ближайших приповерхностных бислоях и влиять на эффективную диффузию кремния и иттрия, тормозя их пограничную диффузию. Установлено, что скорость диффузии этих элементов под оксидной плёнкой ниже, чем в более

глубоких бислоях. Можно предположить, что под окисной плёнкой трансграничная диффузия в бислое покрытия дезактивирована кислородом. В других глубоко расположенных бислоях диффузия определяется кристаллической структурой обоих нитридов. Различие в коэффициентах диффузии Si и Y в этих объемах не зависит от разориентировки зерен в покрытии, а объясняется различием размеров атомов этих химических элементов.

Комплексные тонкие физические исследования, проведённые в рамках настоящей работы, позволили изучить природу изменения свойств наноламинатных многослойных покрытий на атомном и электронном уровнях в условиях высокоскоростного резания. Данные исследования были проведены как для индивидуальных слоёв в многослойном покрытии, так и для продуктов износа. Физические и химические характеристики, электронная и атомная структуры покрытий и трибоплёнок были определены с применением набора современных дифракционных методов, методов электронной и ионной спектроскопии для изучения поверхности, тонких плёнок и границ раздела, в том числе просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Заключение по главе 7

1. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определили фазовый состав трибоплёнок, формирующихся на различных стадиях износа. Благодаря возможности определения степени окисления, межатомных связей и химических сдвигов определили формирование неустойчивых неравновесных нитридов и оксидов. Показано, что при увеличении длины резания для комплексных нитридных покрытий изменяется фазовый состав оксидов иттрия: возрастает содержание равновесного оксида по сравнению с неравновесным.

2. Установлено, что в процессе металлообработки плёнки оксидов динамически возникают и уносятся из зоны резания вместе со стружкой. На примере оксидов Ti показано, что наноплёнки рутила TiO_2 характеризуются

незначительной адгезией к покрытию и активно уносятся из зоны резания. Наибольшей адгезией характеризуются пленки оксидов алюминия и со структурой муллита.

3. Покрытие на основе (TiAlCrSiY)N/WN с добавкой поливалентного W формируют широкий спектра различных оксидов. Такие оксиды обладают слабой адгезией и термической стабильностью, поэтому быстро уносятся из активной зоны. Тем не менее возможность элемента формировать широкий спектр оксидов с различными степенями окисления открывает перспективу «естественного отбора» наиболее прочных фаз, защищающих поверхность от повреждений и способствуют адаптации покрытия к износу.

4. Впервые показано, что в покрытиях с добавками Si замечено формирование устойчивых трибооксидов в виде муллитоподобного ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Формируясь на начальной стадии износа, в отличие от других оксидов, концентрация муллита увеличивается с течением времени резания. Эта фаза обладает низким коэффициентом трения и, главное, низкой теплопроводностью, что делает из муллита великолепный термобарьерный слой

5. На примере высокоэнтропийного покрытия (AlCrZrTiTa)N методом Оже-спектроскопии было обнаружено, что трибоплёнки образуют островковые узоры, которые указывают на их динамическое зарождение, разрушение и повторное появление. На ранней стадии резания в основном образуются устойчивые и неустойчивые оксиды хрома, на более поздней — ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$), TaO_2 и CrO_2 . Элементы в виде Zr и Ta не принимают активного участия в формировании собственных защитных трибооксидов: Zr замещает Si в кристаллической решётке муллитоподобного оксида, Ta образует нестабильный нитрид TaN на 130 м резания, а на поздних стадиях резания — образуются оксиды в виде TaO и TaO_2 .

6. Методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов установлена морфология возникновения пленок оксидов островкового типа на поверхности износа и определена толщина этих плёнок. Установлено, что плёнки Y_2O_3 возникают по окончании стадии приработки и не оказывают большого влияния на сопротивление износу. Замечено, что вследствие воздействия высоких

температур и интенсивных пластических деформаций трибооксиды проникают на значительную глубину внутрь покрытия (более 1.5 мкм).

7. Компьютерное моделирование многокомпонентной диффузии при окислении покрытий установило, что оксид Cr_2O_3 формируется первым, затем возникает оксид титана TiO_2 , и наконец, Al_2O_3 . Доказано, что скорость диффузии этих элементов под оксидной плёнкой ниже, чем в более глубоких слоях многослойного покрытия.

Глава 8. Исследование атомной и электронной структуры поверхности износа спектроскопией потери энергии электронов

В работе применяли 2 метода спектроскопии потери энергии электронов. Метод анализа протяженной тонкой структуры спектров потери энергии отраженных электронов (EELFS) позволяет определить межатомные расстояния в тончайших слоях толщиной порядка нескольких десятков Ангстрем и различить аморфное и нанокристаллические структурные состояния. Эти спектры возбуждаются потоком первичных электронов с энергией 1500 эВ сфокусированным зондом диаметром порядка 2000 Å. Вблизи пика упруго-рассеянных электронов анализируется тонкая структура спектра в диапазоне порядка 200 эВ. Метод позволяет установить степень ближнего порядка, то есть установить аморфную или кристаллическую структуру поверхности и тонких пленок.

Анализ спектров высокого разрешения потери энергии электронов (HREELS) позволяет изучить особенности возбуждения фононных или электронных (плазмонных) колебаний. Интерпретация спектров HREELS основана на сравнении со стандартами, литературными данными и компьютерными расчетами. Методы моделирования вибрационных спектров представлены в работе [134]. Ниже приведены спектры потерь энергии электронов высокого разрешения, возбужденные потоком первичных монохроматизированных электронов с энергией $E_0=19.2$ эВ.

На рисунке 8.1 показаны спектры потери энергии электронов вблизи линии упруго-рассеянных электронов для покрытий на основе TiAlN (см. рисунок 8.1а), (TiAlCr)N (см. рисунок 8.1б).

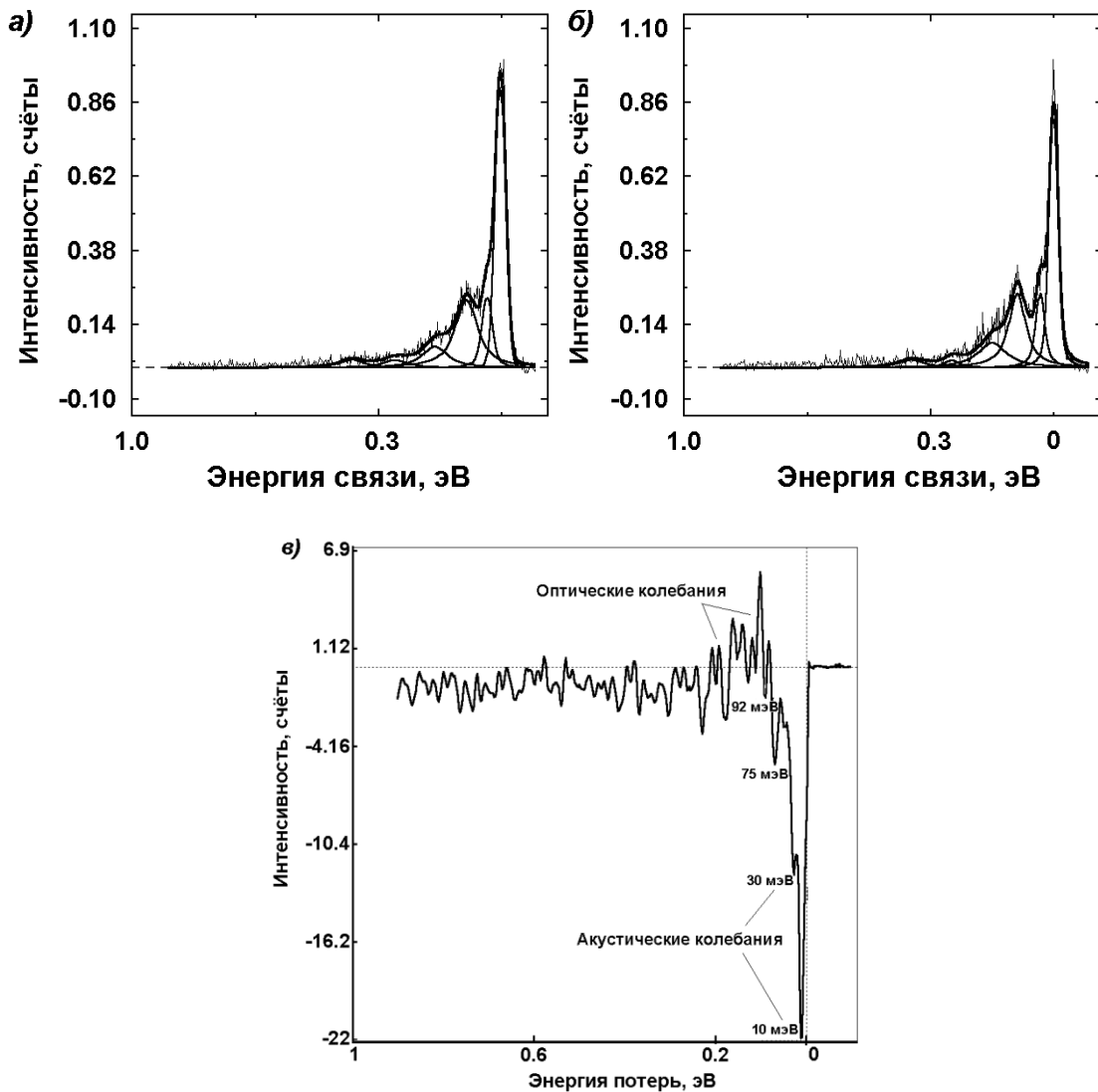


Рисунок 8.1 — Фононный спектр покрытия на основе TiAlN (а), (TiAlCr)N (б) и дифференциальный спектр (в), полученный вычитанием спектра (TiAlCr)N из спектра TiAlN

Компьютерный анализ позволил выделить компоненты, соответствующие фононным возбуждениям акустических и оптических атомных колебаний в кристаллических решетках TiAlN и (TiAlCr)N. На дифференциальном спектре, представленном на рисунке 8.1в, видно, что добавка Cr в сложный нитрид заметно усиливает интенсивность возбужденных акустических колебаний. Это обусловлено снижением жёсткости решетки и увеличением ее пластичности.

На рисунке 8.2 представлен спектр для исследуемого покрытий на основе комплексного нитрида (TiAlCrSiY)N.

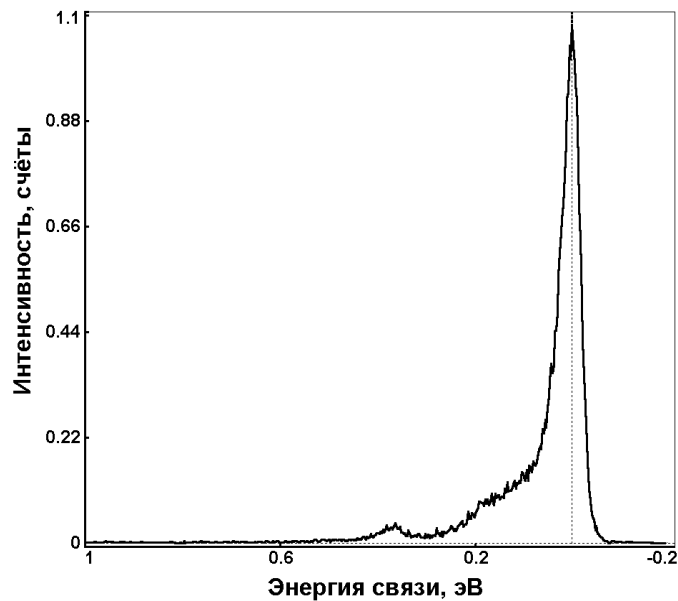


Рисунок 8.2 — Фононный спектр от покрытия (TiAlCrSiY)N

Сопоставляя фононные спектры покрытия (TiAlCrSiY)N с представленными на рисунке 8.1б, видно ослабление интенсивности тонкой структуры вблизи линии упруго рассеянных электронов. Это означает добавка Si и Y в нитрид уменьшают интенсивность фононных колебаний, что соответствует увеличению жесткости кристаллической решетки. Такое заметное изменение интенсивности фононных колебаний означает, что легирование хромом, кремнием и иттрием сложного нитрида на основе алюминид титана существенно влияет на жёсткость кристаллической решетки и как следствие, на теплопроводность, реализуемую распространением фононных колебаний.

Для определения длины межатомных связей в ближайших координационных сферах (усредненные и парциальные функции радиального распределения) применяется Фурье-анализ амплитудной модуляции EELFS спектра [94]. В настоящей работе применяется следующий тип Фурье – анализа, выраженный в формуле 8.1:

$$F(R) = \int_{K_{min}}^{K_{max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot W(k) \cdot \sin(kR) dk \quad (8.1)$$

где $k \sim \sqrt{E_0 - E}$, $\chi(k)$ соответствует модуляциям интенсивности тонкой структуры; k_{min} и k_{max} – начало и окончание спектра, k^n – безразмерный фактор; $W(k)$ – весовая функция, часто $W(k) = 1$.

На рисунке 8.3 представлены Фурье-трансформанты ($F(R)$) от поверхности многослойного покрытия в исходном состоянии и на различных стадиях резания вблизи режущей кромки на границе с наростом.

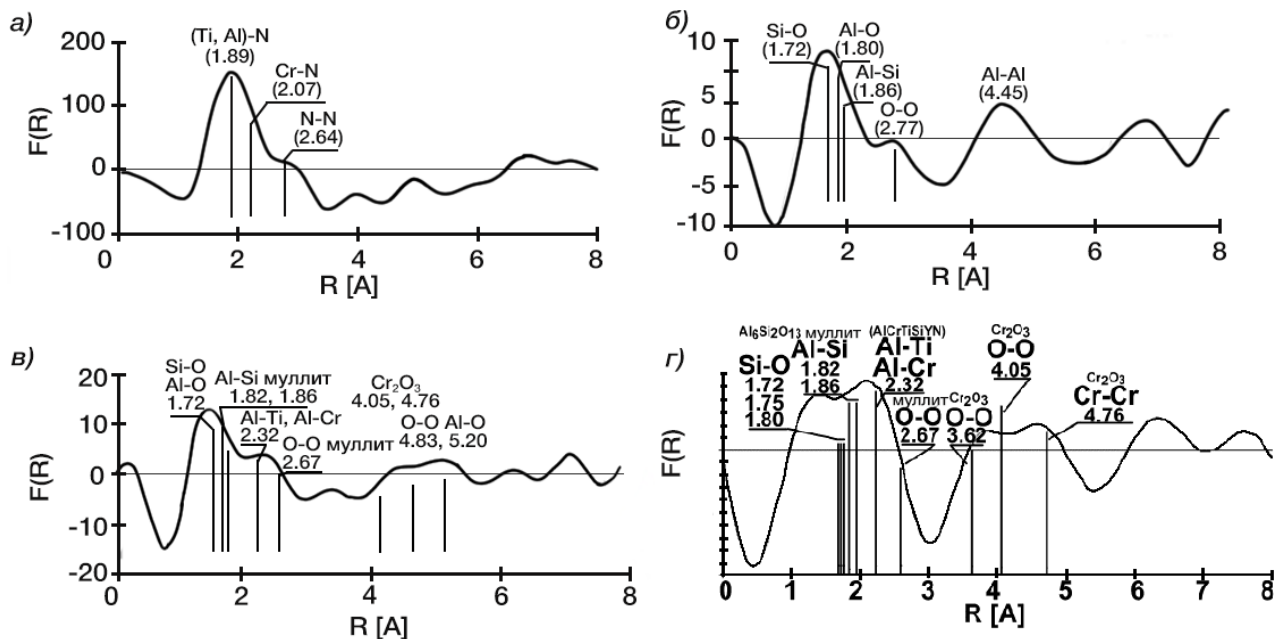


Рисунок 8.3 — Фурье-трансформанты спектров потери энергии электронов от лунки износа многослойного покрытия (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N в исходном состоянии (а) и после резания 4Х5МФ1С стали со скоростью 130 м/мин на длине 30 м (б) и 60 м (в, г)

Фурье трансформанты $F(R)$ аналогичны функциям радиального распределения, получаемых методом EXAFS. Рисунок 8.3а показывает, что в исходном состоянии многослойное покрытие на поверхности в слое толщиной порядка 10 – 20 нм имеет аморфную структуру. На $F(R)$ присутствуют пики на

межатомных расстояниях (Ti, Al, Cr) – N, не превышающих 4 Å, то есть это состояние характеризуется присутствием лишь ближнего порядка. После резания длиной 30 м на стадии приработки на поверхности лунки износа формируются оксиды кремния и алюминия. Об этом свидетельствуют значения минимальных межатомных расстояний, близкие к стандартным для SiO_2 и Al_2O_3 . $F(R)$ на рисунке 8.3б получены от оксидных пленок вблизи от нароста. После 60 м резания в лунке износа детектируются оксиды, близкие к Cr_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ со структурой муллита (см. рисунок 8.3в). Поскольку заметные пики на представленных графиках отмечаются в нескольких ближайших координационных сферах радиусом до 5 Å, можно утверждать, что эти трибооксиды имеют строение, близкое к аморфному. После резания длиной 80 м на $F(R)$, как видно на рисунке 8.3г, можно предположить, что на этой стадии резания в оксидных пленках формируются участки с нанокристаллической структурой. Это подтверждается результатами, представленными в Главе 6 по данным просвечивающей электронной микроскопии.

8.1 Однослойное покрытие на основе высокоэнтропийного нитрида (AlCrZrTiTa)N

На рисунке 8.4 представлены фурье-образы тонкой структуры от различных участков в лунке износа покрытия на основе (AlCrZrTiTa)N.

По этим данным электронной спектроскопии при высокоскоростном сухом резании инструмента с покрытием из высокоэнтропийного нитрида в лунке износа возникают трибооксиды хрома CrO_2 и $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ со структурой, близкой к мулиту. Отсутствие на Фурье-образах (выделено овалом) ярко выраженных пиков в координационных сферах с радиусом более 5 Å означает, что пленки оксидов являются аморфными. Эти результаты хорошо согласуются с данными рамановской спектроскопии (см. Рисунок 7.7).

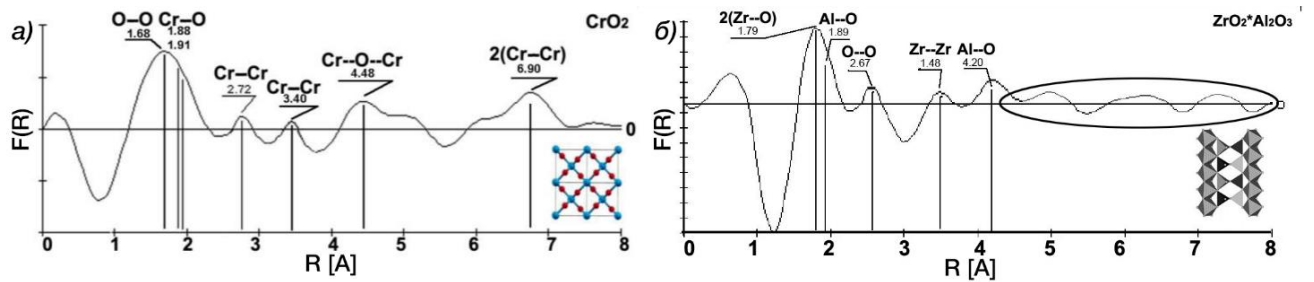


Рисунок 8.4 — Фурье-образы тонкой структуры спектров потери энергии электронов (EELFS) от различных участков в лунке износа покрытия на основе (AlCrZrTiTa)N

8.2 Многослойное покрытие с добавкой поливалентного металла (TiAlCrSiY)N/WN

На рисунке 8.5 изображены фурье-образы тонкой структуры для покрытия с добавкой в виде нитрида вольфрама. Рисунок содержит информацию о размещении атомов на поверхности износа и межатомных расстояниях в ближайших координационных сферах для участка нитрида, плёнок оксида алюминия, муллита и оксида хрома.

Интерпретация данных EELFS проводилась сопоставлением обнаруженных межатомных расстояний со стандартными значениями межатомных расстояний для фаз известного состава с поправкой на некоторое уменьшение межатомных расстояний на поверхности. Фазовый состав плёнок трибооксидов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и EELFS согласуются между собой. Ближний порядок в атомном размещении наблюдается лишь на расстояниях менее 5 - 6 Å. Пленки трибооксидов преимущественно имеют аморфное строение.

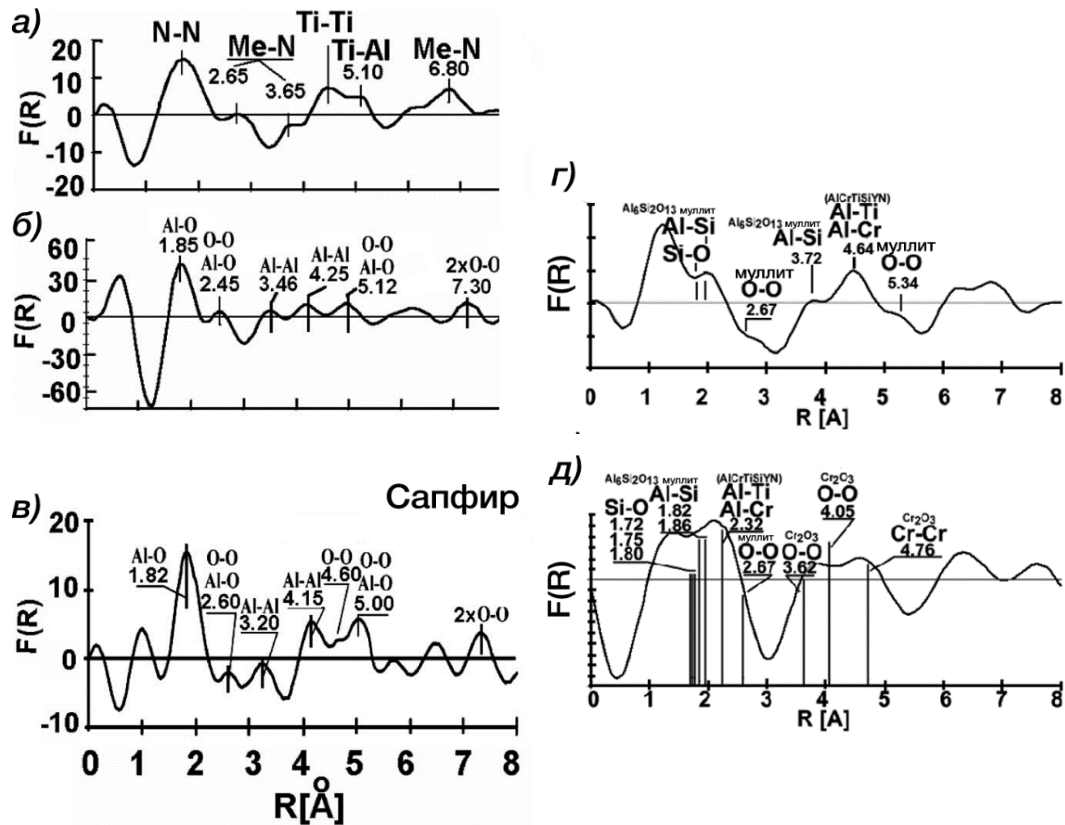


Рисунок 8.5 — Фурье-образы тонкой структуры спектров потери энергии электронов (EELFS) от различных участков в лунке износа покрытия на основе (TiAlCrSiY)N/WN

Заключение по главе 8

1. Методом EELFS было изучено anomальное поведение тонких PVD-покрытий. Установлено, что в многослойных нитридных наноламинатных покрытиях проявляются квантоворазмерные эффекты, которые препятствуют распространению фононных (решёточных) колебаний, обеспечивающих теплоперенос в покрытии. С уменьшением толщины слоёв величина расщепления энергетических состояний растёт и возникающие потенциальные ямы оказывают значительное влияние на особенности распространения колебаний. Это обеспечивает высокие термобарьерные свойства многослойных наноламинатных нитридных покрытий.

2. Сравнением однослойного и многослойного наноламинатных покрытий установлено, что границы раздела слоёв в многослойных нитридных покрытиях являются причиной когерентного или некогерентного рассеяния фононных колебаний. А, следовательно, препятствуют трансграничному распространению тепла, повышают теплозащитные свойства покрытия

3. Выявлено, что добавка Si и Y в нитрид уменьшают интенсивность фононных колебаний, что соответствует увеличению жесткости кристаллической решетки. Такое заметное изменение интенсивности фононных колебаний означает, что легирование Cr, Si и Y сложного нитрида на основе титана и алюминия существенно влияет на жёсткость кристаллической решетки и, как следствие, на теплопроводность, реализуемую распространением фононных колебаний.

4. На основе анализа атомной структуры трибооксидов установлено, что подавляющее большинство защитных трибооксидов обладают полностью аморфной структурой.

Глава 9. Феноменологические представления самоорганизации (адаптации) наноструктурированных покрытий при резании

Как было установлено в предыдущих главах, при экстремальных режимах деформационно-термического воздействия на поверхности наноструктурированных покрытий динамически возникают и разрушаются аморфные пленки новых фаз (трибооксидов) нестехиометрического состава. Их появление соответствует приближению системы к локальному равновесному состоянию, сопровождаемому ростом энтропии и соответствует тенденции к хаотизации. Постоянство неравновесного состояния означает его стационарность.

В области, далекой от равновесия, разрушение этих пленок провоцирует возникновение упорядоченных структур с неоднородным квазипериодическим распределением компонентов в пространстве. В открытой термодинамической системе далекой от равновесия, с необходимостью реализуется самоорганизация и образование упорядоченных структур, повторяющих себя во времени. Это достоверно было установлено в главах 6, 7 и 8. Поддержание высокой упорядоченности структуры такой системы достигается притоком извне энергии и вещества и осуществляется в открытой системе.

Показано, что кристаллические области характеризуются микроскопической химической неоднородностью типичной для структур спинодального распада (см. рисунок 6а). Такие структуры возникают в переохлажденных или перегретых условиях, то есть формируются спинодально нестабильные структуры. Эти процессы фазовой и структурной перестройки на поверхности резания влияют на термодинамическое состояние системы на микроуровне. Но они радикально изменяют потоки и силы для диссипации энергии в самом покрытии и внутренних объемах режущего инструмента. Низкие коэффициенты теплопроводности и трения таких износостойких трибооксидов способствуют скачкообразной локализации износа в субмикрообъемах. Это является одним из признаков масштабной структурной самоорганизации термодинамической системы. Как было

показано толщина пленок трибооксидов не превышает нескольких нанометров. Рассеяние и накопление подводимой энергии происходит по различным каналам. Этот процесс прямо или косвенно регулируется обратными связями. Обратные связи являются важнейшей стороной управления состоянием системы. Отрицательные обратные связи обеспечивают стабильность функция системы и ее устойчивость к внешним воздействиям и способствуют восстановлению исходного состояния. Положительные обратные связи активизируют процесс и увеличивают отклонение системы от исходного состояния. Самоорганизация системы начинается на основе механизмов положительной обратной связи, на которые затем налагаются ограничения отрицательных обратных связей. Возникновение пленок трибооксидов радикально изменяет теплопередачу в зоне резания, поскольку трибооксиды характеризуются термобарьерными свойствами. Среди них муллит и сапфир имеют наименьшие коэффициенты теплопроводности. Как было установлено в работе, эти условия существования режущего инструмента с наноструктурированным нитридным покрытием в условиях экстремальных деформационных и термических нагрузок приводит к чередованию аморфизации и динамической рекристаллизации покрытия в зоне резания и возникающих трибопленок. Схематически эту совокупность процессов можно представить на рисунке 9.1.

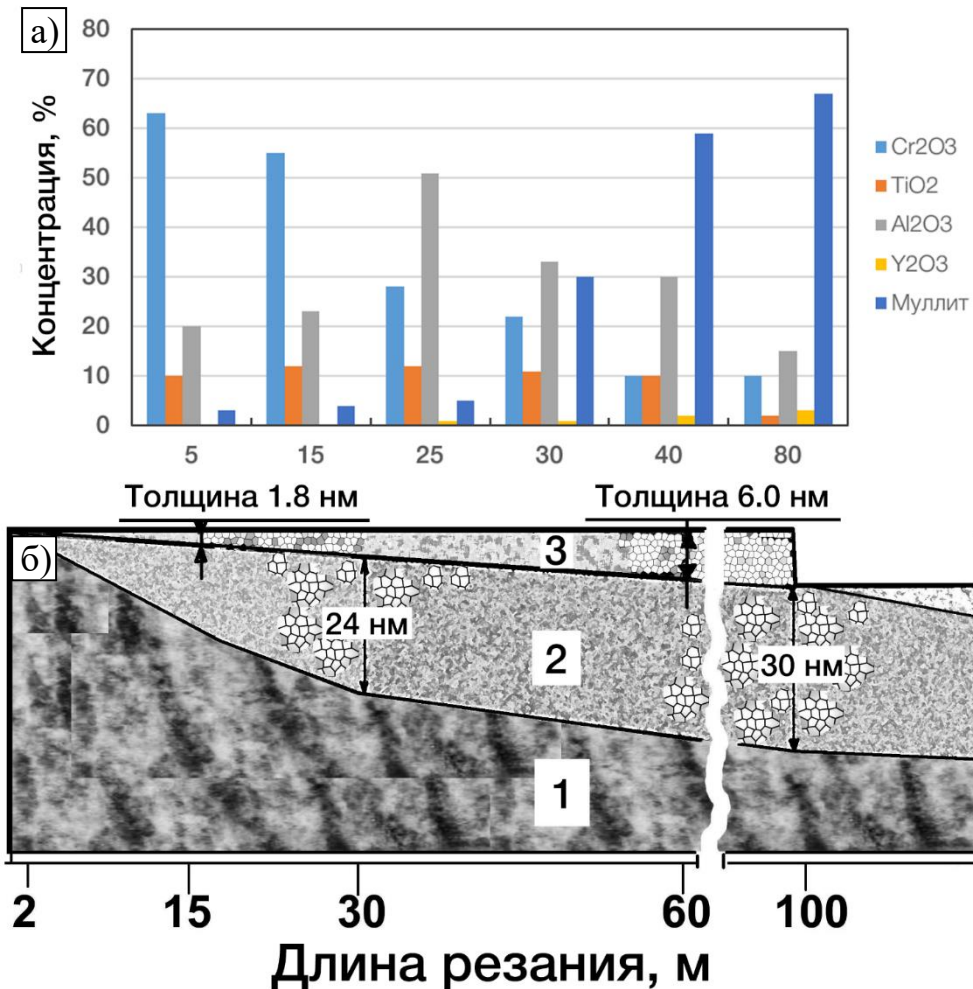


Рисунок 9.1 — Схема фазовых и структурных превращений в однослойном покрытии на основе (TiAlCrSiY)N при резании стали H13 со скоростью 600 м/мин

На рисунке представлена схема структурной трансформации нитридного покрытия и фазово-структурной трансформации динамически возникающих трибооксидов на его поверхности. Рисунок 9.1а отображает изменение химического состава на поверхности в ходе процесса сухого резания. На рисунке 9.1б показаны три области: 1 – недеформированная область покрытия; 2 – сильно деформированная область покрытия, в которой наблюдается периодическая аморфизация и динамическая рекристаллизация структуры; 3 – пленка защитных трибооксидов, которая возникает и уносится стружкой в ходе резания.

Фазовый состав лунки износа лишь приблизительно характеризует реальную динамику окисления в зоне контакта. Этот состав характеризует наиболее устойчивые фазы, оставшиеся на поверхности в результате износа. Менее

устойчивые фазы в процессе износа удаляются из зоны трения. Можно заметить, что поверхностная концентрация окислов различных элементов, обнаруживаемых в лунке износа, плохо согласуется с составом исходного нитрида. Это свидетельствует о селективности износа при трибоокислении. Наблюдаемая картина фазово-структурной самоорганизации является следствием накопления и рассеяния энергии по различным каналам. Схема упрощенно представляет периодичность структурно-фазовой перестройки поверхности при резании и не учитывает ряда дополнительных условий, которые могут усложнить общую картину. Но принцип периодичности является основополагающим при самоорганизации покрытия в условиях далеких от равновесных, полностью согласуется с представлениями термодинамики неравновесных процессов

Заключение по главе 9

Развито феноменологическое представление о самоорганизации покрытий при резании. Анализ результатов комплексного исследования фазовых и структурных превращений в разнообразных наноструктурированных нитридных покрытиях на режущем инструменте при высокоскоростном сухом резании установил наличие основных признаков самоорганизации (адаптации) в условиях далеких от равновесия [135].

- при возникновении трибооксидов с низкими теплопроводящими свойствами и малым коэффициентом трения зона фазовых и структурных превращений локализуется в субмикрообъемах, то есть наблюдается масштабный скачок.

- установлен факт аморфизации и динамической рекристаллизации в нитридном покрытии и возникающих трибопленках. Чередование этих процессов при увеличении времени деформационно-термического воздействия также является одним из основных признаков самоорганизации системы в условиях далеких от равновесия.

Заключение

1. На поверхности износа PVD-покрытий из сплавов на основе сложных нитридов при сухом высокоскоростном резании возникают тонкие защитные плёнки оксидов с аморфно-нанокристаллической структурой, близкие по составу к Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 (сапфир) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2)$ (муллит). Как показали испытания на резание сталей и сплавов различных составов, адаптирующиеся покрытия значительно превосходят классические защитные на основе TiAlN . Такое преимущество объясняется тем, что тонкие плёнки трибооксидов, сформированные в жёстких условиях металлообработки, обладают низкими коэффициентами трения и теплопроводности, работая в качестве твердой смазки и защищая инструмент.

2. Установлен факт периодической аморфизации и кристаллизации структуры нанокристаллических покрытий и защитных трибоплёнок на их поверхности. Количество и фазовый состав плёнок трибооксидов изменяется с течением времени во всём диапазоне процесса сухого высокоскоростного резания. Возникновение плёнок трибооксидов изменяет теплофизические условия в зоне резания и локализует объём области фазовой и структурной перестройки в зоне резания, что соответствует признакам адаптации материала с позиций термодинамики неравновесных процессов.

3. Установлено, что наноплёнки трибооксида со структурой муллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, образованные на этапе приработки, значительно снижают температуру вблизи зоны резания по сравнению с плёнками оксидов хрома Cr_2O_3 и титана TiO_2 и выполняют термобарьерную функцию, защищая режущий инструмент из WC-Co от перегрева. С увеличением длительности резания объёмная доля плёнок муллита возрастает.

4. Установлено, что легирующие добавки Hf и Y в составе покрытия из сплава на основе многокомпонентного нитрида $(\text{TiAlCrSi})\text{N}$ при резании слабо образуют трибооксиды, они участвуют в формировании металлических межатомных связей

и пластифицируют нитрид. При поиске легирования нитридных покрытий тугоплавкими элементами необходимо квантово-химическими расчетами определять их окислительную способность в структуре многокомпонентного сплава на основе сложного нитрида, принимая во внимание различие их свойств в свободном состоянии и в кристаллической структуре многокомпонентного сплава.

Список использованной литературы

- 1 Bouzakis K.D. et al. Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization //CIRP annals. – 2012. – Т. 61. – №. 2. – С. 703-723.
- 2 Amiri M., Khonsari M.M. On the thermodynamics of friction and wear—a review //Entropy. – 2010. – Т. 12. – №. 5. – С. 1021-1049.
- 3 Caliskan H., Panjan P., Kurbanoglu C. Hard coatings on cutting tools and surface finish //Comprehensive Materials Finishing. – 2017 – V. 3, 230-24.
- 4 Kovalev A. et al. Complex investigation of electronic structure transformations in Lead Sulphide nanoparticles using a set of electron spectroscopy techniques //Vacuum. – 2012. – Т. 86. – №. 6. – С. 638-642.
- 5 Mosquera A.A. et al. Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films //Scientific reports. – 2013. – Т. 3. – №. 1. – С. 1714.
- 6 Kovalev A., Wainstein D., Rashkovskiy A. Investigation of anomalous physical properties of multilayer nanolaminate (TiAl) N/Cu coatings by electron spectroscopy techniques //Surface and Interface Analysis. – 2010. – Т. 42. – №. 6-7. – С. 1361-1363.
- 7 G.S. Fox-Rabinovich, , A.I. Kovalev, L.S. Shuster, , S.C. Veldhuis, I.S. Gershman Surface Engineered tool materials for high-performance machining and Stamping Applications, in book: Self-organization during friction: Advance Surface Engineered materials, Taylor and Francis Group. Boca Raton, NY, USA (2006) 231-29.
- 8 Fox-Rabinovich G.S. et al. Hierarchical adaptive nanostructured PVD coatings for extreme tribological applications: the quest for nonequilibrium states and emergent behavior //Science and technology of advanced materials. – 2012. – Т. 13. – №. 4. – С. 043001.
- 9 Kovalev A.I. et al. Impact of Al and Cr alloying in TiN-based PVD coatings on cutting performance during machining of hard to cut materials //Vacuum. – 2009. – Т. 84. – №. 1. – С. 184-187.

10 Kovalev A. et al. Features of self-organization in nanostructuring PVD coatings on a base of polyvalent metal nitrides under severe tribological conditions //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2008. – T. 40. – №. 3-4. – C. 881-884.

11 Foux-Rabinovich G, CA; Kovalev A, RU; Wainstein D, RU; B-P-E-Int. Dr. Hornig, DE. “Intelligente Oberflächenbeschichtung für Schneidwerkzeuge”, Patent DE 201 16404 U.

12 Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Kovalev A.I. 10 Synergistic Alloying of Self-Adaptive Wear-Resistant Coatings //Self-Organization During Friction: Advanced Surface-Engineered Materials and Systems Design. – 2006. – C. 297.

13 Fox-Rabinovich G. et al. Control of self-organized criticality through adaptive behavior of nano-structured thin film coatings //Entropy. – 2016. – T. 18. – №. 8. – C. 290.

14 Martinho R.P. et al. Comparative study of PVD and CVD cutting tools performance in milling of duplex stainless steel //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – T. 102. – C. 2423-2439.

15 Gupta G. et al. PVD based thin film deposition methods and characterization/property of different compositional coatings-a critical analysis //Materials Today: Proceedings. – 2021. – T. 38. – C. 259-264.

16 Panjan P. et al. Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques //Coatings. – 2020. – T. 10. – №. 5. – C. 447.

17 Kulkarni A.P., Sargade V.G. Characterization and performance of AlTiN, AlTiCrN, TiN/TiAlN PVD coated carbide tools while turning SS 304 //Materials and Manufacturing Processes. – 2015. – T. 30. – №. 6. – C. 748-755.

18 Fox-Rabinovich G.S. et al. Design and performance of AlTiN and (TiAlCr)N PVD coatings for machining of hard to cut materials //Surface and coatings technology. – 2009. – T. 204. – №. 4. – C. 489-496.

19 Kovalev A. et al. Investigation of electronic and atomic structure of tribofilms on the surface of cutting tools with (TiAlCrSiY)N and multilayer

(TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N coatings during machining of hardened steels //Surface and Interface Analysis. – 2010. – T. 42. – №. 6-7. – C. 1368-1372.

20 Hultman L. Thermal stability of nitride thin films //Vacuum. – 2000. – T. 57. – №. 1. – C. 1-30.

21 PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 342. – №. 1-2. – C. 58-79.

22 Kutschej K. et al. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ //Surface and Coatings Technology. – 2005. – T. 200. – №. 7. – C. 2358-2365.

23 Chen L. et al. Compositional and structural evolution of sputtered Ti-Al-N //Thin Solid Films. – 2009. – T. 517. – №. 24. – C. 6635-6641.

24 N.N. Cutting Tools, (2022), Dedalus Consulting, New York. www.dedalusconsulting.com.

25 Sharma A.K., Tiwari A.K., Dixit A.R. Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in machining processes using conventional and nanofluid based cutting fluids: A comprehensive review //Journal of cleaner production. – 2016. – T. 127. – C. 1-18.

26 Gupta K. et al. Recent developments in sustainable manufacturing of gears: a review //Journal of Cleaner Production. – 2016. – T. 112. – C. 3320-3330.

27 Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review //Surface and Coatings Technology. – 2014. – T. 257. – C. 138-153.

28 Bouzakis K.D. et al. Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization //CIRP annals. – 2012. – T. 61. – №. 2. – C. 703-723.

29 Skordaris G. et al. Brittleness and fatigue effect of mono-and multi-layer PVD films on the cutting performance of coated cemented carbide inserts //CIRP Annals. – 2014. – T. 63. – №. 1. – C. 93-96.

30 Skordaris G. et al. Film thickness effect on mechanical properties and milling performance of nano-structured multilayer PVD coated tools //Surface and Coatings Technology. – 2016. – T. 307. – C. 452-460.

31 Sarin V. Comprehensive hard materials. – Newnes, 2014.

32 Haubner R. et al. Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – T. 62. – C. 210-218.

33 Matthews A. Titanium nitride PVD coating technology //Surface Engineering. – 1985. – T. 1. – №. 2. – C. 93-104.

34 Leyendecker T. et al. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools //Surface and Coatings Technology. – 1991. – T. 48. – №. 2. – C. 175-178.

35 Gabriel H.M. Verschleiß-und Korrosionsschutz durch ionen-und plasmagestützte Vakuumbeschichtungstechnologien (PVD-Verfahren) //Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 1983. – T. 14. – №. 11. – C. A112-A115.

36 PalDey S., Deevi S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 342. – №. 1-2. – C. 58-79.

37 Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review //Surface and Coatings Technology. – 2014. – T. 257. – C. 138-153.

38 Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 202. – №. 21. – C. 5063-5073.

39 Lugscheider E. et al. Development of a superlattice (Ti, Hf, Cr) N coating for cold metal forming applications //Surface and Coatings Technology. – 2004. – T. 177. – C. 616-622.

40 Bobzin K. et al. Investigation on plastic behavior of HPPMS CrN, AlN and CrN/AlN-multilayer coatings using finite element simulation and nanoindentation //Surface and Coatings Technology. – 2015. – T. 284. – C. 310-317.

41 Hauert R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites—Improved performance of hard coatings //Advanced Engineering Materials. – 2000. – T. 2. – №. 5. – C. 247-259.

42 Patscheider J., Zehnder T., Diserens M. Structure–performance relations in nanocomposite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2001. – T. 146. – C. 201-208.

43 Bobzin K. et al. Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al, Cr) N and (Al, Cr, Si) N coatings for cutting tools deposited by HPPMS //Thin Solid Films. – 2008. – T. 517. – №. 3. – C. 1251-1256.

44 Bobzin K. High-performance coatings for cutting tools //CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. – 2017. – T. 18. – C. 1-9.

45 Ivashchenko L.A. et al. Hard coatings on cutting tools //Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2004. – T. 43. – C. 606-610.

46 Nabhani F. Wear mechanisms of ultra-hard cutting tools materials //Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – T. 115. – №. 3. – C. 402-412.

47 Lian Y. et al. Performance of CrCN-WS₂ hard/soft composite coated tools in dry cutting of titanium alloys //Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – T. 54. – C. 201-209.

48 Sampath Kumar T. et al. Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2014. – T. 21. – C. 796-805.

49 Leyendecker T. et al. The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools //Surface and Coatings Technology. – 1991. – T. 48. – №. 2. – C. 175-178.

50 Li H.Y. et al. A study on cutting and tribology performances of TiN and TiAlN coated tools //International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. – 2015. – T. 16. – C. 781-786.

51 Abrikosov I.A. et al. Phase stability and elasticity of TiAlN //Materials. – 2011. – T. 4. – №. 9. – C. 1599-1618.

52 Chaar A.B.B. et al. Microstructural influence of the thermal behavior of arc deposited TiAlN coatings with high aluminum content //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 854. – C. 157205.

53 Chavee L. et al. A mechanistic approach of oxidation resistance, structural and mechanical behaviour of TiAlN coatings //Applied Surface Science. – 2022. – T. 586. – C. 152851.

54 Zhao J. et al. Effects of Al content in TiAlN coatings on tool wear and cutting temperature during dry machining IN718 //Tribology International. – 2022. – T. 171. – C. 107540.

55 Pei F. et al. Improved properties of TiAlN coating by combined Si-addition and multilayer architecture //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 790. – C. 909-916.

56 Pfeiler M. et al. Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B //Surface and Coatings Technology. – 2009. – T. 203. – №. 20-21. – C. 3104-3110.

57 Feng C. et al. Effects of Si content on microstructure and mechanical properties of TiAlN/Si₃N₄-Cu nanocomposite coatings //Applied surface science. – 2014. – T. 320. – C. 689-698.

58 Kalss W. et al. Modern coatings in high performance cutting applications //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2006. – T. 24. – №. 5. – C. 399-404.

59 Harris S.G. et al. Influence of chromium content on the dry machining performance of cathodic arc evaporated TiAlN coatings //Wear. – 2003. – T. 254. – №. 1-2. – C. 185-194.

60 Yamamoto K., Kujime S., Fox-Rabinovich G. Effect of alloying element (Si, Y) on properties of AIP deposited (Ti, Cr, Al) N coating //Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 203. – №. 5-7. – C. 579-583.

61 Fernandes F. et al. Tribological and cutting performance of (TiAlCr)N films with different Cr contents deposited with multilayered structure //Tribology International. – 2018. – T. 119. – C. 345-353.

62 Kumar T.S., Prabu S.B., Kumar T.S. Comparative evaluation of performances of TiAlN-, AlCrN- and AlCrN/TiAlN-coated carbide cutting tools and uncoated carbide cutting tools on turning EN24 alloy steel //Journal of Advanced Manufacturing Systems. – 2017. – T. 16. – №. 03. – C. 237-261.

63 Sevier M. et al. Severe plastic deformation by machining characterized by finite element simulation //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2007. – T. 38. – C. 927-938.

64 Swaminathan S. et al. Severe plastic deformation (SPD) and nanostructured materials by machining //Journal of materials science. – 2007. – T. 42. – C. 1529-1541.

65 Skiba J. et al. The impact of severe plastic deformations obtained by hydrostatic extrusion on the machinability of ultrafine-grained AA5083 alloy //Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – T. 58. – C. 1232-1240.

66 Aouadi S.M. et al. Progress in the development of adaptive nitride-based coatings for high temperature tribological applications //Surface and Coatings Technology. – 2009. – T. 204. – №. 6-7. – C. 962-968.

67 Bushe N.A., Kopitko V. Compatibility of rubbing surfaces //Science: Moscow, Russia. – 1981.

68 Fox-Rabinovich G., Totten G.E. Self-organization during friction: advanced surface-engineered materials and systems design. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

69 Vincent A.J.B; Cantor B: part II thesis, University of Sussex (1981).

70 Huang KH, Yeh JW. A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements [M.S. thesis]. Hsinchu: National Tsing Hua University; 1996.

71 Yeh J.W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes //Advanced engineering materials. – 2004. – T. 6. – №. 5. – C. 299-303.

72 Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. 560. 1-9.

73 Zhang Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys //Progress in materials science. – 2014. – T. 61. – C. 1-93.

74 Rempel A.A., Gel'Chinskii B.R. High-entropy alloys: Preparation, properties and practical application //Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2020. – T. 63. – №. 3-4. – C. 248-253.

75 Kao Y.F. et al. Microstructure and mechanical property of as-cast,-homogenized, and-deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 488. – №. 1. – C. 57-64.

76 Zhou Y.J. et al. Phase transformation induced by lattice distortion in multiprincipal component $\text{CoCrFeNiCu}_{1-x}\text{Al}_x$ solid-solution alloys //Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – №. 24.

77 Wu Z. et al. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys //Intermetallics. – 2014. – T. 46. – C. 131-140.

78 Ke G.Y. et al. FCC and BCC equivalents in as-cast solid solutions of $\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_w\text{Ni}_v$ high-entropy alloys //Annales de chimie (Paris. 1914). – 2006. – T. 31. – №. 6. – C. 669-683.

79 Ye Y.F. et al. High-entropy alloy: challenges and prospects //Materials Today. – 2016. – T. 19. – №. 6. – C. 349-362.

80 Novikov V. et al. Structure and properties of high-entropy nitride coatings //Metals. – 2022. – T. 12. – №. 5. – C. 847.

81 Lothrop A. et al. Characterization of $(\text{AlCrTiVZr})_{\text{N}}$ high-entropy coating produced by Cathodic Arc Evaporation //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2024. – T. 33. – №. 14. – C. 7240-7252.

82 Sarlar K., Tekgül A., Kucuk I. Magnetocaloric properties in a FeNiGaMnSi high entropy alloy //Current Applied Physics. – 2020. – T. 20. – №. 1. – C. 18-22.

83 Tang W.Z., An H. UV/ TiO_2 photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions //Chemosphere. – 1995. – T. 31. – №. 9. – C. 4157-4170.

84 Su Y. et al. Acid Orange II degradation through a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-TiO_2 nanotube arrays as a photocatalyst //Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – T. 3. – №. 16. – C. 8537-8544.

85 Wang J.Q. et al. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder //Advanced Functional Materials. – 2012. – Т. 22. – №. 12. – С. 2567-2570.

86 Lv Z.Y. et al. Development of a novel highentropy alloy with eminent efficiency of degrading azo dye solutions. Sci Rep 6, 34213. – 2016.

87 Guo J. et al. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy //Materials & Design. – 2018. – Т. 153. – С. 211-220.

88 Richter T. et al. Influence of modern machining processes on the surface integrity of high-entropy alloys //IOP conference series: Materials science and engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 882. – №. 1. – С. 012016.

89 Kaufmann K., Vecchio K.S. Searching for high entropy alloys: A machine learning approach //Acta Materialia. – 2020. – Т. 198. – С. 178-222.

90 Lothrop A., Yang Q., Huang X. Microstructure, mechanical properties, wear and erosion performance of a novel high entropy nitride (AlCrTiMoV) N coating produced by cathodic arc evaporation //Coatings. – 2023. – Т. 13. – №. 3. – С. 619.

91 Findik F. Latest progress on tribological properties of industrial materials //Materials & Design. – 2014. – Т. 57. – С. 218-244.

92 Troparevsky M.C. et al. Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys //Physical Review X. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 011041.

93 Senkov O.N. et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases //Nature communications. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 6529.

94 Вайнштейн Д.Л. Анализ протяженной тонкой структуры спектров потерь энергии электронов (EELFS) для определения атомной структуры поверхности твердых тел : дис. – Ин-т металлофизики и функциональных материалов ГНЦ ЦНИИЧермет им. ИП Бардина, 2000.

95 Ковалев А.И. и др. Исследование зарождения квантово-размерных эффектов в полупроводниковых нанокристаллах сульфида свинца //Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46. – №. 6. – С. 563-568.

96 Ковалев А.И. и др. Аномалия теплопроводности многослойного наноламинатного покрытия (TiAl) N/Cu //Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2012. – №. 1. – С. 86-91.

97 Рашковский А.Ю. Размерные эффекты при формировании электронной структуры и физических свойств наноматериалов на основе Ag, PbS и ZnO //диссертационная работа. – 2015.

98 Barshilia H.C. et al. TiAlN/ TiAlON/ Si₃N₄ tandem absorber for high temperature solar selective applications //Applied physics letters. – 2006. – Т. 89. – №. 19.

99 Liu X. et al. Developing TiAlN coatings for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect applications //International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Т. 33. – №. 1. – С. 189-196.

100 Echavarría A.M. et al. Microstructural and electrochemical properties of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings for medical applications deposited by dc magnetron sputtering //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 828. – С. 154396.

101 D.L Wainstein, V.O. Vakhrushev and A.I. Kovalev. Control of optical properties of metal-dielectric planar plasmonic nanostructures by adjusting their architecture in the case of TiAlN/Ag system. J. Phys.: Conf. Ser. 857 012054 (2017).

102 TiAlN Coatings | AlTiN Coatings | Oerlikon Balzers [электронный ресурс] URL: <https://www.oerlikon.com/balzers/us/en/portfolio/balzers-surface-solutions/pvd-and-pacvd-based-coating-solutions/balinit/tialn-based/> (дата обращения: 09.09.2024)].

103 Cellard A. et al. Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings //Ceramics International. – 2009. – Т. 35. – №. 2. – С. 913-916.

104 Arslan E. et al. High temperature wear behavior of aluminum oxide layers produced by AC micro arc oxidation //Surface and Coatings Technology. – 2009. – Т. 204. – №. 6-7. – С. 829-833.

105 W. Cheng, N. Gomopoulos, G. Fytas, T. Gorishnyy, J. Walish, E. L. Thomas, A. Hiltner,| and E. Baer Phonon Dispersion and Nanomechanical Properties of Periodic 1D Multilayer Polymer Films, Nano Lett., Vol. 8, No. 5, 2008, pp. 1423-1428.

106 Lambropoulos J.C. Thermal Conductivity of Dielectric Thin Films. Journal of Applied Physics, Vol.66, № 9, 1989, pp. 4230-4242.

107 Majumdar A., Microscale Heat Conduction in Dielectric Thin Films, ASME HTD, Vol. 184, Atlanta GA, 1991, pp. 34-41.

- 108 Gorishnyy T. et al. Sound ideas //Physics world. – 2005. – Т. 18. – №. 12. – С. 24.
- 109 Ritchie R.H. Plasma losses by fast electrons in thin films //Physical review. – 1957. – Т. 106. – №. 5. – С. 874.
- 110 Multiphysics C. Introduction to Comsol Multiphysics® //COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, accessed Feb. – 1998. – Т. 9. – №. 2018. – С. 32.
- 111 COMSOL Documentation: The Heat Transfer Module User's Guide [Электронный ресурс]. 2024. Дата обновления: 25.08.2024. URL: <https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.heat/HeatTransferModuleUsersGuide.pdf> (дата обращения: 25.08.2024).
- 112 Brito R.F., Carvalho S.R., Silva S.M.M.L.E. Experimental investigation of thermal aspects in a cutting tool using comsol and inverse problem //Applied Thermal Engineering. – 2015. – Т. 86. – С. 60-68.
- 113 Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J. MP2 energy evaluation by direct methods //Chemical physics letters. – 1988. – Т. 153. – №. 6. – С. 503-506.
- 114 Dewar M.J.S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model //Journal of the American Chemical Society. – 1985. – Т. 107. – №. 13. – С. 3902-3909.
- 115 Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications //Journal of computational chemistry. – 1989. – Т. 10. – №. 2. – С. 221-264.
116. Kovalev A.I. et al. Regularities of tribooxidation and damageability at the early stage of wear of single-layer (TiAlCrSiY) N and multilayer (TiAlCrSiY) N/(TiAlCr) N coatings in the case of high-speed cutting //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Т. 52. – С. 517-525.
- 117 Sarin P. et al. Effect of transition-metal-ion doping on high temperature thermal expansion of 3: 2 mullite—An in situ, high temperature, synchrotron diffraction study //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Т. 28. – №. 2. – С. 353-365.
- 118 Endrino J.L. et al. Determination of the local environment of silicon and the microstructure of quaternary CrAl (Si) N films //Acta Materialia. – 2007. – Т. 55. – №. 6. – С. 2129-2135.

119 Notario R. Strong chemical bonds //Encyclopedia of physical organic chemistry. – 2016. – С. 1-28.

120 Gagné O.C. On the crystal chemistry of inorganic nitrides: crystal-chemical parameters, bonding behavior, and opportunities in the exploration of their compositional space //Chemical Science. – 2021. – Т. 12. – №. 12. – С. 4599-4622.

121 Forrest S.J.K. et al. Nitrogen fixation via splitting into nitrido complexes //Chemical reviews. – 2021. – Т. 121. – №. 11. – С. 6522-6587.

122 ГОСТ 27674-88. ТРЕНИЕ, ИЗНАШИВАНИЕ И СМАЗКА. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200010805>. (дата обращения: 21.11.2024).

123 ГОСТ 30480-97. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200004357>. (дата обращения: 21.11.2024).

124 Усачев Я.Г. Явления, происходящие при резании металлов //Известия Петроградского политехнического ин-та. – 1915. – Т. 23. – №. 1.

125 Табаков В.П., Сагитов Д.И. Физические основы процесса резания и изнашивания режущего инструмента с покрытиями //ВП Табаков, ДИ Сагитов.– Ульяновск: УлГТУ. – 2014.

126 Astakhov V.P. The assessment of cutting tool wear //International journal of machine tools and manufacture. – 2004. – Т. 44. – №. 6. – С. 637-647.

127 Fox-Rabinovich G. et al. Control over Multi-Scale Self-Organization-Based Processes under the Extreme Tribological Conditions of Cutting through the Application of Complex Adaptive Surface-Engineered Systems //Lubricants. – 2023. – Т. 11. – №. 3. – С. 106.

128 Fox-Rabinovich G.S. et al. Tribofilm formation as a result of complex interaction at the tool/chip interface during cutting //Lubricants. – 2013. – Т. 2. – №. 3. – С. 113-123.

129 Barth V.D., Rengstorff G.W.P. Oxidation of Tungsten. – Defense Metals Information Center, Battelle Memorial Institute, 1961. – Т. 155.

130 Cifuentes S.C., Monge M.A., Pérez P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600–800 C //Corrosion Science. – 2012. – Т. 57. – С. 114-121.

131 Davim J. P., Astakhov V. P., Davim J. P. Tools (geometry and material) and tool wear //Machining: fundamentals and recent advances. – 2008. – С. 29-57.

132 Liu Z.Q. et al. Wear patterns and mechanisms of cutting tools in high-speed face milling //Journal of Materials Processing Technology. – 2002. – Т. 129. – №. 1-3. – С. 222-226.

133 Streubel P. et al. A Practicable Method for Thickness Estimation of Ultrathin Layers from XPS Data with UNIFIT 2011. – Technical Report, 2011.

134 Harris D.C., Bertolucci M.D. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. – Courier Corporation, 1989.

135 Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.