



УДК 621.45.038.7

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

Научная статья

Research article



## Влияние твердосплавной инструментальной основы ВК10 и Т14К8 на свойства упрочняющего покрытия

В. С. Сергеевнин<sup>✉</sup>, И. В. Блинков, Д. С. Белов, А. П. Демиров,  
А. В. Черногор, Т. А. Лобова, А. И. Лаптев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

<sup>✉</sup> v.sergevnin@gmail.com

**Аннотация.** Исследовано влияние свойств поверхности и приповерхностного слоя твердого сплава на физико-механические и трибологические характеристики арг-PVD-покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, нанесенных на твердосплавные пластины ВК10 и Т14К8. В обоих случаях покрытия характеризовались примерно одинаковым составом, многослойной архитектурой и нанозернистой структурой с размером кристаллитов 6–10 нм. При этом твердость, модуль упругости и относительная работа пластической деформации покрытий существенно отличались и составляли 27,6 ГПа, 647 ГПа, 38,2 % и 34,2 ГПа, 481 ГПа, 46,2 % соответственно на подложках ВК10 и Т14К8. Одновременно минимальный износ и повышенная адгезионная прочность также были свойственны покрытиям, сформированным на твердом сплаве Т14К8. Обнаруженный эффект объясняется с позиции повышенных значений сжимающих макронапряжений, возникающих в покрытии. Значения данной характеристики для исследованного покрытия имели максимальное значение ~5,2 ГПа при нанесении на твердый сплав Т14К8 против ~3,2 ГПа для покрытия, нанесенного на ВК10. При этом наиболее протяженная диффузионная зона между компонентами подложки и покрытия и связанная с ней структурно-фазовая неоднородность формируются на границе покрытие–подложка при нанесении на подложку Т14К8.

**Ключевые слова:** покрытия, арг-PVD, макронапряжения, твердость, граница подложка–покрытие

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>.

**Для цитирования:** Сергеевнин В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Демиров А.П., Черногор А.В., Лобова Т.А., Лаптев А.И. Влияние твердосплавной инструментальной основы ВК10 и Т14К8 на свойства упрочняющего покрытия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):55–66. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

## Effect of HG40 and HS123 hard alloy tool substrates on the properties of hardening coating

V. S. Sergevnin<sup>✉</sup>, I. V. Blinkov, D. S. Belov, A. P. Demirov, A. V. Chernogor,  
T. A. Lobova, A. I. Laptev

National University of Science and Technology “MISIS”  
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

<sup>✉</sup> v.sergevnin@gmail.com

**Abstract.** This article examines the impact of surface and near-surface layer properties of a hard alloy on the physico-mechanical and tribological properties of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N CAPVD-coatings deposited on HG40 and HS123 cutting tools. In both cases, the coatings had similar composition, multilayer architecture, and nanograin structure, with crystallite sizes ranging from 6 to 10 nm. However, there were significant differences in the hardness, elasticity modulus, and relative work of plastic deformation between the coatings. Specifically, on HG40 substrates, the hardness, elasticity modulus, and relative work of plastic deformation were equal

to 27.6 GPa, 647 GPa and 38.2 %, respectively, while on HS123 substrates, they were 34.2 GPa, 481 GPa and 46.2 %, respectively. Furthermore, coatings formed on HS123 hard alloy demonstrated superior wear resistance and stronger adhesion. This can be attributed to the presence of higher compressive macrostresses within the coating. The maximum value of this property, approximately 5.2 GPa, was achieved when deposited to HS123 hard alloy, whereas the coating applied to HG40 reached a maximum value of approximately 3.2 GPa. Additionally, a more extensive diffusion zone between the substrate and coating components, along with associated structural phase heterogeneity, was observed at the coating-substrate interface when applied to HS123 substrate.

**Keywords:** coatings, arc-PVD, macrostresses, hardness, substrate–coating boundary

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>.

**For citation:** Sergeev V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Demirov A.P., Chernogor A.V., Lobova T.A., Laptev A.I. Effect of HG40 and HS123 hard alloy tool substrates on the properties of hardening coating. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3): 55–66. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-55-66>

## Введение

Исследования, проведенные в области разработки функциональных наноструктурных покрытий для рабочих поверхностей изделий, показали, что многокомпонентные структуры покрытий различной архитектуры, основанные на нитридах, имеют лучшие эксплуатационные свойства, чем 2- и 3-компонентные системы. Эти покрытия обладают повышенными упругими характеристиками, а следовательно, более высокой стойкостью к пластической деформации. Добавление дополнительных компонентов в монослойные покрытия способствует снижению среднего размера кристаллитов и повышению уровня микродеформаций в материале, что является одним из возможных способов получения материала покрытия, характеризующегося одновременным сочетанием высоких значений твердости и вязкости разрушения. Также данные системы имеют повышенные характеристики жаростойкости и термической устойчивости [1–5].

В работе [6] описан процесс получения и свойства ионно-плазменного вакуумно-дугового покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из жаропрочного сплава. Его структура состоит из нанозерен (размер кристаллитов порядка 6–10 нм) с многослойной архитектурой. Покрытие обладает твердостью ~48 ГПа и высокими значениями соотношения твердости и модуля Юнга:  $H/E = 0,12$  и  $H^3/E^2 = 0,61$  ГПа, свидетельствующими о повышенном сопротивлении материала упругой и пластической деформациям [7; 8]. Одновременно данное покрытие характеризуется когезионным характером разрушения при скрайбировании. При этом частичное вскрытие подложки происходит при нагрузке на индентор порядка 70 Н. Также надо отметить его высокие трибологические свойства.

Сочетание указанных выше характеристик предопределяет перспективность использования данных покрытий в качестве упрочняющих на обрабатываемом инструменте [9–11]. Вместе с тем остается

открытым вопрос о возможном влиянии на функциональные свойства данного покрытия природы инструментальной основы. Как показывают отдельные исследования в этой области [12–14], на рабочие свойства композита подложка–покрытие существенное влияние оказывает состав подложки, ее твердость, шероховатость поверхности, а также соотношения коэффициентов линейного термического расширения материалов покрытия и основы.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния материала подложки, в качестве которой использовались 2 типа твердых сплавов, на свойства упрочняющего покрытия и композита подложка–основа. Полученные результаты позволят определить роль подложки на формирование функциональных характеристик покрытия и наиболее перспективное его применение.

## Материалы и методы исследования

Для формирования покрытий на поверхности твердосплавных подложек (в качестве которых выступали изделия из твердых сплавов марок ВК10 и Т14К8, широко применяемых для полустогового и чернового фрезерования [15; 16]) использовался метод ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления arc-PVD. Установка была оснащена тремя испаряемыми катодами (использовались молибден, сплавы Al–Si (20 ат. %) и Ti–Ni (50 ат. %)), а также тороидальными электромагнитными сепараторами капельной фазы для предотвращения попадания капель напыляемого материала в структуру покрытия. Для обеспечения равномерного осаждения материала покрытия на поверхность покрываемых изделий применялся кинематический поворотный механизм планетарного типа, при помощи которого подложки вращались относительно испаряемых катодов со скоростью 1 об/мин.

Процесс нанесения покрытий проводился в атмосфере реакционного газа азота при  $P_{N_2} \sim 3 \cdot 10^{-1}$  Па. Ток электрических дуг, подаваемый на испаряемые

катоды ( $I_d$ ), составлял 120 А. На подложки подавалось отрицательное напряжение смещения ( $U_c$ ) величиной –120 В. Перед нанесением покрытий поверхность покрываемых изделий подвергалась предварительной газоабразивной обработке с помощью воздушной струи, содержащей абразивные частицы корунда дисперсностью 20–30 мкм. При этом на их поверхности формировалась шероховатость со значением  $R_a \sim 0,1$  мкм. Толщина полученных покрытий составляла  $4 \pm 0,1$  мкм.

Для изучения морфологии покрытий применялись полевые растровые электронные микроскопы JSM-7600F и JSM-6700F (JEOL, Япония). Структура поперечного сечения полученных покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N исследовалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 в режимах светлого и темного полей, а также микродифракции для получения соответствующих электронограмм и оценки фазового состава покрытий.

Энергии связи элементов в материале покрытий с одновременным определением их концентраций и построением концентрационных профилей были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке Versa ProbeII (ULVAC-PHI, Япония). Послойный анализ проводился путем распыления поверхности покрытий пучком ионов аргона с энергией 2 кэВ и растре  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup>, что соответствует скорости травления на SiO<sub>2</sub> 13 нм/мин. Диаметр области анализа составлял 100 мкм, возбуждение фотоэмиссии производилось посредством монохроматического излучения AlK <sub>$\alpha$</sub>  мощностью 25 Вт. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения были сняты при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг.

Исследование диффузионной зоны на границе покрытие–субстрат осуществлялось методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на установке PHI-680 («Physical Electronics», США). Послойное ионное травление материала проводилось ионами аргона энергией 1 и 2 кэВ со скоростью порядка 5 и 20 нм/мин соответственно в растре  $1 \times 1$  мм при угле падения 60°.

Твердость ( $H$ ) и модуль упругости ( $E$ ) покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, нанесенных на подложки BK8 и T14K8, определялись путем непрерывного индентирования в диапазоне нагрузок от 5 до 100 мН по методу Оливера–Фарра [17]. По полученным кривым нагружения–разгружения оценивалась относительная работа упругой и пластической деформаций материала, по величине которой судили о его вязкости разрушения. Измерения проводились на глубине проникновения индентора, не превышающей 10 % от толщины покрытия для исключения влияния материала

подложки на значения определяемых величин, что соответствует требованиям стандарта ISO/CD 14577.

Коэффициент трения и параметры износостойкости покрытий изучались с помощью автоматизированной машины трения Tribometer («CSM Instruments», Швейцария). Трибологические испытания проводились по схеме «стержень–диск» при комнатной температуре в воздушной среде с использованием контртела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нормальная контактная нагрузка на контртело составляла 5 Н, скорость трения была установлена на уровне 10 см/с, длина пути трения – 100 м. Интенсивность изнашивания образцов определялась методом оптической профилометрии с использованием прибора WYKO NT 1100 («Veeco», США).

Для оценки адгезионной/когезионной прочности в системе покрытие–подложка был применен метод измерительного царапания с помощью скретч-тестера Revetest («CSM Instruments», Швейцария). На поверхность покрытия наносилась серия царапин алмазным индентором при постепенно увеличивающейся нагрузке до 90 Н. В ходе этого процесса регистрировались параметры контакта индентора и поверхности покрытия, такие как акустическая эмиссия ( $AE$ ) из зоны контакта, сила трения между индентором и поверхностью образца ( $F_f$ ) и коэффициент трения ( $\mu$ ). Были определены критические нагрузки  $L_{c1}$  и  $L_{c3}$ , соответствующие появлению первой трещины и достижению индентором материала подложки соответственно. Также с помощью оптической микроскопии наблюдали характер разрушения материала покрытия вдоль царапины.

Для расчета макронапряжений в покрытии, вызванных разницей в термическом расширении материалов покрытия и подложки, а также различным удельным объемом фаз, может быть использовано уравнение Стони, основанное на радиусе кривизны композита покрытие–подложка, который искривляется из-за макронапряжений. Для покрытия, толщина которого намного меньше толщины подложки, уравнение Стони может быть использовано для расчета макронапряжений, вызванных этой разницей в термическом расширении [18–21]:

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

где  $E_s$  – модуль Юнга материала подложки, ГПа;  $\nu_s$  – коэффициент Пуассона подложки;  $R$  и  $R_0$  – радиусы кривизны подложки до нанесения покрытия и композита подложка–покрытие после его осаждения соответственно, м;  $t_s$  и  $t_f$  – толщины подложки и покрытия соответственно, которые были измерены по микрофотографиям поперечных изломов, полученным при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6700F.



Радиусы кривизны пластин до и после осаждения покрытия ( $R$  и  $R_0$ ) рассчитывались по профилограммам поверхности образцов, снятых при помощи оптического профилометра до и после нанесения покрытий, по формуле

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

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

## Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности полученных покрытий характеризовалась ячеистым строением (рис. 1), сформированным в результате копирования покрытием рельефа поверхности субстрата после ее предварительной газоабразивной обработки. Параметры шероховатости поверхности ( $R_a$ ) всех полученных образцов покрытий составляли  $0,10 \pm 0,005$  мкм, что указывает на достаточно однородный и равномерный характер их морфологии.

Arc-PVD-покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N при нанесении на подложку имели многослойную архитектуру с нанозернистой структурой и размером кристаллитов 6–10 нм (рис. 2).

На всех электронограммах покрытий (рис. 3) наблюдаются линии электронной дифракции, которые из-за близости межплоскостных расстояний можно отнести как к фазе TiN, так и  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Это свидетельствует о наличии и идентичном характере текстуры покрытий, сформированных на двух подложках, с преимущественной кристаллографической ориентировкой структурных составляющих в направлении (100), являющемся направлением роста покрытий.

С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был изучен элементный

состав покрытий, а данные об энергии связи элементов позволили уточнить их фазовый состав. В табл. 1 приведены значения концентрации элементов в покрытии

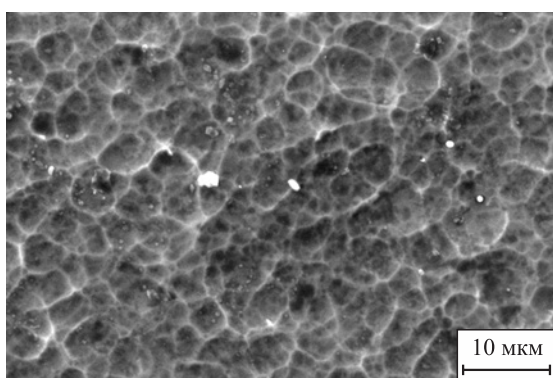


Рис. 1. СЭМ-микрофотография морфологии покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N

Fig. 1. SEM image of morphology of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating

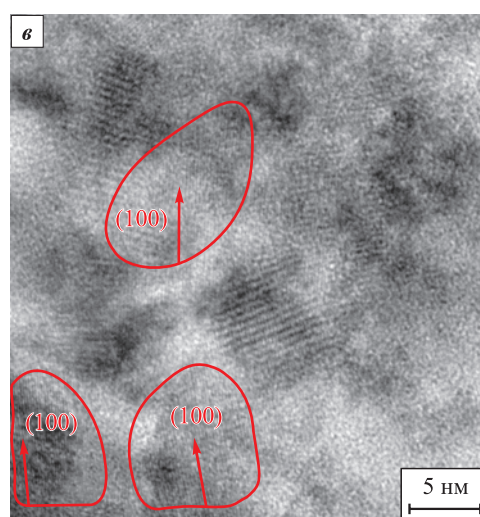
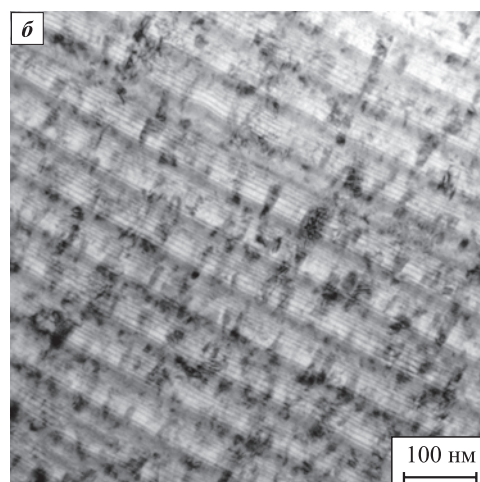
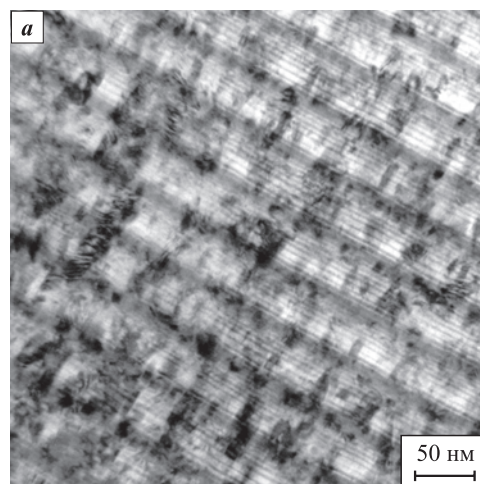


Рис. 2. ПЭМ-изображения структуры покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавных основах BK10 (а, в) и T14K8 (б)

Fig. 2. TEM images of structure of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide alloy substrates HG40 (а, в) and HS123 (б)

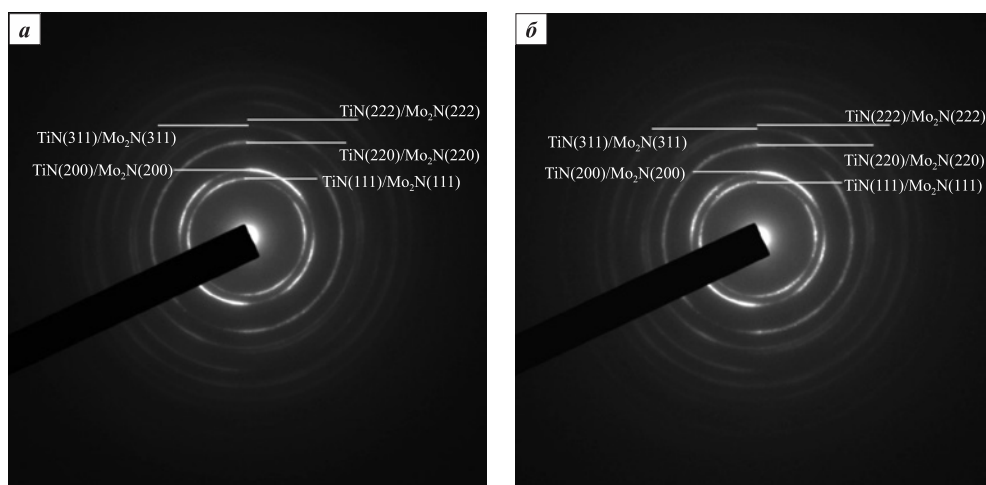


Рис. 3. Электронограммы покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках BK10 (а) и T14K8 (б)

Fig. 3. Electron diffraction patterns of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b)

Таблица 1. Состав покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, сформированных на твердосплавных подложках BK10 и T14K8 после травления поверхности ионами аргона в процессе РФЭС (на глубине ~130 и 260 нм)

Table 1. Composition of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide alloy substrates HG40 and HS123 after surface etching with argon ions during XPS (at the depth of ~130 and 260 nm)

Время травления, мин	Концентрация элементов, ат. %						
	O	N	Ti	Mo	Ni	Al	Si
10	3,5 ± 0,1	45,0 ± 0,1	14,4 ± 0,1	30,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	–
20	–	41,3 ± 0,1	8,3 ± 0,1	26,4 ± 0,1	4,7 ± 0,1	14,6 ± 0,1	4,7 ± 0,1

на различной глубине после травления поверхности в течение 10 и 20 мин. Результаты исследования показали наличие в структуре покрытия областей, обогащенных различными компонентами. Периодическое распределение элементов в покрытии было обусловлено вращением подложек с заданной скоростью относительно испаряемых катодов определенного состава. Слоистая архитектура покрытий, обнаруженная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рис. 2), была подтверждена концентрационными профилями распределения элементов покрытия, полученными в процессе послойного травления поверхности ионами аргона (рис. 4).

При этом следует иметь в виду, что, поскольку накопление сигнала РФЭС происходит из области глубиной несколько нанометров, концентрационные профили распределения элементов покрытия, полученные в ходе травления поверхности покрытий ионами аргона, будут сглаженными с размытостью границ между отдельными слоями [22]. Это определяет некоторое несоответствие представлений о строении исследуемых покрытий по данным ПЭМ – с четко выделенными границами слоев, и полученным с помощью РФЭС, результаты которой характеризуются плавно меняющимися концентрационными профилями элементов в слоях.

В составе покрытий, нанесенных на две разные подложки, присутствовали  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$  и  $\text{Ni}$ . Об этом свидетельствуют и результаты анализа энергетических спектров фотоэлектронов  $\text{Mo } 3d$ ,  $\text{Al } 2p$ ,  $\text{Si } 2p$ ,  $\text{Ti } 2p$  и  $\text{Ni } 2p$ , характеризующихся энер-

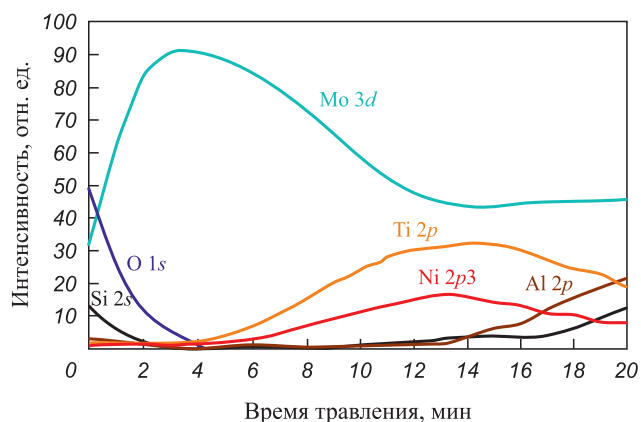


Рис. 4. Распределение химических элементов в покрытии Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавных подложках в процессе травления ионами аргона (без учета азота)

Fig. 4. Distribution of chemical elements in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on carbide substrates during argon ion etching (nitrogen excluded)

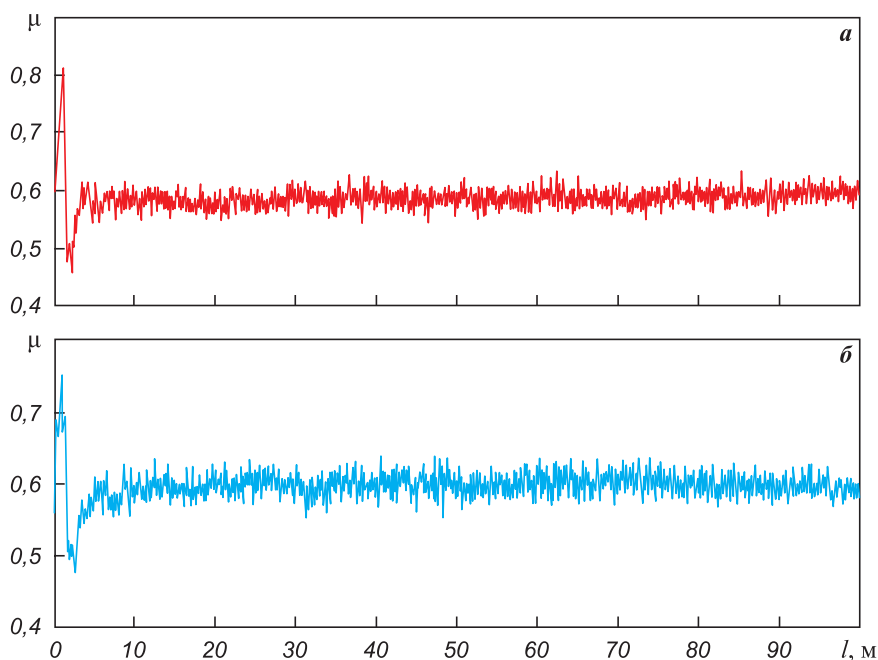


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от пути трения для покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а), Т14К8 (б) при нагрузке 5 Н на контртело из  $Al_2O_3$

Fig. 5. Friction coefficient as a function of friction path for Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b) at a load of 5 N on  $Al_2O_3$  counterbody

гиями связи 228,2 ( $3d5/2$ ), 74,0, 102,2, 455,0 ( $Ti\ 2p3/2$ ) и 853,1 ( $2p3/2$ ) эВ соответственно [23–26].

Значения твердости ( $H$ ), модуля упругости ( $E$ ) и относительной работы пластического деформирования образцов ( $W_p$ ) покрытий на разных подложках, приведены в табл. 2.

Покрытия примерно одинаковых элементного и фазового составов, нанесенные на различные твердосплавные подложки, при условии выполнения при измерении твердости правила «десяти процентов» [27] демонстрируют существенно разные значения твердости. При этом в виде проведения трибологических испытаний, показавших примерно одинаковые средние значения коэффициентов трения

Таблица 2. Физико-механические характеристики исследуемых образцов покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N и подложек ВК10 и Т14К8

Table 2. Physicomechanical properties of the considered samples of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings HG40 and HS123 substrates

Подложка	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	$W_p$ , %
Образцы с покрытием			
ВК10	$647 \pm 25$	$27,6 \pm 1,1$	$38,2 \pm 1,5$
Т14К8	$481 \pm 19$	$34,2 \pm 1,3$	$46,2 \pm 1,8$
Образцы без покрытия			
ВК10	$574 \pm 22$	$12,9 \pm 0,5$	–
Т14К8	$520 \pm 20$	$17,4 \pm 0,7$	–

~0,6 (рис. 5), изнашивание покрытий происходило по-разному.

Согласно профилям дорожек износа (рис. 6) покрытие Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из сплава Т14К8 практически не изнашивается, и глубина дорожки сравнима с размером шероховатости исходной поверхности покрытия. В то же время покрытия

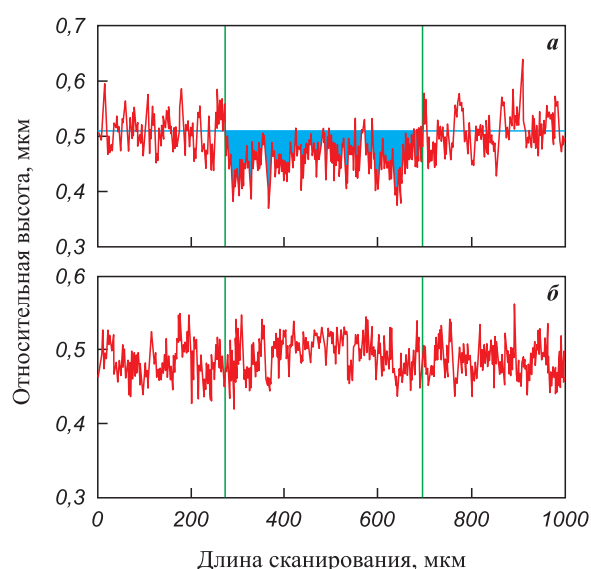


Рис. 6. Профилограммы дорожек износа покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а) и Т14К8 (б)

Fig. 6. Profilograms of wear tracks of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating on HG40 (a) and HS123 (b) substrates

на подложках из твердого сплава BK10 показали износ на уровне  $2,622 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ . Полученные результаты связаны, по-видимому, в первую очередь именно с различной твердостью покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, сформированного на различных субстратах.

Также необходимо отметить, что природа подложки оказывает существенное влияние и на адгезионную прочность покрытия с основой.

На рис. 7 показано изменение трех регистрируемых параметров ( $AE$ ,  $F_f$  и  $\mu$ ) в зависимости от длины царапины и увеличивающейся нагрузки на индентор в процессе измерительного царапания исследуемых покрытий на подложках BK10 и T14K8. Разрушение покрытий двух серий алмазным индентором происходит в несколько стадий. При увеличении нагрузки индентор монотонно проникает в покрытие, срезает неровности поверхности и прерывисто касается поверхности. На данном этапе амплитуда сигналов акустической эмиссии растет, но интенсивность остается практически неизменной, сохраняя незначительную величину.

Скачок амплитуды  $AE$  происходит при нагрузках на индентор  $\sim 11,7 \text{ Н}$  и  $15,6 \text{ Н}$  ( $L_{c1}$ ) (рис. 7) для покры-

тий на подложках BK10 и T14K8, что свидетельствует о появлении первых трещин в покрытии. Это подтверждается визуальным наблюдением дна царапины, при котором фиксируется появление трещин и отделение фрагментов материала покрытия (рис. 8). Частичное истирание исследуемых покрытий на подложках BK10 и T14K8 происходит при нагрузках ( $L_{c3}$ ) на индентор  $\sim 53,7$  и  $62,5 \text{ Н}$  соответственно. Одновременно с этим наблюдается изменение угла наклона зависимостей силы  $F_f$  (1) и коэффициента трения  $\mu$  (2) от приложенной нагрузки (см. рис. 7) ввиду проникновения индентора в материал подложки, характеризующейся меньшей твердостью по сравнению с материалом покрытия.

Таким образом, для покрытий одинаковых состава, толщины и структурных характеристик значения твердости, износа, адгезионной прочности с подложкой зависят от природы основы, на которую они осаждены. Для отыскания возможной причины данного явления нами были проведены исследования макронапряженных состояний, реализованных в сформированных композитах покрытие–основа.

Для этого готовились достаточно тонкие подложки из рассматриваемых твердых сплавов со сред-

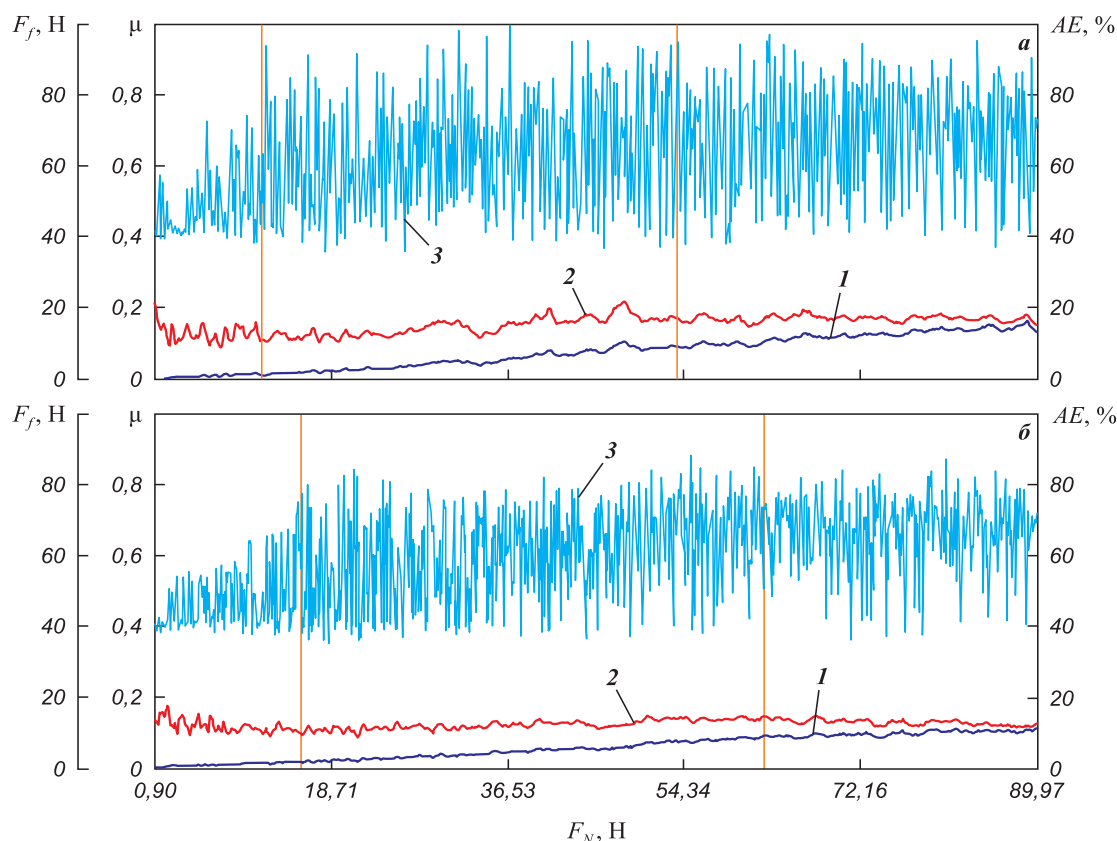


Рис. 7. Зависимости силы трения ( $F_f$ ) (1), коэффициента трения ( $\mu$ ) (2), акустической эмиссии ( $AE$ ) (3) при скретч-тесте покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках BK10 (а) и T14K8 (б)

Fig. 7. Friction force ( $F_f$ ) (1), coefficient of friction ( $\mu$ ) (2), acoustic emission ( $AE$ ) (3) during scratch test of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coatings on HG40 (a) and HS123 (b) substrates



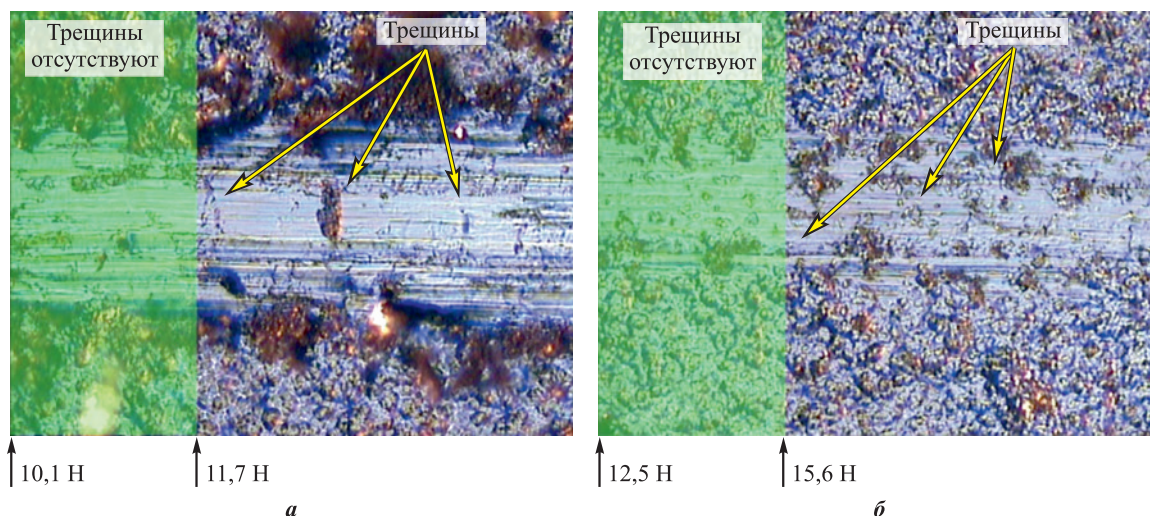


Рис. 8. Изображения участка царапины, формирующейся в процессе скретч-теста наноструктурных покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках ВК10 (а) и Т14К8 (б) при увеличивающейся нагрузке на индентор

Fig. 8. Images of a scratch fragment formed during the scratch test of Mo–Ti–Ni–Si–Al–N nanostructured coatings on HG40 (a) and HS123 (b) substrates upon increasing load on indenter

ним значением толщины порядка 425,12 и 449,67 мкм соответственно, на которые наносились покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N указанного выше состава толщиной 4,11–4,21 мкм. Измерялись радиусы кривизны образцов до и после нанесения покрытий. Затем по формуле (1) с использованием литературных данных по величинам коэффициента Пуассона твердосплавных подложек и экспериментально полученных значений модуля упругости подложек (см. табл. 3) проводился расчет значений макронапряжений ( $\sigma$ ) в покрытиях. Полученные результаты приведены в табл. 3. Как видно из представленных результатов, для покрытий, сформированных на подложках из сплава Т14К8, значения  $\sigma$  максимальны. Именно высоким уровнем сжимающих макронапряжений может быть объяснена высокая твердость покрытий на данных подложках, в свою очередь влияющая на износостойкость [28; 29]. О существенной роли сжимающих макронапряжений на твердость покрытий свидетельствуют результаты исследований и других авторов [30–35].

Повышенная адгезионная прочность покрытий Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложках из сплава Т14К8 по сравнению с подложками из ВК10 также может быть объяснена относительно высокими значениями макронапряжений, реализующихся в этом случае. Они могут оказывать существенное влияние на зарождение и распространение трещин при скрайбировании в относительно хрупком материале покрытия ( $L_{c1}$ ) и на последующее фрагментирование его сплошного слоя и вскрытие подложки ( $L_{c2}$ ) [36; 37].

Обнаруженная разница в значениях возникающих макронапряжений в исследуемых покрытиях при их нанесении на твердосплавные подложки ВК10 и Т14К8 при относительно одинаковых коэффициентах линейного термического расширения ( $5,8 \cdot 10^{-6}$  и  $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно), определяющих термическую составляющую макронапряжений, может быть связана со структурно-фазовой (концентрационной) неоднородностью материала покрытия, включая переходную зону покрытия–подложка. С помощью метода Оже-спектроскопии

Таблица 3. Результаты расчета методом Стони макронапряжений, реализующихся в композите «Mo–Ti–Ni–Si–Al–N-покрытие–подложка»

Table 3. Macro stresses calculated by the Stoney method achieved in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N-coating–substrate composite

Подложка	$\sigma_{\text{расч}}$ , ГПа	$R$ , м	$R_0$ , м	$t_s$ , $10^{-6}$ м	$t_f$ , $10^{-6}$ м	$\nu_s$	$E_s$ , ГПа
ВК10	–2,9	3,55	1,69	449,67	4,21	0,22	574
Т14К8	–5,2	4,75	1,08	420,52	4,15	0,21	520

Обозначения:  $\sigma_{\text{расч}}$  – рассчитанное значение макронапряжений;  $R$  – радиус кривизны подложки до нанесения покрытия;  $R_0$  – радиус кривизны композита покрытие–подложка;  $t_s$  – толщина подложки;  $t_f$  – толщина покрытия;  $\nu_s$  – коэффициент Пуассона подложки;  $E_s$  – модуль упругости материала подложки.



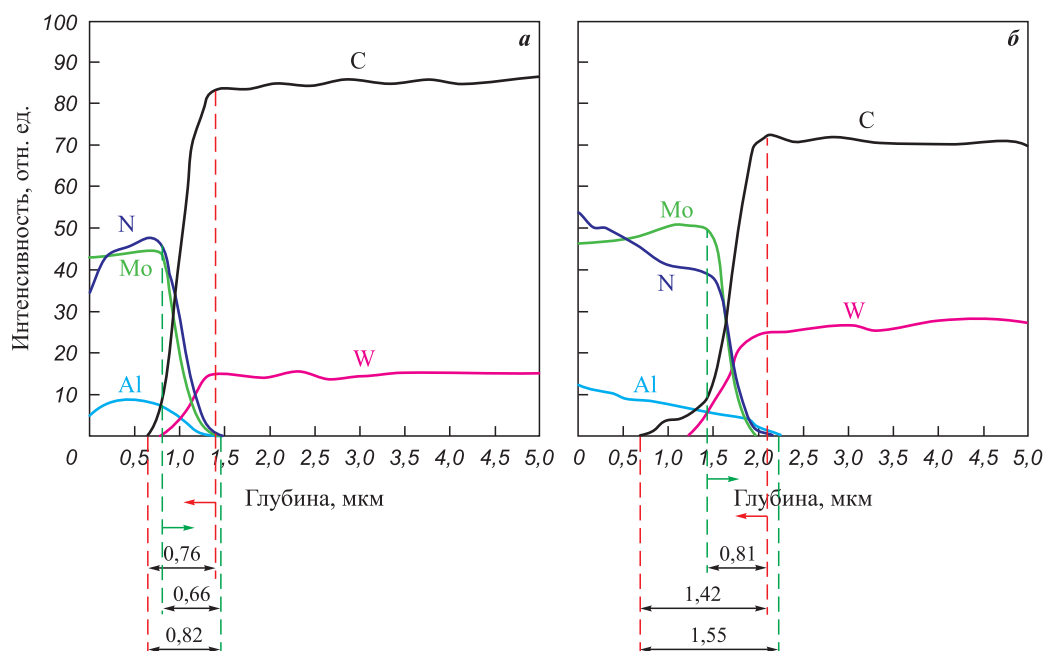


Рис. 9. Распределение элементов покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N и подложек BK10 (а) и T14K8 (б) на границах раздела покрытие–подложка

Fig. 9. Distribution of elements in Mo–Ti–Ni–Si–Al–N coating and HG40 (а) and HS123 (б) substrates at the coating–substrate interfaces

были проанализированы области, прилегающие к границе раздела покрытие–основа для двух рассматриваемых подложек.

На рис. 9 приведены концентрационные профили распределения элементов – компонентов подложки и покрытия – в приграничных областях. Как видно из представленных результатов, именно при формировании композита «Mo–Ti–Ni–Si–Al–N–покрытие – сплав T14K8» протяженность диффузионной области максимальна и составляет ~1,55 мкм против ее размеров ~0,82 для подложек BK10.

Большая величина диффузионной зоны и является причиной обнаруженных повышенных значений макронапряжений в покрытии Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на подложке T14K8 за счет их концентрационной составляющей. В свою очередь, увеличенная протяженность переходной зоны на границе растущего покрытия с подложкой T14K8 может быть связана с локальным повышением температуры данной области при формировании покрытия из-за более низкого значения теплопроводности этого материала по сравнению с подложкой из BK10 [38; 39]. Малая теплопроводность подложки T14K8 по сравнению с теплопроводностью материала BK10 (~40 Вт/(м·К) и ~67 Вт/(м·К) соответственно) не обеспечивает достаточного теплоотвода при формировании покрытия из зоны выделения тепла, обусловленного поглощением скрытой теплоты, выделяющейся при торможении ионов, конденсации атомов пара и передаваемой излучением от испарителя.

## Закключение

На твердосплавные подложки BK10 и T14K8 методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения нанесено упрочняющее покрытие Mo–Ti–Ni–Si–Al–N, характеризующееся многослойной архитектурой с нанозернистой структурой и размером кристаллитов 6–10 нм. Полученные значения твердости, модуля упругости и относительной работы пластической деформации при наноиндентировании составили 27,6 ГПа, 647 ГПа, 38,2 % (BK10) и 34,2 ГПа, 481 ГПа, 46,2 % (T14K8).

Полученные покрытия, имеющие примерно одинаковые элементный и фазовый составы, нанесенные на различные твердосплавные подложки, при условии выполнения при наноиндентировании правила «десяти процентов» продемонстрировали существенно разные значения физико-механических характеристик. Максимальные значения твердости, так же как и минимальный износ с повышенной адгезионной прочностью, характерны для покрытия Mo–Ti–Ni–Si–Al–N на твердосплавной основе T14K8. Наблюдаемый эффект связан с максимальными значениями сжимающих макронапряжений, реализующихся в покрытии в данном случае ( $\sigma \sim 5,2$  ГПа) по сравнению с покрытиями аналогичного состава на подложках BK10 ( $\sigma \sim 2,9$  ГПа). Причиной такой разницы при относительно близких значениях коэффициентов линейного термического расширения обеих твердосплавных основ могут быть наличие диффу-

зионной зоны большей протяженности на границе раздела подложка–покрытие и возникающие при этом структурно-фазовые неоднородности, определяющие уровень концентрационных макронапряжений, упрочняющих покрытие.

## Список литературы / References

1. Pogrebnjak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;48:222–228.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.043>
2. Chang H.-W., Huang P.-K., Yeh J.-W., Davison A., Tsau C.-H., Yang C.-C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(14): 3360–3366.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
3. Lai C.-H., Cheng K.-H., Li S.-J., Yeh J.-W. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(15): 3732–3738.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.01.014>
4. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Skryleva E.A. Wear behaviour of wear-resistant adaptive nanomultilayered Ti–Al–Mo–N coatings. *Applied Surface Science*. 2016;388;Part A:13–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.102>
5. Vereschaka A., Grigoriev S., Sitnikov N., Batako A. Delamination and longitudinal cracking in multi-layered composite nanostructured coatings and their influence on cutting tool life. *Wear*. 2017;390–391:209–219.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.021>
6. Блинков И.В., Волхонский А.О., Черногор А.В., Сергеев В.С., Белов Д.С., Полянский А.М. Структура, состава и свойства ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий Mo–Si–Al–Ti–Ni–N. *Неорганические материалы*. 2018;54(5):458–466.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050056>  
Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Chernogor A.V., Sergevnin V.S., Belov D.S., Polyanskii A.M. Structure, composition, and properties of Arc PVD Mo–Si–Al–Ti–Ni–N coatings. *Inorganic Materials*. 2018;54(5):437–445.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050023>
7. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. *Wear*. 2000;246(1–2): 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
8. Tsui T.Y., Pharr G.H., Oliver W.C., White W.C. Nanoinindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. *MRS Online Proceedings Library*. 1995;383(1):447–452.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-383-447>
9. Veprek S., Holubar P., Veprek-Heijman M. Industrial applications of hard and superhard nanocomposite coatings on tools for machining, forming, stamping and injection molding. *Advanced Materials Research*. 2016;1135:218–233.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1135.218>
10. Fox-Rabinovich G., Yamamoto K., Beake B., Gershman I., Kovalev A., Veldhuis S., Aguirre M., Dosbaeva G., Endrino J. Hierarchical adaptive nanostructured PVD coatings for extreme tribological applications: the quest for nonequilibrium states and emergent behavior. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2012;13(4):043001.  
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/4/043001>
11. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Smirnov N.I., Volkhonskii A.O., Kuptsov K.A. Wear and erosion of arc-PVD multilayer Ti–Al–Mo–N coatings under various conditions of friction and loading. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018;98(1): 593–601. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2235-z>
12. Shima M., Okado J., McColl I.R., Waterhouse R.B., Hasegawa T., Kasaya M. The influence of substrate material and hardness on the fretting behaviour of TiN. *Wear*. 1999;225–229:38–45.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00062-9)
13. Drábik M., Truchlý M., Ballo V., Roch T., Kvetková L., Kůš P. Influence of substrate material and its plasma pretreatment on adhesion and properties of WC/a-C:H nanocomposite coatings deposited at low temperature. *Surface and Coatings Technology*. 2018;333:138–147.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.081>
14. Seidl W.M., Bartosik M., Kolozsvári S., Bolvardi H., Mayrhofer P. H. Influence of coating thickness and substrate on stresses and mechanical properties of (Ti,Al,Ta)N/(Al,Cr)N multilayers. *Surface and Coatings Technology*. 2018;347:92–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.060>
15. Kagnaya T., Boher C., Lambert L., Lazard M., Cutard T. Wear mechanisms of WC–Co cutting tools from high-speed tribological tests. *Wear*. 2009;267(5–8):890–897.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.035>
16. Weidow J., Zackrisson J., Jansson B., Andréna H.-O. Characterisation of WC–Co with cubic carbide additions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27(2):244–248.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.11.007>
17. Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
18. Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A*. 1909;82(553):172–175.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>
19. Pureza J.M., Lacerda M.M., De Oliveira A.L., Fragalli J.F., Zanon R.A.S. Enhancing accuracy to Stoney equation. *Applied Surface Science*. 2009;255(12):6426–6428.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.097>
20. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Сергеев В.С., Черногор А.В., Киселева Т.В., Бондарев А.В. Высокотвердые наноструктурные керамико-металлические покрытия с низким уровнем макронапряжений. *Письма в журнал технической физики*. 2018;(4):80–86.  
<http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2018.04.45642.17083>


- Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Belov D.S., Sergevnin V.S., Chernogor A.V., Kiseleva T.V., Bondarev A.V. Superhard nanostructured ceramic–metal coatings with a low macrostress level. *Technical Physics Letters*. 2018;44(2): 167–169. <https://doi.org/10.1134/S1063785018020165>
21. Shiri S., Ashtijoo P., Odeshi A., Yang Q. Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler. *Surface and Coatings Technology*. 2016;308:98–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.098>
  22. Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергевнин В.С., Волхонский А.О. Анализ структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе параметров массопереноса плазмы, вычисленных методом Монте-Карло. *Письма в журнал технической физики*. 2019;(3):16–20. <http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2019.03.47265.17575>  
Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnin V.S., Volkhonskii A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the monte carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–81. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
  23. Bertóti I. Characterization of nitride coatings by XPS. *Surface and Coatings Technology*. 2002;151–152:194–203. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01619-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X)
  24. Crist B.V. Handbook of the elements and native oxides. California: LLC XPS International, 1999. 560 p.
  25. Sanjines R., Wiemer C., Almeida J., Levy F. Valence band photoemission study of the Ti–Mo–N system. *Thin Solid Films*. 1996;290–291:334–338. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09082-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09082-7)
  26. Wang T., Zhang G., Ren S., Jiang B. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN<sub>x</sub> coatings deposited by facing target sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;701:1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.077>
  27. Pharr G.M., Oliver W.C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation. *MRS Bulletin*. 1992;17(7):28–33. <https://doi.org/10.1557/S0883769400041634>
  28. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*. 2006;51(8):1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
  29. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2009;476(1):1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
  30. Kulikovskiy V., Bohac P., Franc F., Deineka A., Vorliceck V., Jastrabik L. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*. 2001;10(3–7):1076–1081. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00525-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00525-2)
  31. Mayrhofer P.H., Tischler G., Mitterer C. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2001;142–144:78–84. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01090-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01090-8)
  32. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and nonreactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 2001;415(1–2):151–159. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00511-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00511-4)
  33. Rickerby D.S. Internal stress and adherence of titanium nitride coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986;4(6):2809–2814. <https://doi.org/10.1116/1.573683>
  34. Window B., Harding G.L., Horrigan C., Bell T. Stress and microhardness in sputter deposited molybdenum and chromium films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1992;10(5):3278–3282. <https://doi.org/10.1116/1.577855>
  35. Jaroš M., Musil J., Haviar S. Interrelationships among macrostress, microstructure and mechanical behavior of sputtered hard Ti(Al,V)N films. *Materials Letters*. 2019;235:92–96. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.173>
  36. Wang Q., Zhou F., Zhou Z., Li L. K.-Y., Yan J. An investigation on the crack resistance of CrN, CrBN and CrTiBN coatings via nanoindentation. *Vacuum*. 2017;145:186–193. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.041>
  37. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N. Study of cracking mechanisms in multi-layered composite nano-structured coatings. *Wear*. 2017;378–379:43–57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.101>
  38. Davis J.R. Tool materials: ASM Specialty Handbook. ASM International, 1995. 501 p.
  39. Schultrich B., Poeßnecker W., Thermal conductivity of cemented carbides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1998;33(1):305–310. <https://doi.org/10.1007/BF01914616>

## Сведения об авторах



## Information about the Authors


**Виктор Сергеевич Сергевнин** – к.т.н., учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

 **ORCID:** 0000-0002-4007-435X

 **E-mail:** v.sergevnin@gmail.com

**Игорь Викторович Блинков** – д.т.н., профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

**Viktor S. Sergevnin** – Cand. Sci. (Eng.), Master of Teaching, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

 **ORCID:** 0000-0002-4007-435X

 **E-mail:** v.sergevnin@gmail.com

**Igor V. Blinkov** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

**Дмитрий Сергеевич Белов** – к.т.н., учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

**Александр Павлович Демиров** – лаборант-исследователь кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@gmail.com

**Алексей Витальевич Черногор** – учебный мастер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС.

 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369

 **E-mail:** avchernogor@gmail.com

**Тамара Александровна Лобова** – д.т.н., профессор, специалист по экспортному контролю, НИТУ МИСИС.

 **E-mail:** smazka39@mail.ru

**Александр Иванович Лаптев** – д.т.н., гл. науч. сотрудник научно-исследовательской лаборатории сверхтвердых материалов, НИТУ МИСИС.

 **E-mail:** laptev@mis.ru

**Dmitry S. Belov** – Cand. Sci. (Eng.), Master of Teaching, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

**Alexander P. Demirov** – Laboratory Assistant-Researcher, Department of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@gmail.com

**Aleksey V. Chernogor** – Master of Teaching, Department Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, NUST MISIS.

 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369

 **E-mail:** avchernogor@gmail.com

**Tamara A. Lobova** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Export Control Specialist, NUST MISIS.

 **E-mail:** smazka39@mail.ru

**Alexander I. Laptev** – Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Research Laboratory of Superhard Materials, NUST MISIS.

 **E-mail:** laptev@mis.ru

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**В. С. Сергеев** – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулирование выводов, проведение исследований макронапряженного состояния образцов с покрытиями.

**И. В. Блинков** – научное руководство, редактирование текста и выводов.

**Д. С. Белов** – анализ результатов исследований, подготовка иллюстративного материала, проведение экспериментов по изучению физико-механических свойств покрытий.

**А. П. Демиров** – проведение исследований структуры и состава покрытий, обеспечение ресурсами.

**А. В. Черногор** – проведение экспериментов по осаждению покрытий.

**Т. А. Лобова** – проведение трибологических исследований образцов с покрытиями.

**А. И. Лаптев** – исследования адгезионной прочности покрытий с твердосплавной подложкой.

**V. S. Sergevin** – formulated a the basic concept, formulated the purpose and objectives of the study, prepared the manuscript, formulated conclusions, studied the structure and composition of coatings and macrostressed state of samples with coatings.

**I. V. Blinkov** – scientific advising, edited the manuscript and conclusions.

**D. S. Belov** – analyzed the research results, prepared the illustrative material, conducted experiments on the physicomechanical properties of coatings.

**A. P. Demirov** – conducted research on the structure and composition of coatings, provided resources.

**A. V. Chernogor** – conducted experiments on deposition of coatings.

**T. A. Lobova** – conducted tribological studies of samples with coatings.

**A. I. Laptev** – studied the adhesive strength of coatings with carbide substrate.

Статья поступила 24.03.2023 г.

Доработана 19.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Received 24.03.2023

Revised 19.04.2023

Accepted 21.04.2023