

УДК 669:66.095.8, 621.9.048.7:533.9
УКПП
№ держреєстрації 0121U112687
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, проф.

А.М. Чорноус
« ____ » _____ 20__ р.

НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЗВІТ
про виконання завдань Перспективного плану розвитку наукового напрямку
«Математичні науки та природничі науки» Сумського державного
університету
(проміжний)

**Встановлення закономірностей взаємозв'язку між структурним станом,
механічними можливостями і режимами іонно-плазмової обробки
нанокомпозитних карбонітридних покриттів та розробка технологічних
основ і обладнання для іонно-плазмового азотування матеріалів**

Керівник НДР
д-р фіз.-мат. наук, проф. _____

О.Д. Погребняк

2021

Рукопис закінчено 23 грудня 2021 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від 23 грудня 2021р. №7

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д.ф.-м.н, професор	<u>(23.12.2021)</u>	О.Д. Погребняк (підрозділ 1.1, висновки)
Відп. вик. пров. науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	О.А. Гончаров (вступ, підрозділ 1.2)
Старший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	О.С.Кривець (підрозділ 2.1.1)
Старший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	О.В. Бондар (вступ, підрозділ 1.2)
Старший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	С.А. Гончарова (підрозділ 2.1.1)
Старший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	С.І. Марченко (вступ, підрозділ 1.2)
Старший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	І.М. Пазуха (підрозділ 2.1.1)
Молодший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	О.В. Максакова (підрозділ 2.1.1)
Молодший науковий співробітник	<u>(23.12.2021)</u>	Д.О. Білоус

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 76 с., 7 табл., 26 рис., 118 джерел.

АЗОТУВАННЯ, НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, НІТРИДИ ТА КАРБІДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Виявлено загальні особливості синтезу захисних покриттів з твердих і надтвердих матеріалів, тобто плівок карбідів та нітридів перехідних металів. Показано, що фізико-механічні властивості плівкових покриттів залежать від їх структурного стану, не залежно від методу отримання.

Проаналізовано термозахисні властивості багатошарових захисних покриттів на основі нітриду, карбиду та карбонітриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN. Показано, що в результаті комбінування матеріалів при відповідній стратегії проектування багатошарові покриття можуть бути адаптовані для зменшення коефіцієнта тертя, підвищення зносостійкості з метою застосування їх в різних трибологічних системах.

Проаналізовано одержані експериментальні результати про структурно-фазовий стан та механічні властивості покриттів до та після азотування різними методами (вакуумно-дуговим, високочастотним магнетронним, методом магнетронного розпилення на постійному струмі та методом азотування). Проведені дослідження морфології поверхні та коефіцієнта тертя різних типів інструментальної сталі після азотування при напрузі 30кВ протягом 15, 20, 40 хвилин. Показано, що відбувається зниження шорсткості поверхні з 2,3 мкм до 0,7 мкм, відповідно зменшення коефіцієнта тертя з 0,5-0,6 до 0,3-0,15 в залежності від контртіла, що в деяких випадках перевищує характеристики багатошарових плівкових покриттів. Також відсутнє деформаційне руйнування азотованих плівкових покриттів, що є перевагою по відношенню до багатошарових плівкових покриттів, отриманих іншими методами.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДНИХ ТА НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.....	7
1.1. Формування структури плівкових покриттів нітридів, карбідів та карбонітридів перехідних металів.....	7
1.2. Вплив особливостей структури на фізико-механічні властивості багатошарових покриттів.....	15
2. ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ.....	21
2.1. Тертя і зношування.....	21
2.2. Деформація.....	27
2.3. Дослідження експериментальних зразків одержаних методом азотування.....	29
3. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НІТРИДНИХ ТА КАРБОНІТРИДНИХ ПЛІВОК.....	36
3.1. Експериментальні та теоретичні дослідження теплових полів в ріжучих інструментах із захисним покриттям.....	37
3.2. Дослідження впливу покриття на коефіцієнт тертя між інструментом та стружкою і заготовкою.....	50
4. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗАХИСНИХ ПЛІВОК ТА ПОКРИТТІВ НІТРИДІВ, КАРБІДІВ ТА КАРБОНІТРИДІВ.....	54
4.1. PVD-метод. Методика проведення експерименту. Підготовка покриття та характеристики.....	54
4.2. Вакуумне іонно-плазмове азотування покриттів.....	60
ВИСНОВКИ.....	65
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	67
ДОДАТОК А.....	77

ВСТУП

Захисні покриття, що одержуються із тугоплавких сполук, тобто карбідів та нітридів перехідних металів системи, активно досліджуються завдяки їх високим фізико-хімічним та механічним характеристикам [1].

Використання цих покриттів в інструментальній промисловості стимулювало вивчення особливостей їхнього синтезу. Сполуки даного класу мають високі температури плавлення, тому їх синтез у вигляді покриттів і плівок в даний час проводиться переважно методами іонного осадження: іонно-дуговим та магнетронним розпиленням [1, 2]. У роботах [3, 4] встановлено особливості синтезу захисних покриттів із твердих та надтвердих матеріалів, тобто плівок карбідів, нітридів і боридів перехідних металів, які проявляються в залежності від формованої структури і відповідно властивостей плівок (твердості, модуля пружності, електроопору), від енергії падаючих іонів, незалежно від методу отримання плівок (вакуумно-дуговий метод, високочастотний (ВЧ) магнетронний метод, магнетронне розпилення при постійному струмі (ПТ)).

У плівках і покриттях з карбідів і нітридів перехідних металів, внаслідок зміни умов осадження (потенціалу зміщення, температури підкладки, тиску робочого газу тощо), може відбуватися формування текстури та утворення стовпчастої структури плівок. Причому карбідні та нітридні покриття перехідних металів (TiN, TiC, HfN, HfC та ін.) при складі близькому до стехіометричного мають текстуру зростання площиною (111) [5-9]. Добре вивчені тонкі покриття карбідів і нітридів перехідних металів (особливо TiC, WC та TiN, WN) [10]. В даний час активно досліджуються процеси формування багатокомпонентних і багатошарових нітридних і карбідних плівок на основі перехідних металів TiN /CrN, TiN /ZrN і TiN /WN та інших. Багатошарові покриття мають більш низьке значення залишкових напружень ніж одношарові. Залишкове напруження багатошарових плівок TiN/CrN із періодичністю 20 нм є напруженням стискання або розтягування. Причому,

внесок напруження розтягування поступово збільшується із товщиною бішару. В результаті комбінування матеріалів при відповідній стратегії проектування багатошарові покриття можуть бути адаптовані для зменшення коефіцієнта тертя, підвищення зносостійкості з метою застосування їх в різних трибо логічних системах. З врахуванням багатьох методів та матеріалів на підкладку необхідно наносити один або декілька проміжних шарів до осадження основного шару, що значно покращує адгезійний зв'язок між підкладкою і покриттям та приводе до покращення трибологічних характеристик. В той же час, ці покриття не підходять до ріжучих інструментів, тому що покриття руйнуються в результаті надмірного хімічного та механічного навантаження, що спричинено низькою зносостійкістю та високим тертям.

1. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДНИХ ТА НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1.1. Формування структури плівкових покриттів нітридів, карбідів та карбонітридів перехідних металів

Раніше в роботах [11-13] показано, що існує залежність формованої структури і відповідно властивостей тугоплавких сполук, тобто карбідів, нітридів та боридів перехідних металів від енергетичних умов їх отримання. Описано виявлені особливості синтезу захисних покриттів твердих та надтвердих матеріалів. Залежно від енергетичних умов формування плівки можуть бути в різних енергетичних станах: від аморфноподібного до нанокристалічного з переважно волокнистою структурою. Для нітридних покриттів перехідних металів можливі два напрями переважного зростання – площиною (111), або (200). Дослідження нітридів перехідних металів та їх сполук описані в роботах J. Musil із співавторами [14-17].

Показано [18], що в залежності від енергії бомбардуючих іонів відбувається формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією (200) або (111) (дивись рис. 1.1), при цьому нанотвердість складає відповідно $\sim 34,6$ і $\sim 36,1$ ГПа. Плівки мали стовпчасту (колумнарну) структуру [15] (дивись рис. 1.2) та її формування не залежало від орієнтації. Аналогічні результати [16, 17] були отримані і для інших нітридів перехідних металів, при цьому для всіх плівок нітридів була характерна наявність стовпчастої структури та переважної орієнтації (200) або (111). Максимальна нанотвердість сягала 39 ГПа для плівок CrN.

Одним із методів отримання захисних нітридних покриттів з більш якісними фізико-механічними та трибологічними властивостями є використання елементів, що не змішуються (Zr, Y) [19]. Нанокompatитні покриття Zr–Y–N осаджувались за допомогою реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі, мішені зі сплаву ZrY (80/20) % та ZrY (93/7) % в атмосфері суміші Ar + N₂ діаметр незбалансованої круглої магнетронної

системи склав 100 мм. Істотний вплив на зміну структури та фізико-механічних властивостей нітридного Zr–Y–N покриття мають такі параметри: парціальний тиск азоту p_{N_2} , струм магнетронного розряду I_d , щільність іонного струму підкладки i_s , швидкість потоку газу v_T та хімічний склад мішені магнетрону.

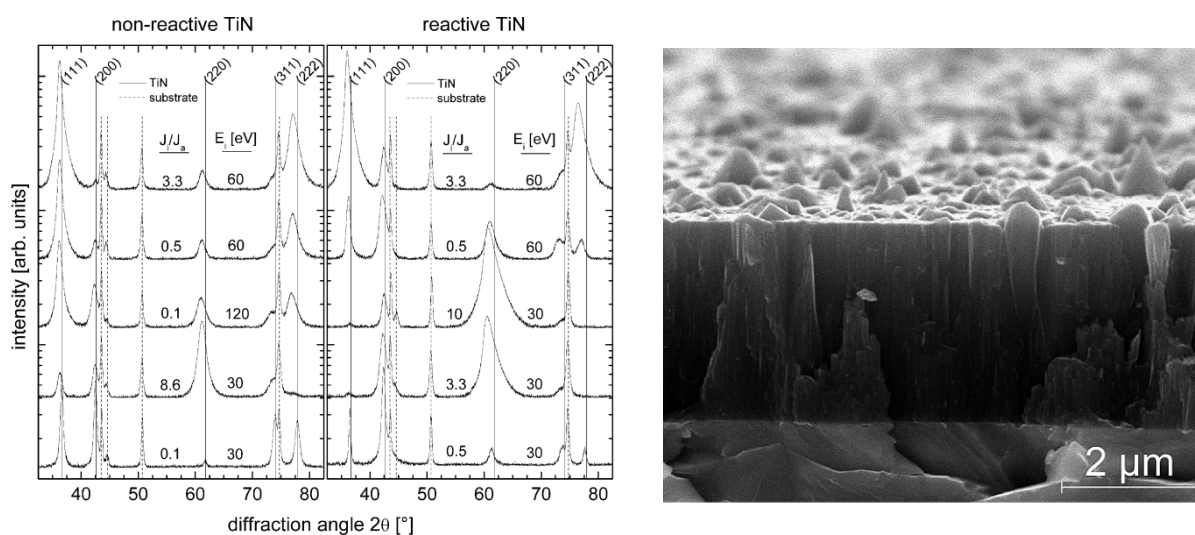


Рисунок 1.1 – Рентгенограми неактивно і реактивно напиленого TiN в осадженому стані залежно від характеристик іонного бомбардування (енергії іонів E_i та відношення потоків іонів/атомів – J_i/J_a), і мікроструктура поперечного переріза із руйнуванням неактивно напилених TiN покриттів на молібденовій підкладці одержаних за призначенні енергії іонізації $E_i = 30$ еВ в поєднанні з відношенням потоків іонів/атомів $J_i/J_a = 0,1$

Показано, що залежно від парціального тиску азоту плівки мали орієнтацію ZrN (200) або ZrN (111). При цьому відбувалося формування стовпчастої структури і фізико-механічні характеристики в даному випадку залежали переважно від співвідношення $N/Zr + Y$. Для співвідношення $Y(\%)$ 7,7 спостерігалися найкращі фізико-механічні характеристики, нанотвердість – 41 ГПа, модуль пружності – 319 ГПа, при досить високих значеннях пружного відновлення $w \sim 77\%$ та індексу пластичності $H^3/E^2 = 0,677$.

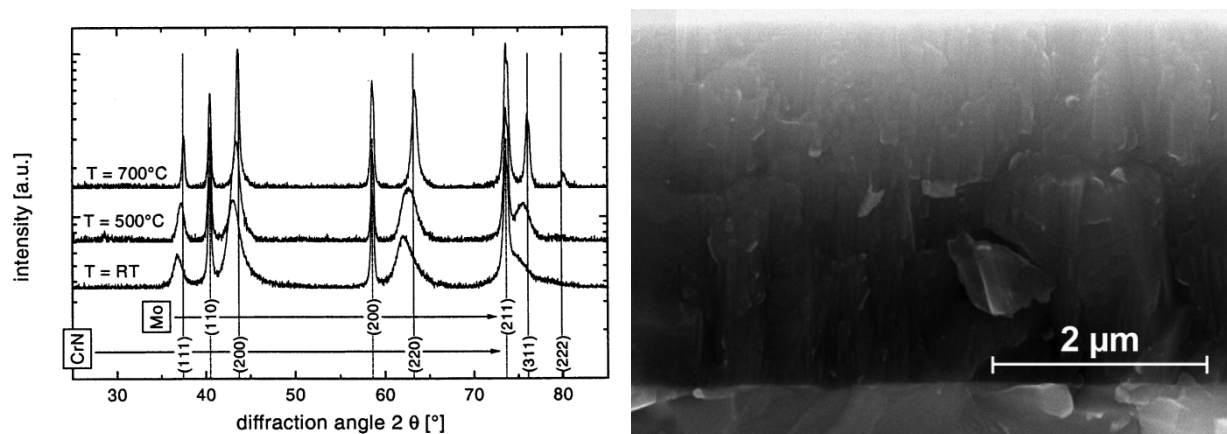


Рисунок 1.2 – Рентгенограми стехіометричного покриття CrN у стані осадження RT і після відпалу при температурі 500°C і 700°C протягом години (відношення потоку N_2/Ar 1,125; $J_i/J_a=1,25$; $E_i=15$ eВ), і СЕМ поперечні перерізи руйнування стехіометричного покриття CrN: $J_i/J_a=0,21$, $E_i=51$ eВ

Подальша еволюція синтезу функціональних нітридних покриттів призвела до створення багатокомпонентних (3-4 перехідних металів) та високоентропійних (5 компонентів) плівок перехідних металів. Показано [20], що при синтезі Ti–Zr–Si–N-покриттів відбувається формування текстури росту (Zr, Ti) N (111) із розміром кристалітів 10–12 нм (дивись рис. 1.3). При цьому відзначається збільшення твердості до 40,86 ГПа порівняно з однокомпонентними TiN та ZrN. Для підвищення термічної стабільності запропоновано концепцію використання багатокомпонентних (високоентропійних) сполук. Відповідна тенденція зберігається для багатокомпонентних високоентропійних покриттів (TiHfZrVNb)N (дивись рис. 1.4) [21-24]. Відбувається формування текстури (111) в залежності від умов розпилення. Значення твердості високоентропійних покриттів збільшується до 44,3 ГПа, що на наш погляд пов'язано з особливостями електронної структури, що формується при цьому.

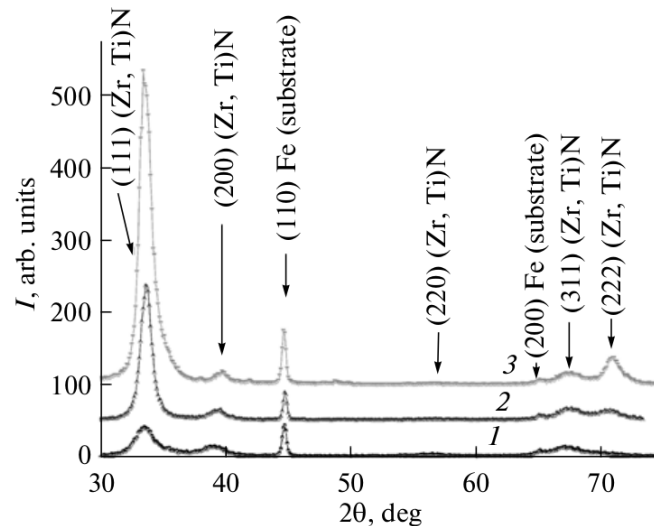


Рисунок 1.3 – Ділянки рентгенівських спектрів дифракційних плівок (з малим вмістом титану): 1) $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па; 2) $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па; і 3) $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па [20]

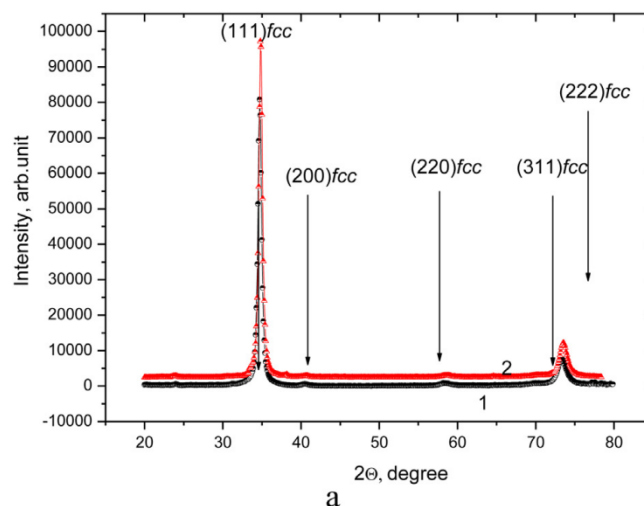


Рисунок 1.4 – Спектри XRD покриттів, отриманих при $PN = 0,7$ Па (а) та $U_s = 200$ В: (1) – до відпалу; (2) – після термічного відпалу [24].

У роботі [25] авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti–Hf–Si–N, при цьому осаджували плівки зі спеченого катоду Ti–Hf–Si за допомогою вакуумно-дугового джерела “Булат – 3Т”, з ВЧ-генератором, при різних тисках азоту та поданих на підкладку потенціалах зміщення. Рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в

осадженому покритті утворюються або одна фаза твердого розчину заміщення (Ti, Hf)N з текстурою росту переважно площиною (200) або дві фази: (Ti, Hf)N – твердий розчин і α -Si₃N₄ квазіаморфна фаза (розмиті піки слабкої інтенсивності присутні на дифракційному спектрі в інтервалі кутів $2\theta = 40\text{--}60^\circ$ відносяться до спектру піків α -Si₃N₄ фази (Рис. 1.5, крива 3)). Залежно від потенціалу зміщення, що подається на підкладку, виявлено зміни розміру нанозерен від 3,9 до 10 нм, що призводило до значної зміни нанотвердості від 37,4 до $48,6 \pm 1,2$ ГПа [24].

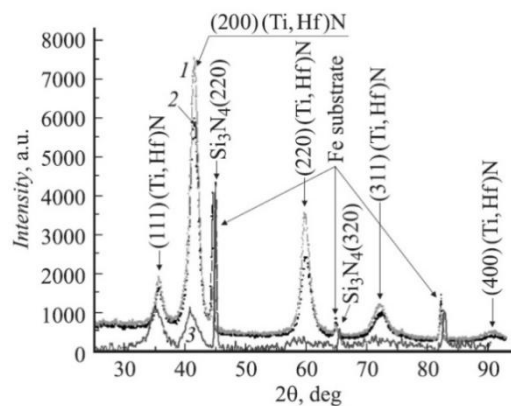


Рисунок 1.5 – Дифракційні спектри покриттів Ti–Hf–Si–N, одержані для двох серій зразків: крива 1 – зразок №10 (серія 2), крива 2 – зразок №11 (серія 2), крива 3 – зразок №28 (серія 3). [25].

Аналогічні результати були отримані у роботах інших авторів [26, 27]. Показано [26], що при відпалі Zr-Ti-Si-N покриттів при 500°C з текстурою (111) відбувається формування трифазної системи іс - ZrN, (Zr,TiN) - іс та α - Si₃N₄, яку автори помітили в роботі [25].

Як відомо [28] фаза α - Si₃N₄ має алмазоподібну структуру і відповідно переважаючі ковалентні sp³ зв'язки, утворення яких, ймовірно, і призводить до підвищення твердості покриттів. Аналогічну гіпотезу авторами було висунуто у статті [29].

Аналізуючи наведені результати досліджень плівок нітридів перехідних металів зі структурою NaCl можна зробити висновок, що покриття

формується переважно з текстурою зростання (111) або (200), або і тією і іншою [30] і мають стовпчасту (волокнисту) структуру, і високі залишкові напруження. У роботах [31-34] аналізується вплив кінетики зростання, морфології та залишкового напруження на формування орієнтації плівок нітридів перехідних металів. Відповідно до робіт [31-34], кінетичні фактори (анізотропія поверхневих коефіцієнтів дифузії, рухливість адатомів та ударно-каскадні ефекти) впливають на переважний напрямок зростання. З одного боку, площина (111) є найбільш щільною площиною упаковки для NaCl структури, в той же час площина (200) є найбільш відкритим напрямком каналоутворення. Тому площина (200) має більш високу ймовірність існування, ніж площина (111) (анізотропія ударного ефекту). В іншій стороні дифузія адатомів металу на поверхні (111) менша ніж на поверхні (200), тому адатоми на площинах (200) можуть бути включені (введені) у площину (111). Отже, з'являється переважний напрямок (111). У цьому, покриття нітридів перехідних металів, які мають стовпчастою структурою і текстурою зростання (111) чи (200), як свідчать літературні дані, мають високі фізико-механічні властивості [35], у порівнянні із покриттями які такої структури не мають.

Аналізуючи літературні дані для карбідів перехідних металів [36, 37] можна зробити висновок про те, що при певних енергетичних умовах відбувається формування текстури і стовпчастої структури, як і при формуванні нітридних покриттів перехідних металів. Причому, тип і досконалість переважної орієнтації плівки WC [37] зі структурою NaCl залежить від швидкості осадження, і відповідно від енергії та частки частинок, що падають в іонізованому стані. При швидкості осадження $w = 0,4 - 0,5$ нм/с спостерігалася стовпчаста структура [111], при збільшенні швидкості більше 0,5 нм/с спостерігалася текстура [100], що відповідає одній з найбільш щільно упакованих площин, аналогічно як і для покриттів нітридів металів.

У роботі [38] проведено дослідження та порівняльний аналіз формування нітридів та карбідів Ti, Al, Zr. Показано, що нітриди та карбіди Ti, Zr та Al, що мають структуру NaCl, формуються переважно площиною (111).

На рисунку 1.6 зображені дифрактограми карбиду титану (параметри осадження: реактивний газ – C_2H_2 , тиск – $4 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-2}$ і більше 100 В), на яких ми можемо спостерігати різні дифракційні піки залежно від типу газу що подається в камеру (ацетилен чи метан).

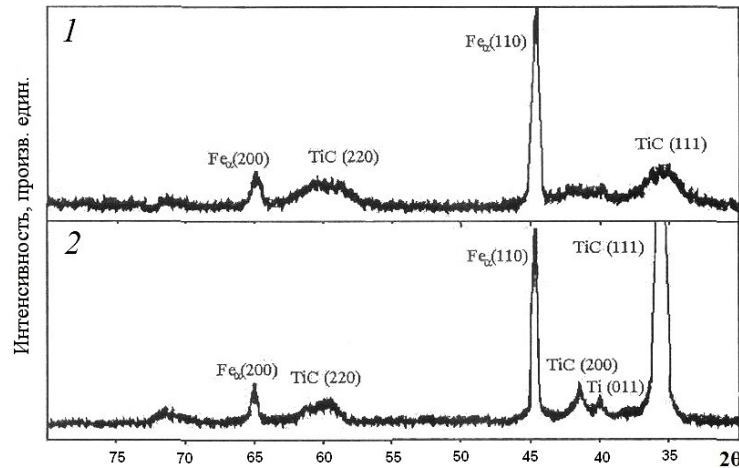


Рисунок 1.6 – Дифрактограми плівки карбиду титану: 1– C_2H_2 ; 2 – CH_4 [38]

На рис. 1.6 – 1 представлена дифрактограма плівки TiC, отриманої з використанням робочого газу C_2H_2 , на якій видно два піки (220) та (111). При подачі до робочої камери CH_4 (рис. 1.6 – 2) пік (111) стає переважним, дифракційний пік (220) залишається без змін, починає рости пік (200). Це свідчить про те, що формування переважної орієнтації зростання плівки TiC залежить як від температури, так і від реакційної газової суміші, що знаходиться в робочій камері.

На рис. 1.7 представлена дифрактограма (Ti, Al)N покриттів, на якій спостерігається зміни інтенсивності дифракційного піку (111) (Ti, Al)N з зростанням струму в катоді Ti. Для (Ti, Al)N на рис.1.7 – 1 (при $I = 90A$) виразно видно переважний пік (111) та слабкий пік (220) для нітриду титану. На рис.1.7 – 2 видно, що при зниженні сили струму до $I=50A$ величина піку (111) знижується, пік (220) зовсім пропадає, що свідчить про залежності орієнтації зростання плівок від сили струму. Проаналізувавши два випадки

зміни дифракційних піків для карбіду титану та нітриду титану, можна зробити висновок про подібність структурних особливостей формування нітридів та карбідів перехідних металів.

У роботі [39] показано залежність формування структури та текстури зростання плівок TiC від кількості імпульсів (10, 20, 30) при використанні пристрою фокусування щільної плазми, що також підтверджує залежність формування наноструктурних плівок з переважною орієнтацією від певних енергетичних умов.

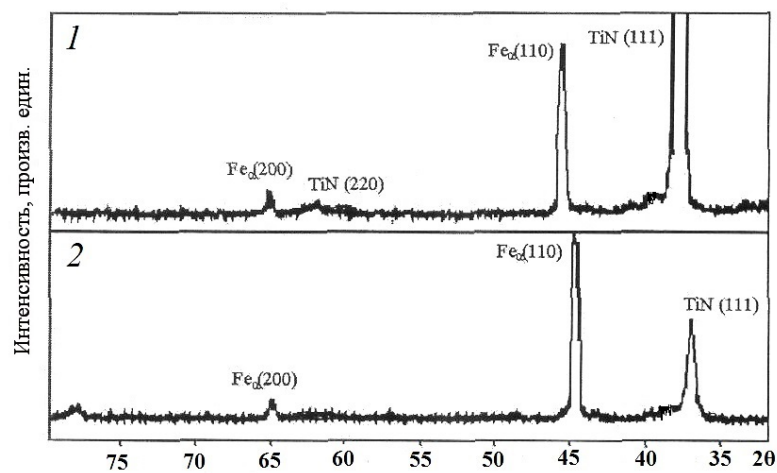


Рисунок 1.7 – Дифрактограма плівок (Ti,Al)N: 1 – $I_{Ti}=90A$; 2 – $I_{Ti}=90A$ [38]

У монографії [40] докладно досліджено вплив умов синтезу (суміш газів, температура підкладки та вплив легуючого елемента) на формування структури карбідів перехідних металів. На рис. 1.8 показано вплив легуючих елементів формування структури $(Ti_{1-x}Fe_x)C$. Рисунок наочно ілюструє, що переважна орієнтація (111) зі збільшенням змісту легуючого елемента (x) перетворюється на структуру (200), але не лінійно. Цей процес досягає свого максимуму при $x = 0,51$ вмісту легуючого елемента (Fe).

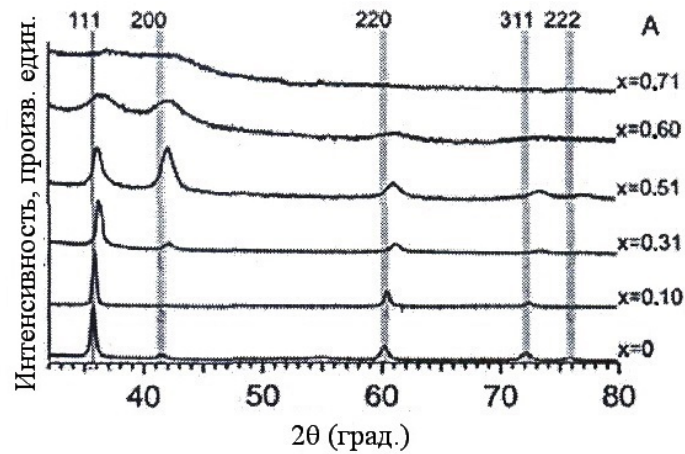


Рисунок 1.8 – Дифрактограма плівок з різним вмістом легуючих елементів [40]

1.2. Вплив особливостей структури на фізико-механічні властивості багат шарових покриттів

Основними критеріями для отримання необхідних властивостей нанокристалічних плівок є розмір зерен та їх кристалографічна орієнтація. Управління цими характеристиками відбувається під час варіювання параметрів іонного бомбардування від час осадження матеріалів. Ефективність іонного бомбардування проявляється в зменшенні кристалітів, релаксації стискаючих напружень, ущільненні границь зерен та локалізації радіаційних дефектів. Відповідно, властивості нанорозмірних об'єктів визначають напрямок практичного застосування останніх.

В роботі [41] відмічено, що нітриди, карбіди та карбонітриди перехідних металів відносяться до найбільш ефективних матеріалів для створення зносостійких покриттів. Структурний та композиційний розподіл в багат шаровому покритті відносно окремих шарів, міжфазних границь, а також їх розмірних відношень дозволяє задавати функціональність поверхні, що модернізується, керувати її властивостями, такими як твердість, міцність, еластичність та іншими. При осадженні багат шарової структури відбувається збільшення частки міжфазних границь відносно загального об'єму границь

розділу. Це заважає поширенню дислокацій та трихін, таким чином підвищуючи механічну стійкість та опір всієї системи. В то же час, встановлено [42] що найбільшу твердість мають нанокристалічні покриття із розміром зерен близько 10 нм. Такий ефект досягається за рахунок міжкристалітних процесів, таких як поглинання границею зерен центрів дислокацій та взаємозв'язок із точковими дефектами. На міжфазних границях спостерігається явище заміщення атомів кристалічних решіток різних тонких шарів покриттів, що приводе до появи додаткової енергії деформації пропорційно модулю зсуву матеріалу [43, 44]. Так, шари із різним модулем зсуву заважають переміщенню дислокацій.

Періодична зміна шарів нанометрового масштабу з різними фізико-механічними характеристиками дозволяє суттєво змінювати такі властивості багатошарової архітектури, як концентрація внутрішніх напружень та розподіл тріщин, що призведе до підвищення тріщиностійкості структури.

До механізмів підвищення твердості можна віднести наступні [45]:

1. Стискаючі макронапруження, що виникають в процесі росту покриття;
2. Пластичну деформацію, яка виникає в процесі дислокаційного переміщення;
3. Вплив розміру нанозерен;
4. Утворення твердого розчину;
5. Проява сил когезії між атомами сусідніх зерен.

Під час проведених досліджень [41, 46, 47] експериментально вивчені механічні, пружні та пластичні властивості багатошарових систем. Встановлено, що механічні навантаження на багатошарову структуру покриття призводять до поверхневого пошкодження (розтріскування), деформації внутрішніх шарів міжфазних границь та змін на границях зерен.

Якщо розглянути механічний вплив на багатошарове покриття з точки зору переміщення дислокацій, то велика кількість границь зерен в такій структурі починає гальмувати переміщення дислокацій і приводе до їх

накопичення. Для подальшого переміщення дислокацій необхідне підвищене напруження, що веде до зростання твердості.

На рисунку 1.9 [48] представлена рентгенограма багатошарових плівок TiN/CrN з різним періодом бішару із товщиною 20 нм, 50 нм та 90 нм відповідно. В наявності той факт, що плівки TiN/CrN мають суміш фаз TiN та Cr₂N. Встановлено, що всі мікроструктури TiN та CrN в покритті TiN/CrN мають однофазні гранецентровані кубічні решітки (ГЦК). Інтенсивність піку (200) більш виражена для TiN, тоді як фази CrN відповідає напрямок зростання (111). Дослідження наноструктури багатошарового покриття TiN/CrN встановило, що шари TiN і CrN позмінно розташовані у напрямку зростання. Аналіз структури дозволив зробити висновок про зменшення ширини границі із зростанням періоду бішару. Тому спостерігається достатньо потужна залежність мікроструктури від періодичності шарів.

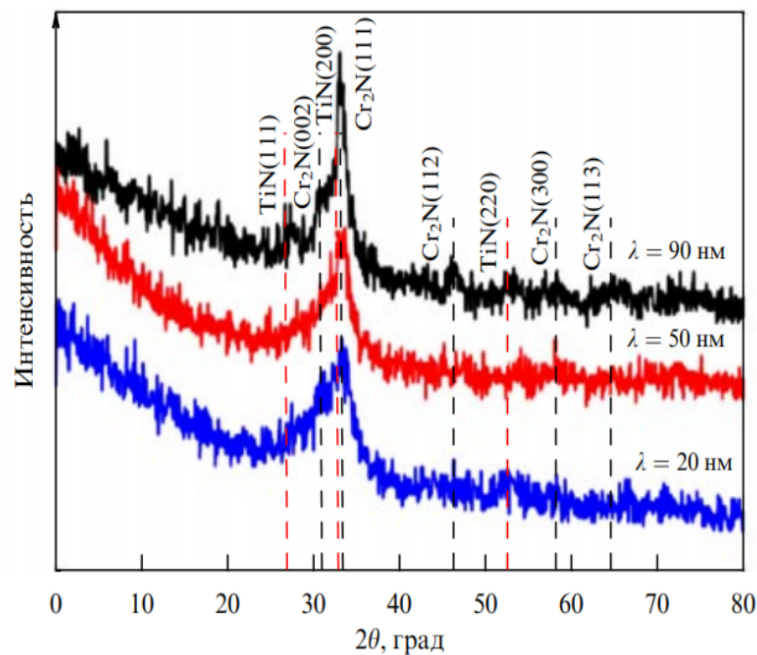


Рисунок 1.9 – Дифрактограми покриттів TiN/CrN з різними періодами бішару [48]

Вимірювання нанотвердості по глибині проникнення індентора показали, що багатошарові покриття із малою періодичністю мають більш високі показники твердості, ніж одношарові (22, 26 і 28 ГПа). Результати ПЕМ

показують, твердість матеріалу пов'язана із питомим внеском міжзеренних границь.

Крім геометрії зерен, на фізико-механічні властивості багат шарових покриттів відчутно впливає їх кристалографічна орієнтація. Так, в одношаровому покритті на кристалографічну орієнтацію зерен впливає матеріал та структура підкладки на яку покриття нанесене. В багат шарових структурах, як правило, в наявності збільшена міжфазна область, яка робить внесок поверхневої та міжфазної енергії домінуючим. Це покращує твердість, міцність та опір зносу, в порівнянні із одношаровими структурами [49].

Результати роботи [48] показали, що багат шарові покриття мають більш низьке значення залишкових напружень ніж одношарові. Залишкове напруження багат шарових плівок TiN/CrN із періодичністю 20 нм є напруженням стискання або розтягування. Причому, внесок напруження розтягування поступово збільшується із товщиною бішару.

Розраховані значення пластичності покриттів, що представлені в роботі [48] показують більш високі значення коефіцієнтів пластичності для багат шарових структур ніж одношарові. Так, одношарове покриття TiN більш тверде ніж CrN, але його пластичність нижча ніж у CrN. Як відомо, ударна в'язкість K_{IC} збільшується із зростанням опору пластичної деформації [51]. У багат шарових структур TiN/CrN чим більше значення напруження стискання, тим більше пластичність і в'язкість руйнування. Твердість і модуль пружності багат шарових плівок поступово збільшується із зменшенням залишкового напруження. Це вказує на те, що напруження стиску ефективно покращує якість руйнування. В той же час, ударна в'язкість швидко зменшується із збільшенням розтягуючого напруження. В результаті такого процесу напруження що приводить до розтягування зразка може значно погіршити в'язкість руйнування плівкової структури.

В роботі [50] проведено дослідження одношарових плівок TiN та SiC і багат шарових структур TiN/SiC різної товщини. EDS-аналіз показав, що TiN та SiC мають стехіометричну структуру. Підтвердженням цього факту є

зображення (дивись рис. 1.10) чітко модульованої композиційної структури яка складається зі світлих шарів (SiC) та темних шарів (TiN). Електронно-дифракційний аналіз обраної області підтверджує формування полікристалічної ГЦК структури. Рисунок 1.11 підтверджує той факт, що низькокутові рентгеноструктурні піки надрешіток показують наявність багатошарової структури за виключенням першого зразка із товщиною шару SiC 0,4 нм. Рентгенограми свідчать про аморфну структуру одношарової плівки SiC. Мікроструктурний аналіз показав, що багатошарові плівки SiC із товщиною шару $l_{SiC} = 0,6$ нм демонструють надзвичайну твердість. Подальше збільшення товщини шару SiC приводить до пошкодження когерентності границь розділу в результаті утворення аморфних шарів SiC, і, як наслідок, спостерігається зменшення твердості багатошарової структури.

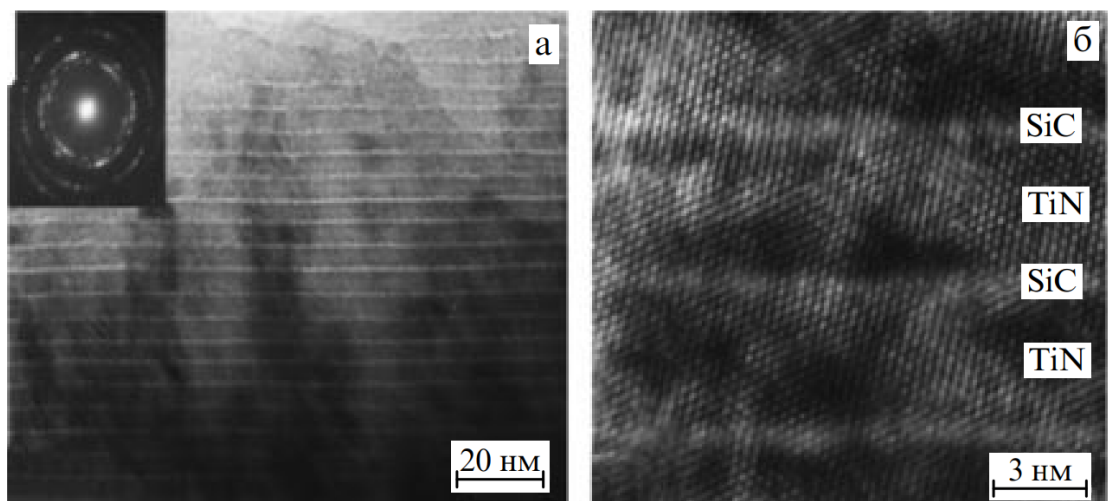


Рисунок 1.10 – Зображення в ПЕМ із високою роздільною здатністю поперечного перерізу з малим збільшенням (а) і з великим збільшенням (б) багатошарового зразка TiN/SiC з товщиною шарів 0,6 нм (SiC) та 4, 3 нм (TiN) [50]

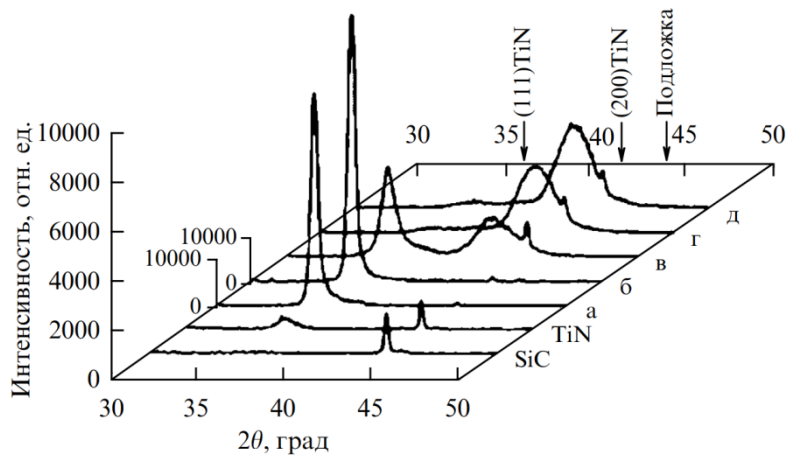


Рисунок 1.11 – Рентгенограми багатошарових плівок TiN/SiC з різною товщиною SiC (товщина TiN дорівнює 4,3 нм): $l_{\text{SiC}} = 0,4$ нм (а), 0,6 нм (б), 0,8 нм (в), 1,6 нм (г) та 2,4 нм (д) [50]

Сучасні дослідження пояснюють механізми ефекту надтвердості багатошарових матеріалів наступними твердженнями, а саме [52 - 54]:

- два складових шара плівкової структури повинні мати різні модулі зсуву і різні енергії дислокаційних ліній;
- плівкові шари повинні бути достатньо тонкими для обмеження пересування дислокацій в окремих шарах;
- два рівня модуляції повинні утворювати узгоджені границі розділу.

Для багатошарового покриття, яке відповідає наведеним критеріям, для підвищення твердості необхідно значне внутрішнє напруження для переміщення дислокації вздовж границі розділу.

2. ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

2.1. Тертя і зношування

Наноструктурні багат шарові надтверді покриття, завдяки унікальній комбінації фаз та міжфазної структури часто використовують у жорстких промислових умовах. Трибологічні характеристики цих плівкових структур зумовлені високою твердістю, покращеною якістю руйнування та поверхневою однорідністю.

Трибологічні властивості матеріалів в основному зумовлені високою твердістю, покращеною в'язкістю руйнування та поверхневою однорідністю. В порівнянні із об'ємними матеріалами одношарові/однофазні мікроструктуровані покриття демонструють покращені трибологічні характеристики. В той же час, ці покриття не підходять до ріжучих інструментів [163, 164]. Покриття руйнуються в результаті надмірного хімічного та механічного руйнування, спричиненого низькою зносостійкістю та високим тертям. Тому, можна прийти до висновку, що покращення трибологічних характеристик може бути досягнуто лише за рахунок збільшення твердості і в'язкості руйнування [165, 166].

В огляді [55] показано, що в результаті комбінування матеріалів з врахуванням особливостей проектування багат шарових структур можлива їх адаптація до відповідних умов із зменшенням коефіцієнта тертя та підвищення зносостійкості.

Дослідження впливу періоду модуляції бішарів λ на трибологічні характеристики багат шарового покриття проведено в роботі [57]. Встановлено, що коефіцієнт тертя і об'єм стертого матеріалу зменшувались із зменшенням коефіцієнту модуляції λ . Для багат шарової системи ZrN/CrN із $\lambda=66,7$ нм коефіцієнт тертя склав 0,32, коефіцієнт зносу $5,4 \times 10^{-6}$ мм³м⁻¹, в той час як для $\lambda=11,7$ нм коефіцієнт тертя та коефіцієнт зношування зменшились до 0,3 і $5,5 \times 10^{-6}$ мм³м⁻¹ відповідно.

Плівки TiN, CrN і TiAlN все частіше використовують в більш жорстких промислових умовах завдяки їх характеристикам, включаючи високу стійкість до окислення, корозійну стійкість і низький коефіцієнт тертя [167]. В огляді [168] показано, що в результаті комбінування матеріалів при відповідній стратегії проектування багат шарові покриття можуть бути адаптовані для зменшення коефіцієнта тертя, підвищення зносостійкості з метою застосування їх в різній трибо логічних системах. З врахуванням багатьох методів та матеріалів на підкладку необхідно наносити один або декілька проміжних шарів до осадження основного шару, що значно покращує адгезійний зв'язок між підкладкою і покриттям та приводе до покращення трибологічних характеристик [169].

В роботі [170] багат шарові нітридні покриття на основі перехідних металів TiN /CrN, TiN /ZrN і TiN /WN були нанесені на технологічно більш поширені підкладки з Si(100) і з нержавіючої сталі (316LN) методом реактивного магнетронного розпилення. В результаті трибологічних випробувань швидкість зношування багат шарового покриття TiN /CrN нанесеного на сталь виявилася нижче ніж у такого ж самого зразка, але нанесеного на кремнієву підкладку (дивись рисунок 2.1). Аналогічні результати були отримані при порівнянні покриття TiN /WN.

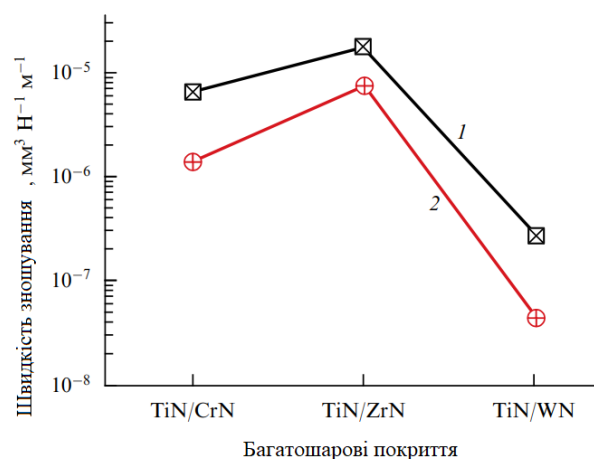


Рисунок 2.1 – Швидкість зношування багат шарових покриттів TiN /CrN, TiN /ZrN і TiN /WN, які осаджені на Si-підкладку (1) і сталеву підкладку (2) [170]

Автори прийшли до висновку, що всі досліджені покриття мають внутрішню енергію достатньою для того, щоб протистояти пластичній деформації при ковзанні [170].

Оптичні і ПЕМ зображення морфологій зносу покриття представлені на рисунку 3.2. Зразки із покриттям TiN /CrN демонстрували швидке видалення першого шару (CrN), яке, на думку авторів відбувається за рахунок високого контактного тиску під час початкових циклів ковзання, коли розмір контакту менший. Так як площа контакту збільшується із циклами ковзання це призводить, в свою чергу до деформаційного зміцнення. Як наслідок, підвищується стійкість до пластичної деформації [170].

Перенесення оксидного шару металів покриттів TiN/CrN і TiN /ZrN підтверджують ПЕМ-зображення слідів зносу (дивись рисунок 2.2). Широкий слід зносу зразка TiN/ZrN (дивись рис. 2.2 б,д) пояснюється тим, що знос матеріалу кульки переноситься на покриття. В результаті встановлено, що найбільш висока зносостійкість серед всіх зразків спостерігалась у покриття TiN/WN. Значного зносу на стертій поверхні доріжки не спостерігалось, и це пов'язано із високою в'язкістю руйнування багат шарового покриття TiN/WN (дивись рис. 2.2 в,е). В той же час, площа контакту збільшується (майже вдвічі ніж у інших зразках) в наслідок більшого зношування сталевроої кульки. Висока зносостійкість та високий коефіцієнт тертя в багат шаровому покритті TiN/WN напряду пов'язані із високою твердістю яка дорівнює 50,4 ГПа. Такі трибомеханічні характеристики виникають в наслідок деформаційного зміцнення, яке проявляється внаслідок різності решіток на границі розділу TiN/WN [170].

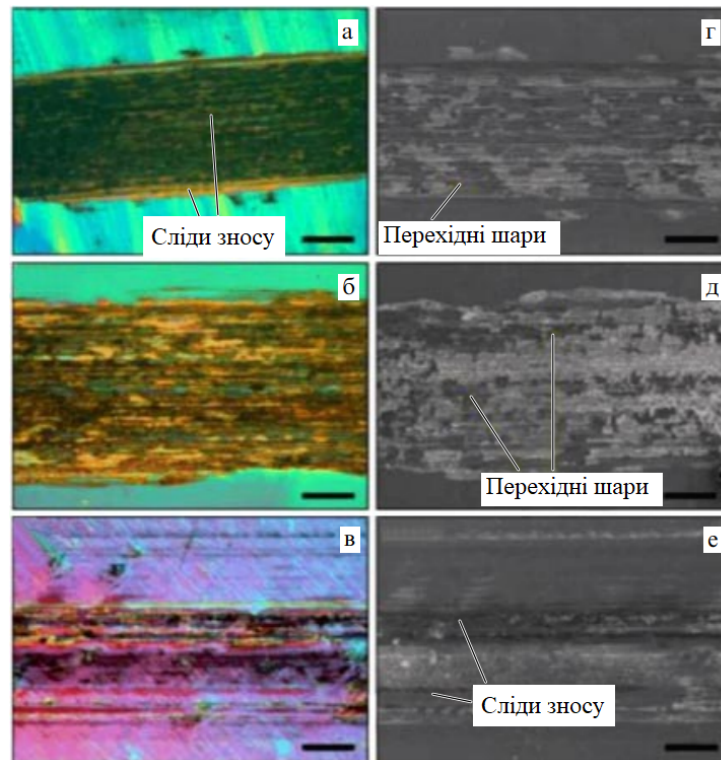


Рисунок 2.2 – Оптичні і ПЕМ-зображення ділянок зносу багат шарових покриттів (а, г) TiN /CrN; (б, д) TiN /ZrN і (в, е) TiN /WN що нанесені на сталеві підкладки з нержавіючої сталі (316LN) [170]

В роботі [56] проводилось порівняння зносостійкості багат шарових покриттів ZrN /CrN які були отримані магнетронним розпиленням при постійному струмі на кремнієвих підкладках в залежності від періода модуляції. На рисунку 2.3 представлені залежності коефіцієнтів тертя і зношування від періоду модуляції багат шарових покриттів ZrN /CrN. Отримані експериментальні дані вказують на те, що коефіцієнт зношування багат шарового покриття з періодом модуляції 1,5 нм досягає значення $0,3865 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ що в 6-24 рази більше цього параметру для покриттів ZrN і CrN.

Автори роботи [171] за допомогою скретч-тесту провели аналіз адгезійної міцності покриття ZrN /CrN. Так, в основу цього дослідження було положено дряпання поверхні покриття при неперервному вдавлюванні індентора. На рисунку 2.4 представлений скретч-скан до та після проведення випробувань, а також представлені ділянки покриття після проведення тестів.

Проведено порівняння із мононітрідними покриттями ZrN і CrN. Встановлено, що перша поява тріщини яка пов'язана із когезійним руйнуванням покриття зафіксована при навантаженнях більше ніж 50 мН. Ознак адгезійного руйнування не спостерігалось до 85 мН. Критичне навантаження адгезійного руйнування склало 100 мН.

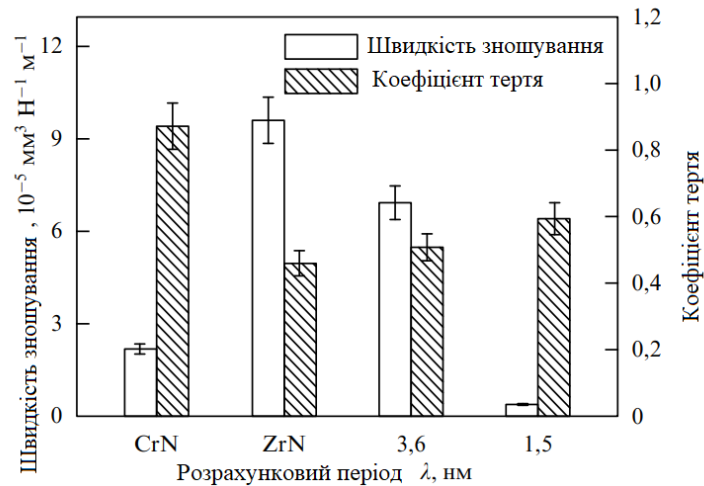


Рисунок 2.3 – Залежність коефіцієнтів тертя і зношування від періоду модуляції багат шарових покриттів ZrN /CrN що отримані при $P_N = 2,6 \times 10^{-1}$ Па, $T_s = 200^\circ\text{C}$, $V_b = 200$ В [56]

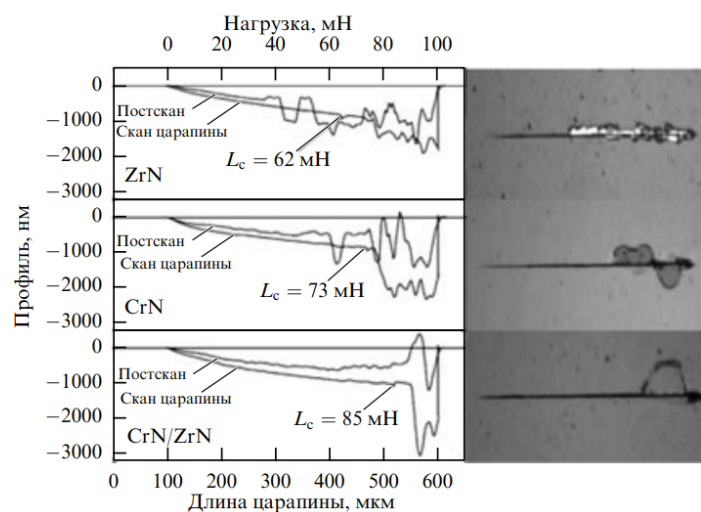


Рисунок 2.4 – Профілі скетч-сканування і фотографія поверхні багат шарових покриттів ZrN /CrN після проведення експерименту [171]

Дослідження впливу періода модуляції бішарів λ на трибологічні характеристики багат шарового покриття CrN /ZrN проведено в роботі [85]. Для трибологічних випробувань були підготовлені два зразка багат шарового покриття CrN /ZrN ($\lambda=66,7$ і $11,7$ нм). Коефіцієнт тертя і об'єм зтертого матеріалу зменшувався із зменшенням періоду модуляції λ . Для багат шарової системи CrN /ZrN при $\lambda=66,7$ нм коефіцієнт тертя склав $0,32$, коефіцієнт зношування $5,4 \times 10^{-6}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, в той час як для $\lambda=11,7$ нм коефіцієнт тертя і коефіцієнт зношування зменшились до значень $0,3$ і $5,5 \times 10^{-7}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ відповідно.

Для більш детального дослідження морфології покриттів CrN /ZrN була побудована 3D модель поверхні зразків після трибо логічних випробувань (дивись рисунок 2.5) [110]. Встановлено, що висока температура, яка виникає при сухому терті приводе до впресовування частинок контртіла в поверхню покриття і утворення оксидів, що і вплинуло на значення коефіцієнта тертя. Автори роботи [110] стверджують, що сильне зношування свідчить про ефективні бар'єрні властивості даного покриття, що запобігають руйнуванню ріжучого інструменту, що викликано пластичною деформацією або утворенням мікротріщин.

Для встановлення механізмів зношування багат шарової системи TiN/TaN автори роботи [172] провели аналіз морфології зразків покриттів з різними періодами модуляції. Відзначено, що доріжка зношування в основному складається з борізд, а ширина доріжки зменшується із збільшенням твердості багат шарового покриття. Утворення сколів і перенос матеріалу на поверхні доріжок зносу можуть бути пов'язані, на думку авторів, з високими стискаючими напруженнями всередині покриття. Не зважаючи на те, що коефіцієнт тертя одношарового покриття TiN нижче ніж багат шарового TiN/TaN, зносостійкість останнього значно вища.

2.2 Деформація

Вивченню механічних властивостей багат шарових покриттів присвячені роботи [58-61]. Встановлені ключові фактори які впливають на пластичну деформацію нанорозмірної багат шарової структури: кількість і товщина окремих шарів, співвідношення товщин багат шарових компонентів, тип та структура границь розділу, різниця між механічними властивостями окремих шарів. Вплив границі розділу на механічні властивості є домінуючим, особливо якщо товщина окремого бішару складає порядку кількох нанометрів [61]. Міжфазні границі розділу діють як джерело накопичення дефектів плівки, таких як дислокації і вакансії.

Для аналізу і зносостійкості була вибрана система TiN/TiAlN [62] як один з зразків у яких багат шаровість не впливає на твердість, але при цьому підвищує ефективність роботи в екстремальних умовах. Дана система характеризується низькою швидкістю зносу і більш високою стійкістю до руйнування в результаті пластичної деформації в порівняння із одношаровими аналогами. З точки зору процесу деформації, багат шарові покриття мають додаткові переваги виступаючи у якості маркерів зсуву що дозволяють візуально ідентифікувати мікромеханізми деформації. Можливі режими деформації для шару TiN включають стовбчасте ковзання, крайове розтріскування, згинальні та діагональні тріщини. Стовбчасте ковзання представляє собою зсув самої слабкої ланки в мікроструктурі, а саме стовбчастих границь які пов'язані із вакансіями або вільним об'ємом.

Багат шарові плівки TiN/TiAlN товщиною 10 нм з рівними з шарами TiN і TiAlN, що мали однакову товщину були нанесені на підкладку із нержавіючої сталі 304 методом вакуумно-дугового осадження. На рисунку 2.6 показано ПЕМ - зображення плівки на якому можна спостерігати різницю між ковзанням стовбчастої структури в багат шаровому покритті TiN/TiAlN. Багат шарова архітектура дозволяє відслідкувати поступовий перехід від

згину на поверхні до одного дискретного стовбчастого зсуву в напрямку до середини плівки.

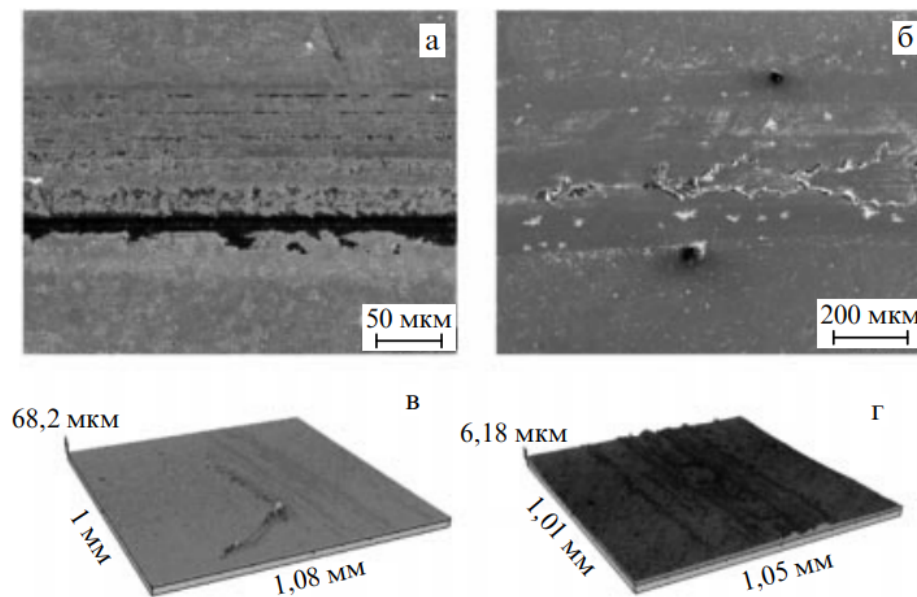


Рисунок 2.5 – Мікрофотографії поверхні і 3D зображення багатошарового CrN /ZrN покриття після трибологічного тесту: (а, в) $\lambda=66,7$ нм; (б, г) $\lambda=11,7$ нм [110]

В роботі [63] розглянуті можливі механізми руйнування плівки, зроблений аналіз впливу багатошарових покриттів в уповільненні розтріскування. Доказом цього є те, що багатошаровість не приводе до пластичності у випадку дислокаційної активності по шарам. В більшості випадків спостерігається стиск шарів при неоптимальних умовах осадження в результаті чого формуються пустоти між колонами структури що можуть перекриватися в наслідок стискаючих напружень. При цьому зміни орієнтації зерен присутні навіть в модифікованих покриттях з покращеною структурою і вони можуть бути викликані розмноженням геометрично необхідних дислокацій (ГДН) на границях шару. Запропонована схема, що показує як міжфазні дислокації можуть прослизнути зменшуючи концентрацію напружень навколо зігнутих колон структури при цьому енергетично слабка

границя розділу ковзає першою. Це означає, що ковзання колони яке припинилось через перегини тепер може продовжитися, розтріскування розтріскування уповільниться і щільність прослизання збільшиться.

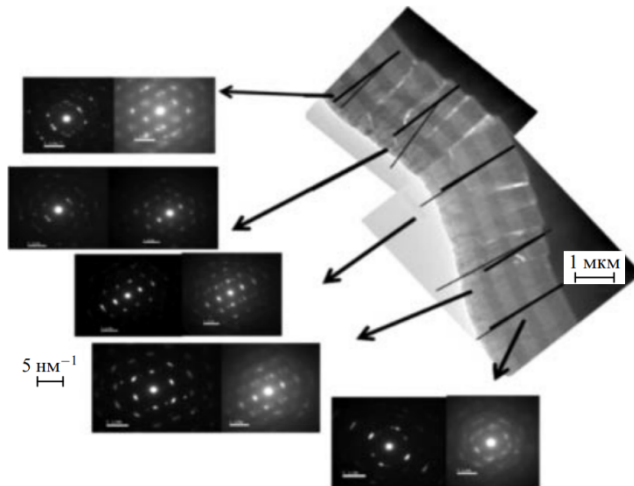


Рисунок 2.6 – Зображення дифракційної картини в різних місцях плівки (по товщини) і зображення поперечного перерізу покриття [62]

2.3 Дослідження експериментальних зразків одержаних методом азотування

Існує ряд класичних методів азотування поверхні металів. Проте основним недоліком азотування є його значна тривалість та собівартість. Однак існують методи, які дозволяють значно зменшити час, а відповідно і матеріальні витрати на азотування поверхонь твердого тіла, зокрема деталей машин. Іонно-плазмове азотування має ряд переваг у порівнянні з класичним газовим азотуванням. Іонно-плазмове азотування (карбонітридування в залежності від подачі суміші газів в камеру) є досить високопродуктивним процесом, що не залежить від конструкції деталей і виробів зі сталей або сплавів (потребує досить низький вакуум в камері), в порівнянні з традиційною хіміко-термічною обробкою в термічних печах. Процес прискорюється за рахунок термодифузії – нагрів в камері проводиться від 733 К до 803-813 К, при цьому скорочується час насичення (зміцнення) деталей

приблизно на порядок, відсутня термічна деформація самого виробу. В результаті обробки відбувається насичення поверхні зразка карбоном та азотом в плазмовій хмарі, при цьому товщина модифікованих шарів може досягати кілька десятків мікрон, в окремих випадках до міліметрів (в глибині шару металу формуються карбонітриди або нітриди, при цьому твердість, зносостійкість збільшується, також збільшується корозійна стійкість і зменшується ерозія поверхневого шару виробів зі сталей). У порівнянні з осадженням покриттів на вироби іншими методами: хімічними (CVD), фізичними (PVD) або модифікацією поверхневого шару за допомогою іонної імплантації, модифікації електронних пучків, процес досить економічно обґрунтований з вартістю обробки одного квадратного метра виробу. У зв'язку з цим є потреба у подальшому розробленні нових технологічних умов для іонно-плазмового азотування поверхні виробів та відповідного обладнання для цього.


Наведем приклад конкретного виконання. Так, зразки виробів діаметрів 5 мм і довжиною біля 15 мм ст. 3, а також $25 \times 25 \times 2$ мм із інструментальної сталі були розміщені у вакуумній камері установки Іонно-Плазмового азотування під вакуумом (0,2 Тор), потім відбувався напуск газу N та підвищення температури у камері до 295 °C за допомогою тенів. Потім створювався квазібезперервний плазмовий потік, який збільшував температуру зразків до 545 °C, далі поступово подавався негативний потенціал на зразки величиною від -3,5 кВ до -30 кВ, із фіксацією останнього потенціалу протягом 25хв. Після цього вимикався плазмовий розряд, зразки охолоджувались та виймалися із вакуумної камери.

Рентгенофазовий аналіз вказує, що у випадку зразка круглого перетину об'ємна доля нітрідних фаз складала (27÷35) об.%, для зразків прямокутного перетину (22÷24) об.%, концентрація N у зразках круглого перетину досягала 48 ат.%, а у зразках прямокутного перетину – 36,5 ат.%.

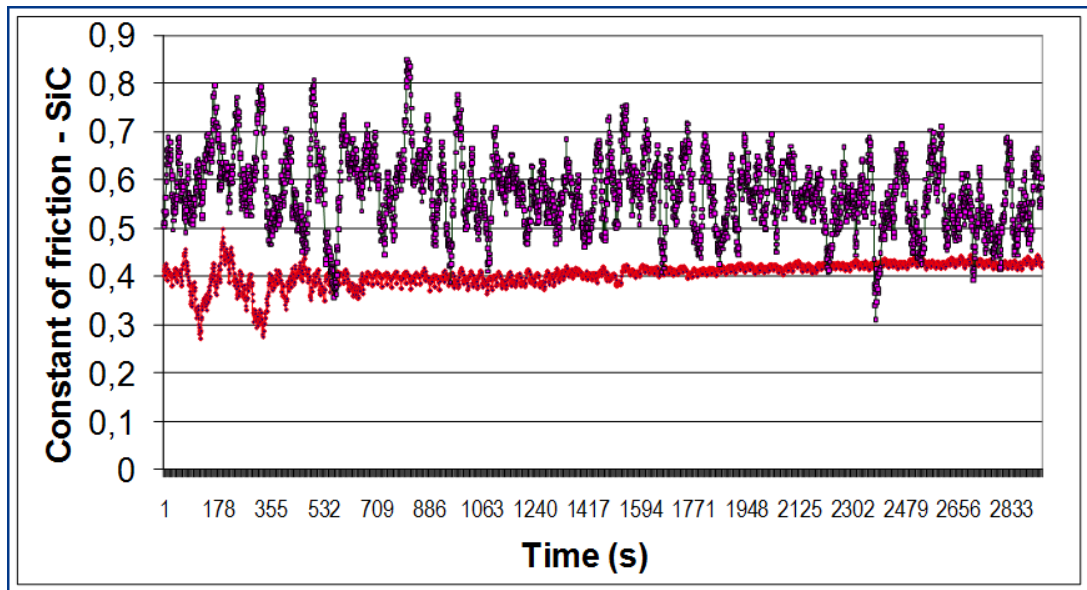
Таким чином переваги даного метода визначається у досягненні більшої глибини оброблення зразків та у отриманні високої концентрації N (або суміші N/C).

На рисунку 2.7 наведені дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі (Fe, 5.0, Cr, 1.7 Mo, 1.0Si, 1.0V, 0.37C – $194 \pm 6 \text{Hv}$) після азотування при напрузі 30кВ протягом 15 хвилин (б, в). Показано, що відбувається зниження шорсткості поверхні з 2,45 мкм до 1,4 мкм. Також дослідження коефіцієнта тертя та зносостійкості інструментальної сталі до та після азотування показало зниження коефіцієнта тертя з 0,6 до 0,4 (контртіло SiC) та з 0,5 до 0,4 (контртіло ZrO_2).

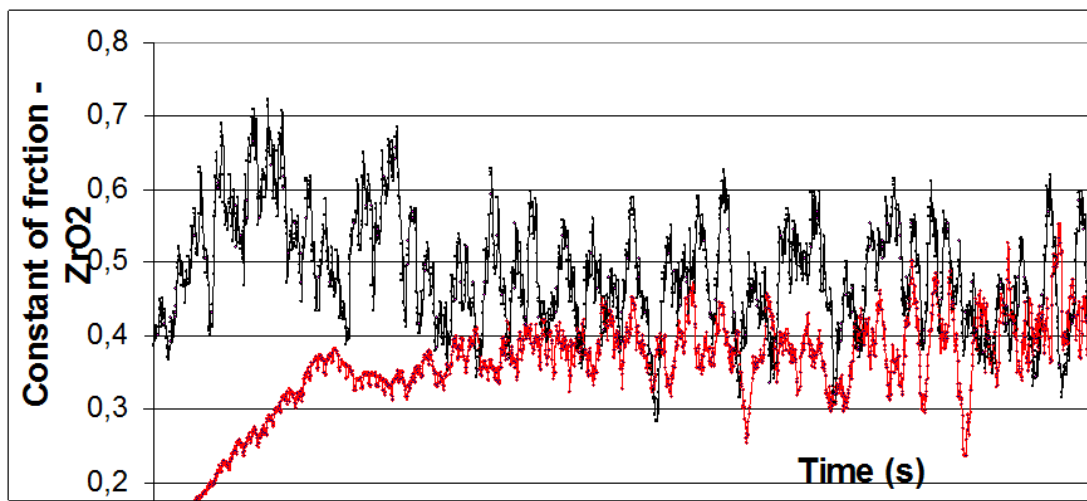
На рисунку 2.8 наведені дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі (Fe-3.3C-2.3Si-0.5Mn-0.5Cu) – $314 \pm 36 \text{Hv}$) після азотування при напрузі 30кВ протягом 20 хвилин (б, в). Показано, що відбувається зниження шорсткості поверхні з 1,8 мкм до 1,7 мкм. Також дослідження коефіцієнта тертя та зносостійкості інструментальної сталі до та після азотування показало зниження коефіцієнта тертя з 0,5 до 0,2 (контртіло SiC) та з 0,5 до 0,3 (контртіло ZrO_2).

Substrate	Tool steel (A1)	
Ra (μm)	2.45	
Surface Morphology (H=40mm)		
Ra (μm)	1.4	

a)




б)

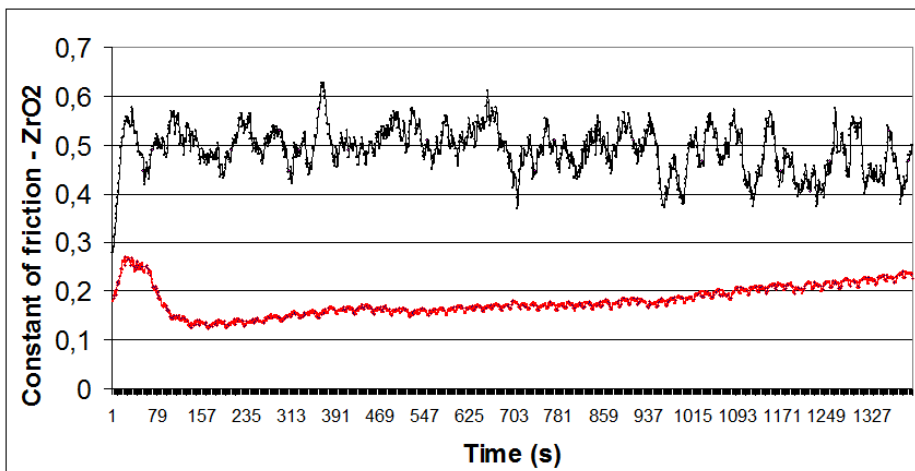


в)

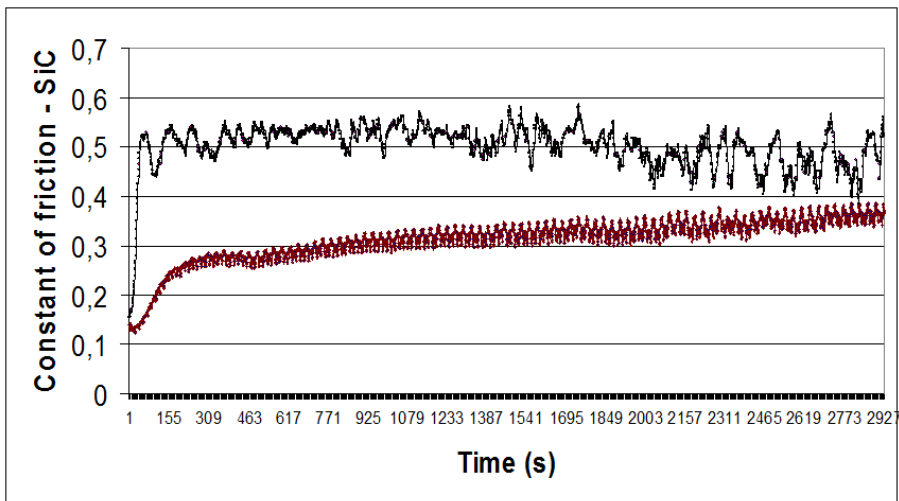
Рисунок 2.7 – Дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі (Fe, 5.0, Cr, 1.7 Mo, 1.0Si, 1.0V, 0.37C - 194±6Hv) після азотування при напрузі 30кВ протягом 15 хвилин (б, в).

Substrate	
Ra (μm)	1.7
Surface Morphology (H=40mm)	
Ra (μm)	1.8

a)




б)

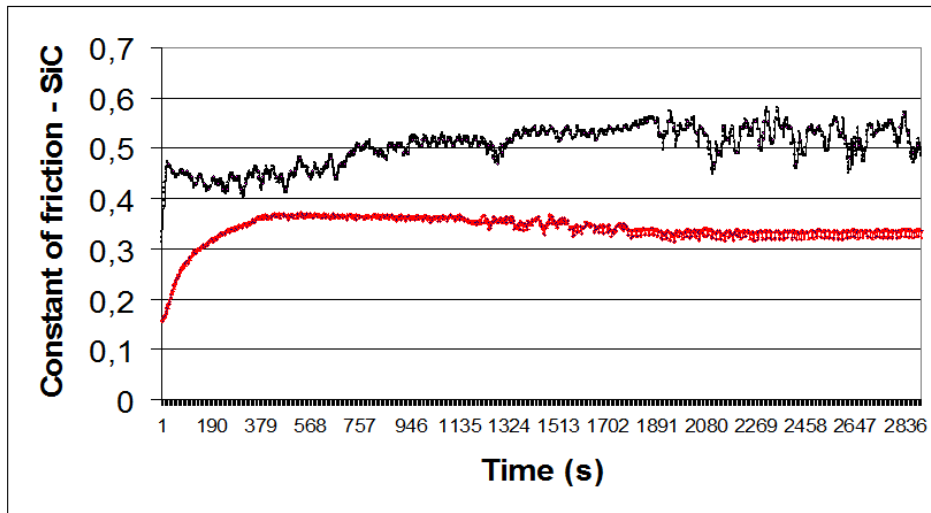


в)

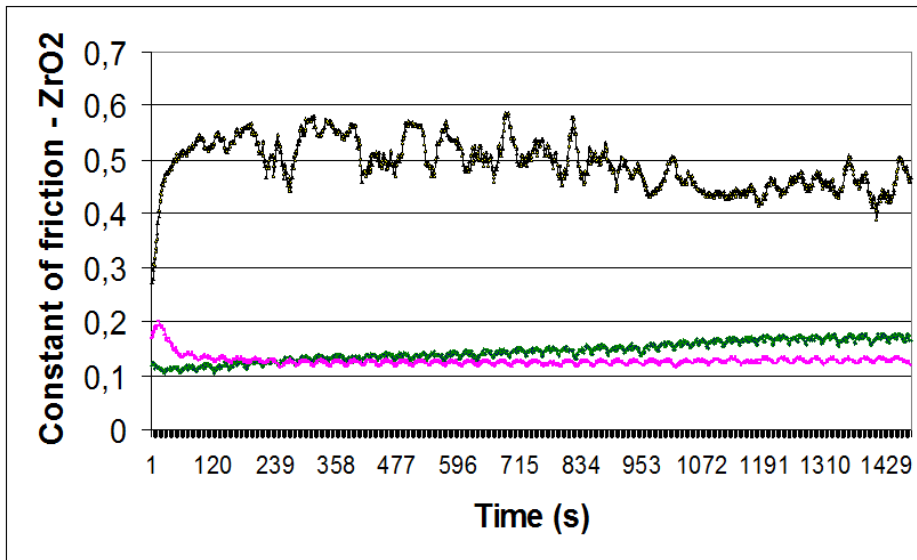
Рисунок 2.8 – Дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі (Fe-3.3C-2.3Si-0.5Mn-0.5Cu), $314 \pm 36\text{Hv}$) після азотування при напрузі 30кВ протягом 30 хвилин (б, в).

Substrate	Gray cast iron (B1)
Ra (μm)	2.3
Surface Morphology (H=40mm)	
Ra (μm)	0.7

a)



б)



в)

Рисунок 2.9 – Дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі (Fe, 3.0C, 1.7Si, 0.8Mn, $284 \pm 14\text{Hv}$) після азотування при напрузі 30кВ протягом 40 хвилин (б, в).

На рисунку 2.9 наведені дослідження морфології поверхні (а) та коефіцієнта тертя інструментальної сталі Fe, 3.0C, 1.7Si, 0.8Mn), $284 \pm 14 \text{Hv}$) після азотування при напрузі 30кВ протягом 40 хвилин (б, в). Показано, що відбувається зниження шорсткості поверхні з 2,3 мкм до 0,7 мкм. Також дослідження коефіцієнта тертя та зносостійкості інструментальної сталі до та після азотування показало зниження коефіцієнта тертя з 0,5 до 0,3 (контртіло SiC) та з 0,5 до 0,15 (контртіло ZrO_2).

3. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НІТРИДНИХ ТА КАРБОНІТРИДНИХ ПЛІВОК

Одним з найефективніших напрямків модифікації поверхневих властивостей ріжучої поверхні інструмента металообробки є нанесення наноструктурних, нанокомпозитних та багатошарових покриттів. Водночас, вплив цих об'єктів на розподіл температури на робочих поверхнях різального леза є однією з найважливіших характеристик умов роботи ріжучого інструменту та має суттєвий вплив на закономірності зношування цих поверхонь. Дослідженню питання розподілу тепла на передній і задній поверхнях ріжучих інструментів із нанесеними покриттями присвячено досить багато теоретичних і практичних робіт [64-71].

Одним із методів підвищення стійкості ріжучого інструменту є нанесення на його робочі поверхні захисних покриттів. Як показують результати досліджень [72, 73] наноструктуровані плівкові покриття мають фізико-механічні характеристики значно вищі, ніж аналогічні масивні матеріали [74], що дає змогу використовувати такі покриття для підвищення зносостійкості ріжучих інструментів [75-77]. При цьому [78, 79], зміна структурного стану покриттів від аморфноподібного до нанокристалічного текстурованого приводить до покращення їх фізико-механічних властивостей.

Найпопулярнішими є багатошарові захисні покриття на основі нітриду, карбіду та карбо-нітриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN, а також Al₂O₃. Відзначимо, що унікальною властивістю Al₂O₃ є зниження теплопровідності з підвищенням температури. Крім того, що покриття поліпшують фізико-механічні властивості поверхонь ріжучого інструменту вони також впливають на розподіл температури під час різання.

3.1 Експериментальні та теоретичні дослідження теплових полів в ріжучих інструментах із захисним покриттям

Моделюванню процесу поширення тепла в пластинах з багатошаровим покриттям присвячено багато наукових праць. Слід виділити чотири основних типи покривних матеріалів. Найпопулярнішими є покриття на основі титану, такі як TiN, TiC, TiCN і TiAlN. Другий тип являє собою керамічні покриття на основі глинозему, такі як Al₂O₃. Покриття Al₂O₃ має найкращу хімічну стійкість і твердість у гарячому стані серед усіх твердих покриттів, але має слабку адгезію шару та стійкість до термічних ударів завдяки своїй високій крихкості. З цієї причини покриття TiAlN було використано як заміник Al₂O₃ у програмах з перерваним різанням (фрезеруванням). Ще однією унікальною властивістю покриття Al₂O₃ є зниження теплопровідності з підвищенням температури, що робить його придатним для високошвидкісних (високотемпературних) застосувань.

Дослідження впливу захисних покриттів на процеси поширення тепла в ріжучому інструменті під час механічної обробки представлений в роботах [70, 71, 80, 81]. В роботах [70, 71] розроблена математична модель розподілу температури в ріжучій пластині із покриттям при обробці деталей різанням із використанням чисельних методів за різних граничних умов. В [70] досліджено процес зміни теплового стану поверхні металевої пластини з нанесеним на неї багатошаровим покриттям під впливом теплового навантаження. Представлені не тільки теоретичні розрахунки в рамках математичної моделі, а й проведені стійкісні випробування токарних різців з твёрдосплавними пластинами CNMG 190616 марки T15K6 із захисним тришаровим (TiCN/ α -Al₂O₃/TiN) покриттям та без покриття. Аналіз результатів показав найменшу інтенсивність зношування у пластині із покриттям у порівнянні з пластиною без покриття. Встановлено, що захисне покриття малої товщини не виконує роль теплового бар'єру. Зменшення температури різання спостерігалось за рахунок обмеження теплового потоку

від тертя в зоні обробки, що пояснюється меншим коефіцієнтом тертя пари «деталь-різець» у випадку, коли на ріжучу пластину нанесене покриття.

Подальші дослідження температурних явищ у поверхневих шарах ріжучого інструменту представлені в [71]. Динаміку теплового поля моделювали в рамках раніше розробленої математичної моделі за допомогою методу скінченних елементів у поєднанні з чіткою різницевою схемою. Враховано властивості матеріалу для різних елементів такої технологічної структури.

Досліджувались декілька структур: інструмент без покриття, з одношаровим покриттям $TiAlN$, двошаровими $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ та $TiAlN/\alpha-Al_2O_3$. В якості еталону використовувалась модель інструменту без покриття. Порівняння результатів, показало, що розраховані температури в зоні контакту є найнижчими для інструменту без покриття. Встановлено, що вищі температури всередині інструменту більші для інструментів без покриття, ніж для інструментів з покриттями. Встановлено, що для інструмента із покриттям $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ спостерігається найбільша зона високої температури, яка близька до поверхні інструменту. Результати дослідження показали (див. рис. 3.1), що покриття з низькою теплопровідністю можна використовувати як теплозахисний екран. Зроблено висновок про те, що наявність покриття на ріжучому інструменті зменшує частину теплоти, яка передається в інструмент. З'являється можливість зменшення теплового навантаження на ріжучий інструмент під час переривчастого циклу роботи за допомогою багат шарового покриття, яке буде містити шар з низькою теплопровідністю, наприклад, як Al_2O_3 . Але, наявність шару з низькою теплопровідністю не суттєво впливає на теплове навантаження інструменту при безперервній обробці.

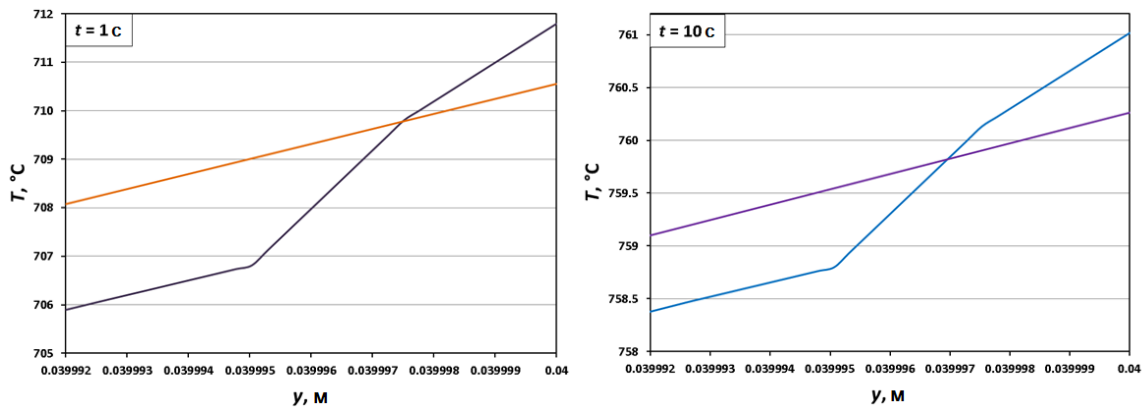


Рисунок 3.1. – Теплові профілі в комбінованій ріжучій пластині та пластині без покриття, поперечний переріз якого відповідає $x = 0,035$ м та різні моменти часу від початку обробки [71].

Значний внесок в дослідження термозахисного впливу багат шарових покриттів ріжучого інструменту на поширення теплового навантаження під час механічної обробки деталей зроблено у [65, 80, 81, 83-87]. В [80] розглядався ортогональний процес різання інструментом, на карбідні підкладки ISO P20 якого були нанесені тонкі шари, включаючи TiC, TiN, плівки Al_2O_3 . Розглядалися покриття TiC/TiN-P20 і TiN/ Al_2O_3 /TiC-P20 товщиною 1 мкм/3 мкм/6 мкм відповідно. Матеріалом заготовки, була вуглецева сталь AISI 1045. Тертя між інструментом та стружкою описується законом Кулона зі значенням $\mu=0,5$. В [80] показано, що більше тепла передається стружці та заготовці. Цей ефект особливо помітний для тришарового покриття TiC/ Al_2O_3 /TiN. Помічено, що підкладка з нанесеним тришаровим покриттям такої структури є більш холодною порівняно з відповідними підкладками в інструментах без покриття та іншими інструментами, покритими шарами TiC та TiC/TiN. На думку авторів, це пов'язано з тим, що теплопровідність керамічного шару Al_2O_3 в покритті TiC/ Al_2O_3 /TiN помітно знижується, а при більш високих температурах контакту карбідна підкладка частково термічно ізолюється покриттям. Встановлено, що частина теплоти, що переходить в інструмент із покриттям з зони контакту стає меншою для інструменту без покриття. Так, різниця

температури в зоні різання між інструментом із покриттям та без нього склала більш ніж 100 °С. Дослідження [81] показало вплив багат шарових покриттів TiC/Al₂O₃/TiN сумарною товщиною 10 мкм, які нанесені на карбідну підкладку ISO P20 на термомеханічні характеристики різального інструменту.

Для розрахунку підвищення температури внаслідок пластичної деформації в дослідженні [84] були використані три етапи розрахунку. Спочатку термічне число R обчислювалось за формулою Бутройда [88]. Наступні два етапи обчислень ґрунтувалися на теорії подібності, розробленій Сіліном [89]. Приріст температури внаслідок дії джерела тертя визначали за формулами Шоу [90] та Резнікова [91]. Моделювання процесу різання проведено на основі 13 експериментів різання з використанням одно шарового покриття TiAlN товщиною 2 мкм та одного багат шарового покриття з проміжним керамічним шаром TiC/Al₂O₃/TiN сумарною товщиною 10 мкм, нанесених на плоскосторонні пластини з цементованою твёрдосплавною основою ISO-P20. Робочим матеріалом, використаним у дослідженні [75], була вуглецева сталь AISI 1045. Швидкість різання варіювалась від 50 до 210 м/хв, а постійна швидкість подачі $f = 0,16$ мм/об, глибина різання $a_p = 2$ мм. Для три шарового покриття використовувались еквівалентні теплофізичні властивості.

У випадку з інструментом без покриття та одно шаровим покриттям було досягнуто згоди з даними розрахунків за допомогою рівняння Шоу [90]. З іншого боку, у випадку три шарових покриттів з проміжним шаром Al₂O₃ отримана збіжність за допомогою моделі Шоу та коефіцієнта розподілу Резнікова [91]. Встановлено, що ці моделі дають задовільні результати для інструментів, покритих багат шаровими покриттями з проміжним шаром Al₂O₃ [84]. В роботі [77] науковці встановили, що взагалі, неможливо ідеально моделювати процеси різання металу через дуже складні механічні, термодинамічні та трибологічні взаємодії, що існують при різанні і особливо в зоні вторинної деформації.

В рамках роботи [92] представлена модель кінцевих елементів фрезерної операції з використанням накладених на різальний інструмент твердих металевих вставок. Досліджено три покриття: одношарове TiAlN, двошарове TiCN/ α -Al₂O₃ та двошарове TiAlN/ α -Al₂O₃. Для порівняння результатів використовувалась модель інструменту без покриття. Розраховані температури, напруження і деформації в покритті та пластичні деформації в підкладці.

Показано, що покриття з низькою теплопровідністю служать тепловим екраном і підвищують температуру на поверхні інструменту, тоді як температура в підкладці значно знижується. При зниженій температурі в підкладці напруження плинності матеріалу стає вище, а отже, накопичення пластичної деформації нижче. Зменшення пластичної деформації в підкладці розглядається як важливий фактор для більш тривалого терміну служби інструменту. Покриття TiAlN та TiAlN/ α -Al₂O₃ поведуться як найкращі теплові екрани. Поля температур в інструменті після 8,5 мс змодельованого процесу фрезерування представлені на рис. 3.2. У точках А і В отримані пікові температури. Напруження фон Мізеса, температура та накопичена еквівалентна пластична деформація побудовані як функції від часу в точці А. Чорні лінії на рис. 3.2а являють собою шляхи *a* та *b*, уздовж яких розподіли температури в інструменті побудовані на рис. 3.3.

Порівняння інструментів без покриття та трьох інструментів з різним покриттям показує, що розрахункові температури на поверхні контакту є найнижчими для інструменту без покриття. Причиною цього є те, що підкладка має вищу теплопровідність, ніж покриття. Як наслідок, зона більш високих температур усередині інструменту більша для інструменту без покриття, ніж для інструментів з покриттям. Порівнюючи інструменти з покриттям, для TiCN/ α -Al₂O₃ отримано найбільшу (див. рис. 3.3) зону високої температури поблизу поверхні інструменту. TiAlN і двошаровий TiAlN/ α -Al₂O₃ дають найнижчі розрахункові температури в підкладці для інструментів з покриттям і не суттєво відрізняються в розрахункових температурних полях.

Через більш високі температури на поверхні, різниці температур для двошарових покриттів більші, досягаючи максимуму 370 °С для TiAlN та 340 °С для TiAlN/ α -Al₂O₃. На обох рис. 3.3 видно, що найвищі температури в підкладці розраховані для інструменту без покриття та інструменту, покритого TiCN/ α -Al₂O₃, що може бути пов'язано з їх високою теплопровідністю. Очевидно, що покриття з низькою теплопровідністю служать хорошим теплозахистом, що знижує температуру в підкладці, що добре узгоджується з літературою [80, 84, 87, 92].

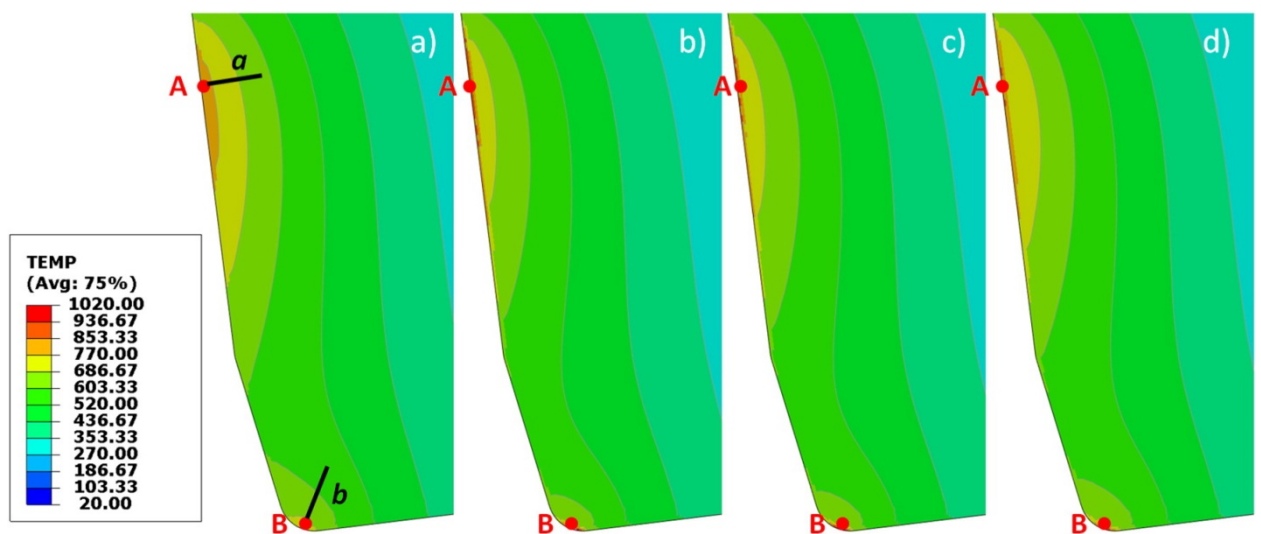


Рисунок 3.2. – Температурне поле в інструментах без покриття та з покриттям через 8,5 мс часу фрезерування: без покриття (а), TiAlN- (б), TiAlN/ α -Al₂O₃ (в) та НМ з покриттям TiCN/ α -Al₂O₃ (г) [92].

Дослідження та прогнозування температури різання представлено в роботі [93]. Зміни температури, що виникають у ріжучих інструментах з покриттям та без покриття під час процесу різання, відповідно до глибини представлені на рис. 3.4. Температура на поверхні ріжучого інструменту без покриття лінійно підвищується відповідно до глибини. З іншого боку, температура різання демонструє більш високе падіння далі від поверхні у інструментах з покриттям. Помічено, що максимальна температура, отримана

на ріжучому інструменті з покриттям Al_2O_3 , нижча, ніж на ріжучому інструменті, покритому $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$.

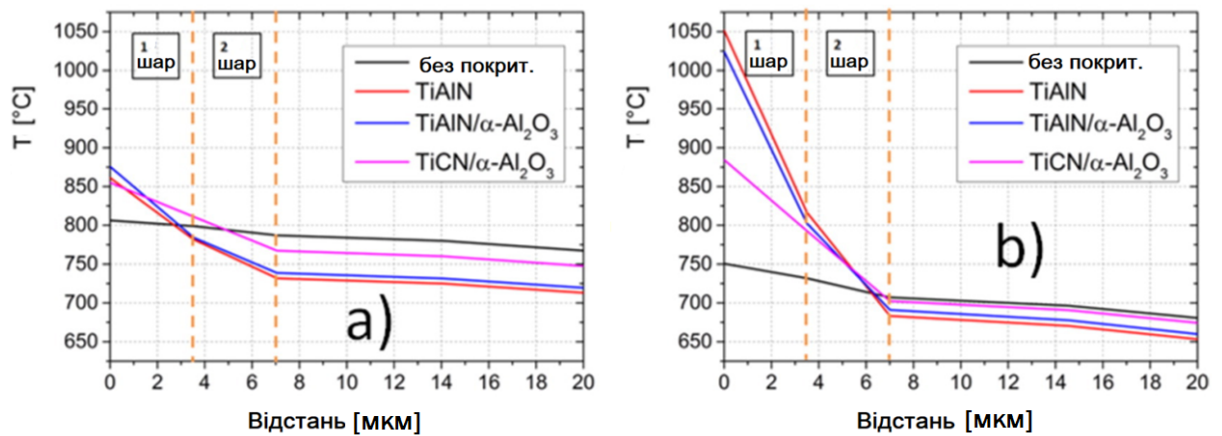


Рисунок 3.3.— Розподіл температури після 8,5 мс часу фрезерування у внутрішній частині інструменту вздовж: шляху *a* (*a*) та шляху *b* (*б*).

Штриховими лініями позначена товщина 1-го та 2-го шару покриття [92].

Зі збільшенням швидкості різання швидкість деформації зростає. Як результат, температура різання збільшується. Встановлено, що зі збільшенням швидкості різання на 60% значення температури на поверхні інструменту збільшується на 38% для ріжучого інструменту без покриття, на 24% для інструменту з покриттям Al_2O_3 та на 35% для інструменту з тришаровим покриттям $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$. Для обох швидкостей різання максимальні значення температури на поверхнях інструменту з покриттям $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ та без покриття досить близькі один до одного. Зі збільшенням швидкості різання температура в середній частині ріжучого інструменту з покриттям $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ демонструє більш швидке падіння. Тому, що при підвищенні температури різання теплопровідність Al_2O_3 зменшується. Подібний результат був отриманий під час механічної обробки матеріалу AISI1045 [94].

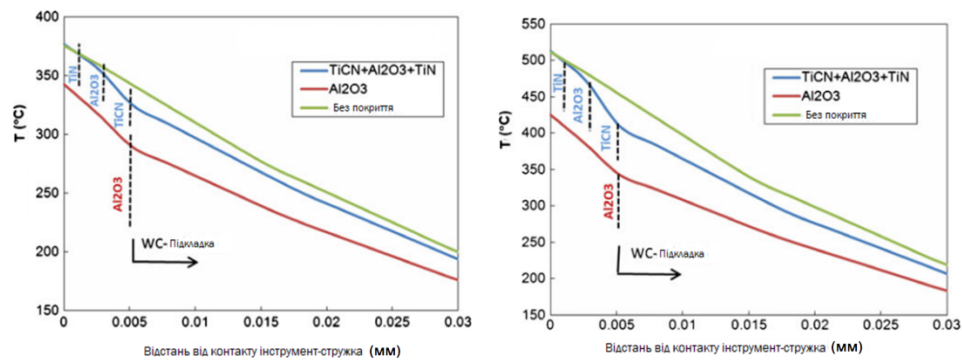


Рисунок 3.4 – Зміни температури інструменту з типом ріжучого інструменту ($V = 180$ м/хв (а), $V = 300$ м/хв.(б) $f = 0,1$ мм/об) [85].

Матеріал покриття суттєво змінює теплопередачу на межі «інструмент-стружка» [78, 95]. Помічено, що значення температури різання, отримані для ріжучого інструменту з покриттям Al_2O_3 , вищі порівняно з іншими інструментами. Покриття Al_2O_3 приводить до збільшення теплового потоку до стружки та заготовки завдяки властивостям теплопровідності. Отже, температура в зоні первинної деформації збільшується, а сила різання зменшується. Збільшення швидкості різання та подачі привело до збільшення напруження на поверхні інструменту. В інструменті без покриття максимальне напруження відбувається на глибині 0,015–0,02 мм від поверхні. Через те, що коефіцієнти теплового розширення матеріалу покриття різні, ефективні напруження змінюються вздовж товщини покриття. Максимальне напруження відбувається на ріжучому інструменті з покриттям Al_2O_3 .

У [93]. проведено чисельне моделювання для визначення впливу типу покриття на сили різання, напруги інструменту та температури. Моделювання різання деталі зі сталі AISI 4340 проводилось із застосуванням інструменту з двома різними типами покриттів ($\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ та Al_2O_3) та інструменту з твердого сплаву без покриття з однаковою геометрією. В [94] представлено моделювання ортогонального різання для твердосплавних інструментів з декількома шарами покриття (1 мкм- $\text{TiN}/3$ мкм- $\text{Al}_2\text{O}_3/6$ мкм- TiC). Геометрію стружки, сили різання, температури інструменту та напруження прогнозували за допомогою методу кінцевих елементів. Показано, що для розглянутого

інструменту з покриттям з проміжним шаром Al_2O_3 не суттєво змінюються стаціонарні градієнти температури між стружкою та підкладкою інструменту та спостерігається незначний ефект теплоізоляції підкладки.

На рисунку 3.5 показані [96], прогнозовані зміни перехідних та стаціонарних температур вздовж глибини інструменту для двох моделей. Результати використання інструменту без покриття (тобто підкладки K68 з однаковим коефіцієнтом тертя та граничними умовами) також представлені для порівняння. Єдина відмінність – зменшений радіус ріжучої кромки інструменту без покриття (40 мм). Температури для всіх випадків вилучені з тієї самої лінії відстеження, нормальної до ріжучої кромки на відстані 0,22 мм від кінчика інструменту. Це місце відповідає максимальній стійкій температурі поверхні для корпусу інструменту без покриття. З рис. 3.5, *a* перехідні температури, отримані для інструменту з покриттям з використанням обох моделей, ідентичні і характеризуються значно більшим градієнтом температури на шарі покриття, ніж на всій підкладці, тоді як для інструменту без покриття температура знижується з постійною швидкістю по всій розглянутій глибині. З іншого боку, коли температура інструменту досягає стійкого стану, градієнт температури в покритті зменшується більш ніж у п'ять разів порівняно з тимчасовим випадком і приблизно в два рази перевищує температурний градієнт основи (рис. 3.5, *б*). Крім того, температура для інструменту без покриття постійно вища, ніж для інструменту з покриттям, на 35–65 °С, тоді як крива окремого шару зміщується приблизно на 15 °С вище кривої композиційного шару. Встановлено, що температура на межі розділу TiC-підкладка для інструменту з покриттям приблизно на 60 °С нижча, ніж температура на поверхні розділу «інструмент-стружка» для інструменту без покриття. Результати на рис. 3.5 дозволяють припустити, що ефект теплового бар'єру (зміна градієнта температури) покриття Al_2O_3 є значущим лише на початковій перехідній стадії різання і може залежати від товщини шару Al_2O_3 .

Після того, як довжина контакту «інструмент-стружка» досягла стабільного значення, температура інструменту в покритті та підкладці продовжує зростати, поки на інструменті не встановиться термостабільний стан. Це спостереження підтверджує результати експерименту та моделювання, отримані Обікавою [97], Клохе [98] та Речем [99]. Зроблені висновки, що покриття інструменту не впливає на температурний розподіл між стружкою та підкладкою інструменту, але температура різання на контактній межі знижується внаслідок модифікації теплових властивостей поблизу поверхні інструменту.

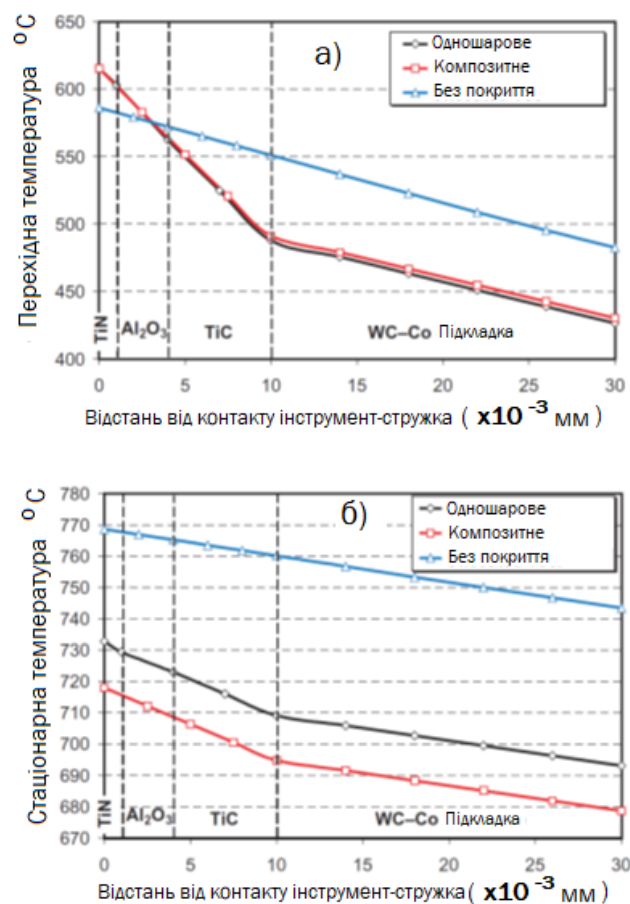


Рисунок 3.5 – Прогнозовані зміни перехідної температури (а) та температури стаціонарного стану вздовж глибини інструменту (б) ($V_c = 220$ м/хв) [96].

В [100] представлена двовимірна модель поширення теплового поля у ріжучому інструменті на основі метода скінченних елементів з врахуванням

припущення про звичайні деформації. Ріжучий інструмент, без покриття або з покриттям, розглядався як термостабільне тіло. Товщина кожного шару покриття, прийнята рівною 5 мкм, вибиралася в діапазоні значень, розглянутих у роботі [66]. Різні інструменти з покриттям, проілюстровані на рис. 3.6. При чисельному моделюванні інструмент фіксувався, а заготовка рухалась з постійною швидкістю 100 м/хв. Недеформована товщина стружки приймалась рівною 0,4 мм [100]. Морфологія стружки та схематичне температурне поле представлене на рис. 3.7. Розподіл температури всередині інструменту проілюстровано на рис. 3.8, *а, б* вздовж лінії 1 (починаючи з P_1 , див. рис. 3.7) та лінії 2 (починаючи з P_2 , див. рис. 4.7), у момент часу $t = 6$ мс. Ці лінії є ортогональними до ізотермічних кривих (рис. 3.7). На рис. 4.8, *а, б* відстань до точки P_1 (відповідно P_2) враховує товщину покриття і позначається L_1 (відповідно L_2). Початкова температура T_0 досягається на однаковій відстані $L_1 = L_2 = 0,5$ мм для двох ліній. Різниця в температурах спостерігаються на глибині 0,03 мм від поверхні інструменту (рис. 3.8, *а, б*). Спостерігаються різні нахили залежностей, які відображають теплопровідність нанесених покриттів (див. рис. 3.9). Починаючи зліва, перший схил відповідає шару TiN (товщина 5 мкм), другий шар Al_2O_3 (товщина 5 мкм), третій – шару TiCN (товщина 5 мкм) і останній ухил відноситься до матеріалу WC-Co (товщина 15 мкм). Результати [100] показують, що покриття впливають на розподіл температури поблизу ріжучої поверхні інструменту. Встановлено, що тепловіддача на межі розділу залежить від наявності покриттів.

В роботі [101] досліджено теплове поле в ріжучих інструментах з урахуванням зміни товщини покриття та інтенсивності теплового потоку. Використовували підкладку зі сталі C10 та алмазні інструменти з покриттями TiN та Al_2O_3 . Покриття TiN та Al_2O_3 не показали задовільних результатів під час безперервного різання. Спостерігалось незначне зниження теплового потоку для покриттів 10 (мкм) TiN та Al_2O_3 . Відсутні суттєві зміни теплового потоку, що впливав на матеріал інструменту C10 з покриттям 1 (мкм) TiN.

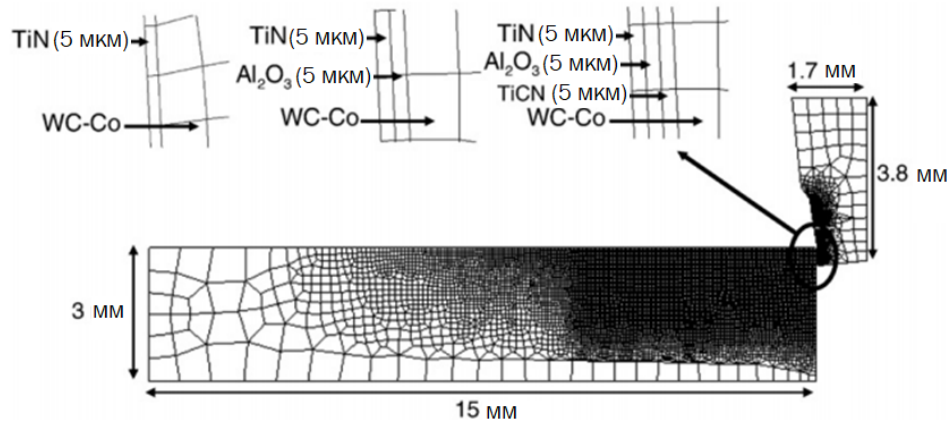


Рисунок 3.6 – Геометрія, сітка та розміри заготовки, ріжучого інструменту та шарів покриття [99].

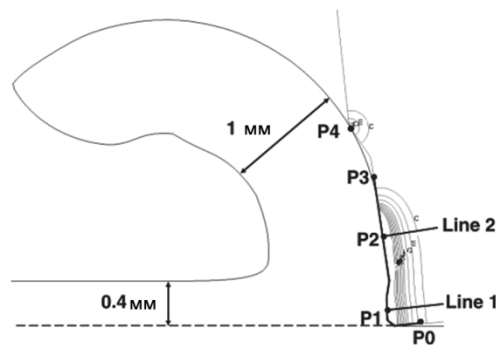


Рисунок 3.7 – Морфологія стружки та схематичне температурне поле, отримані після часу різання 6 мс. Розподіли температур будуються по лінії 1 і лінії 2 [100]

В роботі [102] зазначено, що в процесі різання під дією температури відбуваються структурно-фазові перетворення в поверхневих шарах матеріалів інструменту і заготовки, що змінює фізико-механічні властивості граничних шарів. Встановлено, що найбільша температура різання відповідає обробці інструментом без покриття. Максимальне зниження інтенсивності теплових потоків в системі «інструмент-заготовка» забезпечують покриття, що мають багат шарову архітектуру. Зокрема, більш сприятливий тепловий стан ріжучого інструмента забезпечує двошарова система «твердосплавний

субстрат - Al_2O_3 (5 мкм) - TiN (5 мкм)» в порівнянні з двошаровою системою «твердосплавний субстрат - TiN (5 мкм) - Al_2O_3 (5 мкм)». В той же час, максимальне поліпшення теплового стану ріжучого клина твердосплавного інструменту забезпечує тришарова система «твердосплавний субстрат - Al_2O_3 (5 мкм) - TiCN (5 мкм) - TiN (5 мкм)», що обумовлено сприятливим поєднанням шарів багатошарової конструкції покриття. Зокрема, у такого покриття верхній шар TiN забезпечує максимальне зниження адгезійної активності твердого сплаву ТТ8К6 за відношенням до оброблюваного матеріалу, перехідний шар TiCN здійснює міцну адгезію між верхнім TiN і нижнім Al_2O_3 шарами, а нижній шар Al_2O_3 ефективно екранує дію теплового потоку від джерела тепла на передній і задній контактуючих поверхнях інструменту.

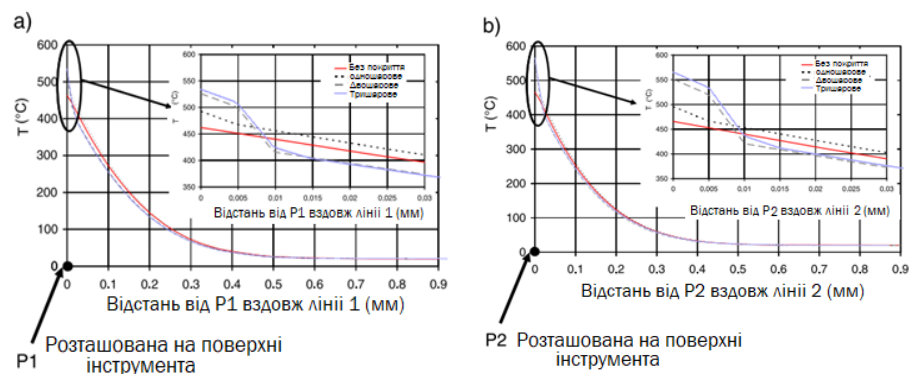


Рисунок 3.8 – Розподіл температури в інструменті вздовж лінії 1, див. рис. 18, для інструменту без покриття, з одношаровим покриттям, двошаровим і тришаровим покриттям (а); розподіл температури в інструменті вздовж лінії 2 (див. рис. 18) інструменту без покриття, з одношаровим покриттям, двошаровим і тришаровим покриттям (б) [100]

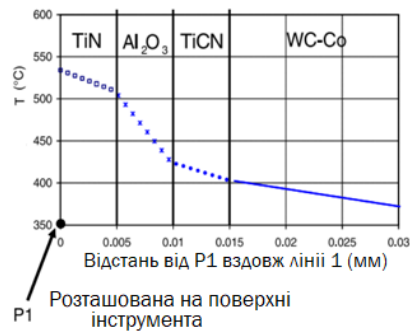


Рисунок 3.9 – Розподіл температури в інструменті вздовж лінії 1 для інструменту з тришаровим покриттям. Кожен шар має товщину 5 мкм [100]

3.2. Дослідження впливу покриття на коефіцієнт тертя між інструментом та стружкою і заготовкою

Найбільш повні дослідження про вплив захисних покриттів на фізико-механічні процеси при різанні, а саме вплив захисних покриттів на коефіцієнт тертя пари «стружка-ріжуча пластина» представлені в роботах [103-112]. Значення коефіцієнта тертя ковзання конструкційних металів по інструментальним матеріалам залежить від хімічного складу і фізико-механічних властивостей контактуючих пар, а також від контактних напружень на поверхнях, що труться і швидкості ковзання. У процесі різання металів значення нормального напруження на контактних поверхнях лез інструментів знаходяться в межах 0,1-0,6 ГПа. Під дією таких великих напружень і сил тертя оксидні і адсорбовані плівки на поверхнях, що труться, металів інструменту і заготовки руйнуються. Коефіцієнт тертя μ функціонально пов'язаний з силою тертя і роботою сил тертя, витраченою на шляху L взаємного ковзання. У зв'язку з цим, значення коефіцієнта тертя впливає на зносостійкість і інтенсивність зношування інструментальних матеріалів.

В роботі [103] досліджувались значення коефіцієнтів тертя для ріжучих інструментів з покриттями TiN та (Ti, Al). Ці випробування показують, що покриття TiN має значно нижчий коефіцієнт тертя порівняно з покриттям (Ti,

Al) N. Як наслідок, енергія тертя, що утворюється на межі розділу, нижча, і густина теплового потоку, що передається на штифт, нижча. Дослідження [103], проведені для характеристики поведінки тертя двох покриттів під час сухого різання сталі 27MnCr5, показали, що коефіцієнт тертя становить близько 0,4. Більше того, покриття TiN виявило свої кращі трибологічні властивості порівняно з покриттям (Ti, Al) N.

Робота [104] присвячена дослідженню проблеми тертя в інструментах з покриттями TiN, TiAlN, AlCrN. Розглянуто характеристики властивостей тертя в зоні контакту «інструмента/покриття/заготовка» в процесі різання. Середній контактний тиск вибирався до 3 ГПа зі швидкістю ковзання, що досягає 300 м/хв. Крім того, система забезпечувала постійно регеновану контактну поверхню. Показано, що покриття є найвпливовішим параметром, за яким слідує швидкість ковзання та нарешті тиск. Що стосується коефіцієнта тертя, то виявлено перевагу покриттів AlCrN і TiAlN в сухому різанні. Покриття TiAlN і AlCrN мають однакові властивості тертя і демонструють кращі фрикційні властивості в сухих умовах. Покриття TiN має дещо гіршу поведінку для екстремальних тисків і низької швидкості ковзання. Інструменти без покриття приводять до набагато більшого значення коефіцієнта тертя, ніж будь-які інструменти з покриттям. В роботі [105] досліджувались характеристики властивостей тертя в зоні «інструмент-робочий матеріал» під час обробки сплаву Inconel 718 різними твердосплавними інструментами в сухих умовах. Для імітації відкритої трибосистеми, а також швидкості ковзання та контактного тиску, аналогічних тим, що виникають в зоні контакту ріжучого інструменту та робочого матеріалу, застосовувався спеціально розроблений трибометр. Проведений експеримент з метою дослідження великого діапазону швидкості ковзання від 20 до 250 м/хв та контактних тисків від 1,8 до 3,4 ГПа. Показано, що покриття TiN і TiAlN не здатні змінювати поведінку тертя порівняно з інструментами без покриття. Нарешті, дослідження теплового потоку, що передається штифтам, показало, що експериментальні значення коефіцієнта розподілу

тепла дуже низькі порівняно з теоретичними значеннями. Крім того, показано, що коефіцієнт розподілу тепла зменшується зі швидкістю ковзання.

Слід зазначити, що в роботах [106-108] на основі моделі в'язкопружного середовища, що має теплопровідність, розроблено нелінійну теорію термодинамічного і зсувного плавлення ультратонкої плівки мастила. Показано, що перехід плівки мастила, стиснутої між атомарно-гладкими твердими поверхнями, з твердоподібного у рідиноподібний стан викликається нагрівом поверхонь тертя вище за критичне значення. Підкреслено важливу роль теплових потоків при терті. Крім того, використання для опису фазових термодинамічних і кінетичних перетворень в плівці мастила синергетичної системи Лоренца [106-108] показало, що із зростанням напружень мастило плавиться, оскільки збільшується відносна швидкість руху контактуючих поверхонь. Особливістю такого підходу є та обставина, що він дозволяє з простих початкових рівнянь отримати синергетичний потенціал, який є аналогом вільної енергії.

З викладеного видно, що структура поверхонь відіграє ключову роль для тертя [106-111]. Зокрема, відомо, що тертя впорядкованих співрозмірних поверхонь демонструє переривчастий рух (stick-slip), в той же час, для неспіврозмірних невпорядкованих поверхонь такий режим не передбачається. Варто зазначити, що області локального впорядкування виявлено на нижній поверхні металевих наночастинок, зокрема, адсорбованих на поверхні графену [109, 110]. Оскільки атоми в металі характеризуються набагато сильнішою взаємодією, ніж металеві та графенові атоми вуглецю, переважно поверхневі впорядковані ділянки атомів металу не є співрозмірними з решіткою графену протягом усього руху. В результаті різні орієнтації і положення металевих частинок на графеновій поверхні генерують різні енергії взаємодії з поверхнею графена.

Відповідно до цього, в аналітичних та чисельних підходах [107, 108, 111] для врахування зовнішнього впливу окремо вводяться температури плівки мастила (контакту) та поверхонь тертя (термостату). Крім того, згідно з

моделлю прослизання по межах зерен, заснованою на уявленнях про локальне плавлення меж зерен при інтенсивному зовнішньому впливі і на аналогії з надтонкими мастилами, найбільший внесок в пластичну частину коефіцієнта тертя передбачається в дрібнозернистих матеріалах [111, 112].

4. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗАХИСНИХ ПЛІВОК ТА ПОКРИТТІВ НІТРИДІВ, КАРБІДІВ ТА КАРБОНІТРИДІВ

4.1 PVD-метод. Методика проведення експерименту. Підготовка покриття та характеристики

З метою ґрунтованого на різностороннього вивчення структурно-фазових та фізичних властивостей було одержано покриття TiZrC методом магнетронного розпилення [113]. Покриття TiZrC наносили на монокристалічні кремнієві підкладки (Prolog Semicor Ltd, Київ, Україна) за допомогою двох мішеневої магнетронної системи розпилення при постійному струмі (дивись рис. 4.1) [114]. Усі підкладки, використані в цій роботі, були (1 0 0) орієнтованими. Їх товщина становила 0,3 мм. Комерційно доступний вуглець (Nanoshel LCC) чистотою 99,99% використано в якості основного цільового катоду. Його фізико-хімічні властивості наступні: теплопровідність 140 Вт/м К, температура плавлення ~ 3652 °С, коефіцієнт теплового розширення $7,1 \times 10^{-6}$ К⁻¹ та густина 2,25 г/см³. Склад додаткового цільового катоду змінювався відповідно до такого порядку: (1)Ti (99,7 %) → (2)75Ti/25Zr ат. % → (3)50Ti/50Zr ат. % → (4)25Ti/75Zr ат. % → (5)Zr (99,9 %). Перед осадженням мішені попередньо розпилювали протягом 15 хвилин, щоб усунути залишки від попередніх осаджень. У таблиці 4.1 представлена інформація щодо отриманих покриттів та вказано параметри їх осадження.

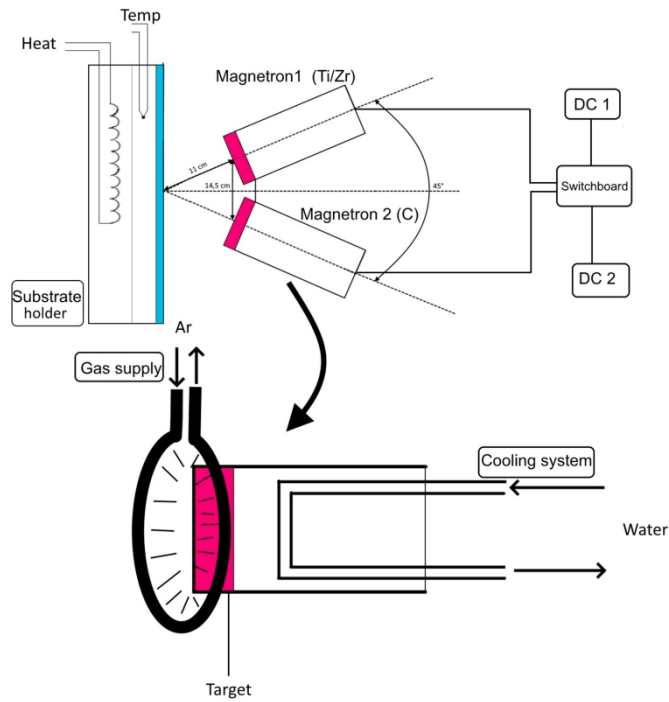


Рисунок 4.1 – Схематичне зображення установки розпилення за допомогою подвійного магнетронного блоку

Таблиця 4.1 Параметри осадження Ti-Zr-C покриттів

Номерація	Температура підкладки, T_s (°C)	Потенціал, U_e (V)	Потік іонів, F_{Ar}	Робочий тиск, P_c (Pa)	Мішень 1			Мішень 2				
					Потенціал на підкладці, U_t (V)	Сила струму, I (mA)	Час (s)	Потенціал на підкладці, U_t (V)	Сила струму, I (mA)	Час (s)		
S1	400	50	60	0.146	Ti			480	200	60		
S2					Ti			350	200	60		
S3				Ti ₇₅ Zr ₂₅			500	200	60	358	200	60
				Ti ₅₀ Zr ₅₀			480	200	60	350	200	60
S4				Ti ₂₅ Zr ₇₅			500	200	60	358	200	60
S5	Zr			480	200	60	350	200	60			

Електричні властивості нанокompозитів Ti-Zr-C перевірено на спеціально виготовленому стенді, описаному в роботі [115]. Стенд був обладнаний гелієвим кріостатом CS 204AE-FMX-1AL (Advanced Research Systems, США). Вимірювання характеристик змінного струму (опір R, ємність

C , кут фази φ та тангенс кута діелектричних втрат δ) проводилися за паралельною еквівалентною схемою, як показано на рис. 4.2а. Діаграма індикації для паралельної еквівалентної схеми показана на рис. 4.2б. Вимірювання проводилися кожні 1 К в діапазоні від 15 К до 20 К, кожні 2 К в діапазоні 20–40 К, кожні 3 К в діапазоні 40–151 К і кожні 7 К в діапазоні 151–375 К. Похибка в підтримці температури та вимірювання в гелієвому кріостаті не перевищувала $\pm 0,005$ К. Така висока точність дуже важлива через те, що значення температури має великий вплив на виміряні електричні властивості, і в першу чергу на значення провідності. Висока точність підтримки температури також впливає на точність визначення енергії активації виміряних електричних параметрів. Вимірювання параметрів змінного струму в кількості 10 точок на декаду проводили за допомогою імпедансного вимірювача 3532 LCR HiTESTER HIОКІ типу у діапазоні частот від 50 Гц до 5 МГц. Водночас кут зсуву фаз, тангенс кута втрат, опір та ємність записувались за паралельною еквівалентною схемою. Амплітуда напруги, застосована до досліджуваних зразків, становила 0,4 В. Вимірювач імпедансу та регулятор температури були підключені до комп'ютера, на якому були записані результати вимірювань.

Шари нанокompозиту різного складу наносили на монокристалічні кремнієві пластини (Prolog Semicor Ltd, Київ, Україна), призначені для виробництва інтегральних мікросхем, питомий опір яких складав 10 Ом·см, а їх товщина – 0,4 мм. Товщина шарів нанокompозиту становила близько 1,132 мкм. Нанокompозитний шар був розміщений між двома плоскими електродами. Однією з оболонок конденсатора є електрод із срібної пасти (EM-Tec AG42, Micro to Nano, Харлем, Нідерланди), нанесений на нанокompозитний шар (вимірювальний електрод). Другий – це кремнієва пластина, опір якої незначний у порівнянні з опором шару нанокompозиту. Електрод з тонкого шару срібної пасти також наносили на нижню поверхню кремнієвої пластини, щоб усунути опір переходу в точці контакту між кремнієвою пластиною і контактом для вимірювання тиску. Розміри

досліджуваних зразків становили приблизно $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Верхня оболонка конденсатора та нижній електрод були зроблені у вигляді кіл діаметром 5 мм, так що срібна паста не доходила до краю зразка. Інакше могло статися коротке замикання між футеровкою та електродом через кремнієву пластину з низьким опором.

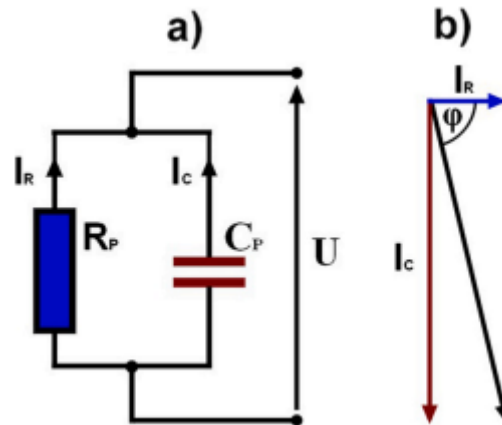


Рисунок 4.2 – Паралельна еквівалентна схема нанокompозитного шару (а) та діаграма індикації паралельної еквівалентної схеми нанокompозитного шару (б): U – амплітуда напруги живлення, I_R – амплітуда інтенсивності струму провідності, I_C – амплітуда інтенсивності струму зсуву, R_p – опір нанокompозитного шару, C_p – ємність нанокompозитного шару, ϕ – кут зсуву фази [105]

Багатошарові $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$ покриття наносили методом катодного дугового напилення (або Arc-PVD) хромових та цирконієвих катодів за допомогою установки Булат-6. Принципова схема системи осадження показана на рис. 4.3 [116].

Пристрій оснащено спеціальною системою фільтрації, щоб уникнути потрапляння крапель у плівки, що зазвичай характерно для Arc-PVD нанесення. Для нанесення покриттів використовували поліровані підкладки з нержавіючої сталі (12X18H9T – аналог марок сталі СУС321 та 321С20). Номінальний хімічний склад субстрату (мас. %): $C \leq 0,12$; $Si \leq 0,8$; $Mn \leq 2,0$; Cr від 17–20; Ni від 8–11; $Ti < 0,8$.

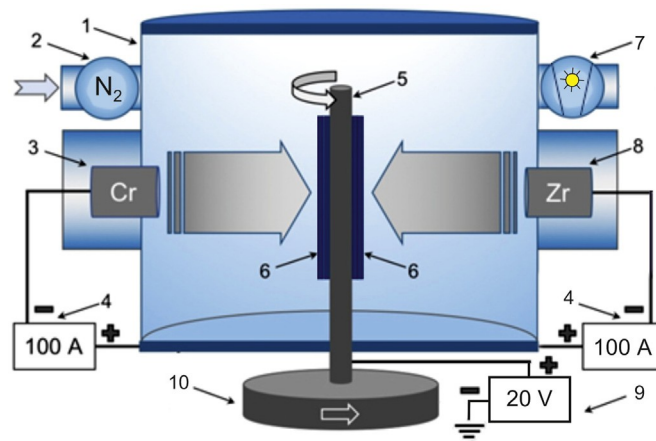


Рисунок 4.3 – Принципова схема вакуумно-дугової системи нанесення багат шарових покриттів: 1 – вакуумна камера, 2 – автоматична система керування подачею азоту, 3 – хромовий катод, 4 – катодний джерело живлення, 5 – підкладка, 6 – підкладки, 7 – вакуумна система, 8 – цирконієвий катод, 9 – джерело живлення підкладки, 10 – система автоматичного обертання для тримача підкладки [117]

Розмір підкладки становив 15 мм в ширину і довжину, і 2 мм в товщину. Такий тип сталі зазвичай використовується в якості підкладки для нанесення покриттів з підвищеними фізико-механічними властивостями завдяки високим експлуатаційним характеристикам, термо- та корозійної стійкості, порівняно з іншими марками сталі. Крім того, термін служби підкладки тривалий, тому вона може продовжити довговічність нанесеного на неї покриття. Перед процесом осадження поверхню підкладки очищали та активували бомбардуванням іонами металу шляхом застосування негативного потенціалу 1,3 кВ до підкладок протягом 15 хв. Процес очищення проводили при безперервному обертанні держателя підкладки та струму дуги I_{arc} 120 і 100 А для катодів Cr (хром Х99, чистота 99%) і Zr (чистий вакуумний розплавлений цирконієвий стрижень, чистота 99,99%) відповідно. Тримач зразка постійно обертася під час процесу осадження зі швидкістю 8 об/хв. Для осадження нітридних і металевих макро-бішарів тиск азоту P_N вводили в

камеру осадження та відкачували з камери на попередньо визначені терміни. Відстань від катодів до зразків підтримували на рівні 200 мм.

Вибраний режим контролю тиску азоту при осадженні дозволяв ефективно проводити напилення матеріалів. Обертання камери та тримача зразка призвело до багатошарової архітектури покриттів, схематично показаної на рис. 4.4. Припускається, що різна товщина двошарового шару сприятиме підвищенню твердості, оскільки товсті нітридні шари сприяють деформації матеріалу, а більш тонкі металеві шари обмежують деформація та ймовірність початку перелому.

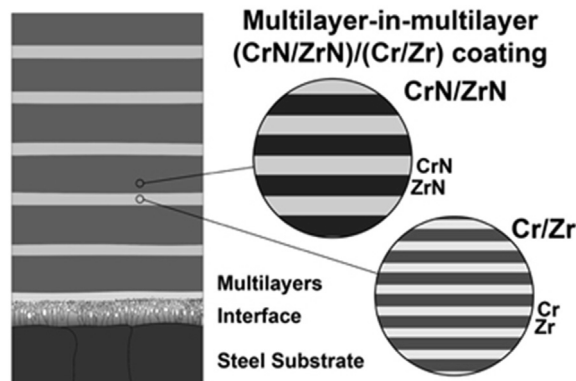


Рисунок 4.3 – Схематичний вигляд у поперечному перерізі багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) [116]

В роботі [118] для виготовлення покриття використано напівпромислову установку БУЛАТ-6 СА-PVD (рис. 4.4). Композитний іскровий плазмовий спечений катод з TiAlSiY (Ti — 58 ат. %; Al — 38 ат. %; Si — 3 ат. %, Y — 1 ат. %) і катод з чистого Мо (99,8 %) працювали при струмах дуги 100 і 150 А відповідно. Покриття наносили на механічно відполіровану та очищену ультразвуком підкладку 321S51 HSS (18 × 20 × 2 мм) при обертанні 1 об/хв. Технологічні параметри протягом 1-годинного процесу осадження були постійними: тиск азоту 0,53 Па, температура підкладки 400°C, обертання підкладки 1 об/хв. В результаті процесу осадження товщина наночару становила в середньому 4,14 мкм. Морфологію та склад поверхні аналізували

за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL (SEM) JSM-7001FTTLS, встановленого з енергодисперсійним аналізатором.

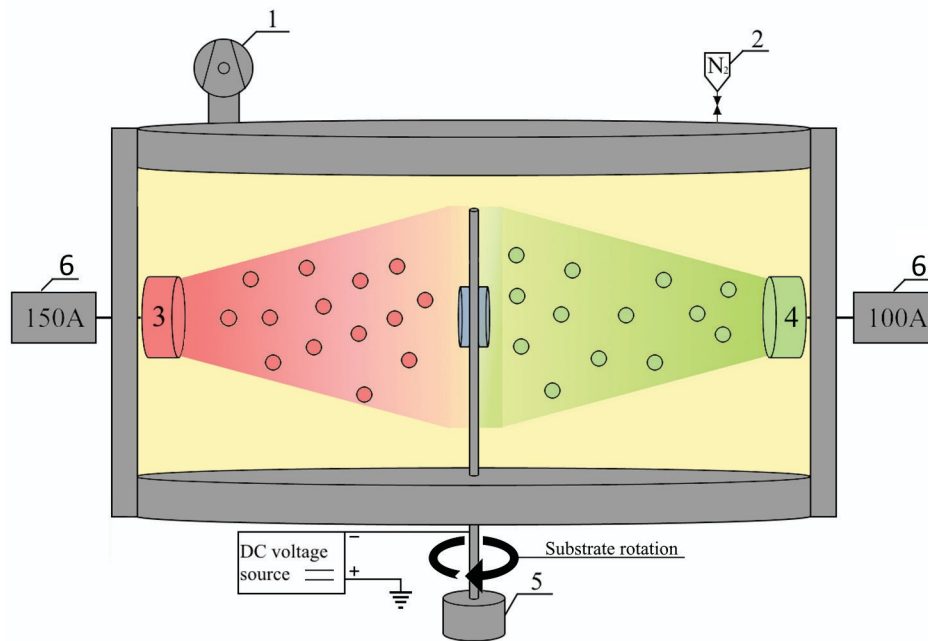


Рисунок 4.4 – Спрощена схема системи катодного дугового осадження БУЛАТ-6: 1) вакуумна камера, 2) система контролю тиску азоту, 3) мішень TiAlSiY, 4) мішень Mo, 5) система автоматичного обертання, 6) дугові джерела живлення [110]

4.2. Вакуумне іонно-плазмове азотування покриттів

Вакуумне іонно-плазмове нанесення покриттів відноситься до способів хіміко-термічного отримання зносостійких шарів і покриттів на робочі елементи технологічного устаткування та може бути використаний у металообробці, в інструментальному і ремонтному виробництвах для збільшення тривалості роботи виробів.

Відомий спосіб отримання зносостійкого покриття для ріжучого інструменту, (патент на винахід RU №2423547 С23С 14/24, опубл. 27.03.2011р.). Спосіб включає вакуумне іонно-плазмове нанесення

зносоустійкого покриття на основі складного нітриду титану-хрому-цирконію. При нанесенні покриття у якості додаткових компонентів використовують алюміній і ніобій у кількості 1-5 ат.% та вмісту цирконію більш ніж 5 ат.%. Нанесення покриття здійснюють за допомогою розташованих горизонтально в одній трьох дугових випаровувачів, що під'єднані до сепаратору крапельної фази. Дугові випаровувачі мають наступний склад: титан – алюмінієвий катод із сплаву ВТ-5; комбінований цирконо – ніобієвий катод; хромовий катод.

Недоліком відомого способу є те, що покриття не досягає максимальної твердості яка визначається структурою кристалів нітриду. Результатом стає менша зносоустійкість, зародження та розповсюдження тріщин і подальша руйнація покриття.

Відомий також, обраний як прототип, спосіб іонно-плазмового нанесення на деталь наноструктурованого металевого покриття (патент RU №2388684, В82В 3/00 2010). Спосіб включає установку деталі у вакуумній камері, при тиску 0,01 Па, катодне очищення поверхні деталі, що оброблюється та нанесення металевого покриття на деталь шляхом нагріву розжарювача - випаровувача, подання у камеру азотоводневої суміші до тиску $1 \div 2$ Па, під'єднання напруги постійного струму $200 \div 600$ В між розжарювачем-випаровувачем і деталлю при одночасному охолодженні останньої до досягнення градієнта температури $700 \div 1400^\circ\text{C}$.

Недоліком цього способу є низька твердість і недостатня міцність зчеплення покриття із оброблюваною поверхнею зразка з причини внутрішніх напружень у його поверхневих шарах та покриттях, які притаманні конденсації покриття на охолодженій деталі.

В основу корисної моделі поставлена задача, створення способу отримання покриттів на поверхні експлуатаційних та інструментальних деталей, які отримають більш високі експлуатаційні властивості, а саме зносо- та корозійну стійкість із одночасним збільшенням продуктивності процесу нанесення покриттів.

Поставлена технічна задача вирішується тим, що у спосібі отримання нітридних та (або карбонітридних) зносо - та корозостійких покриттів, який включає розміщення у вакуумну камеру зразка, попередній розігрів зразка, напуск реактивного газу, створення газового розряду в газовій суміші для доставки реактивного газу на зразок, охолодження зразка, згідно корисної моделі, в якості реактивного газу використовують азот, азотоводневу або карбідоазотну суміш, а створення газового розряду забезпечується поступовим збільшенням негативного потенціалу на зразку в межах від $-3,5$ кВ до -30 кВ протягом $20 - 30$ хв. для забезпечення контрольованого подальшого розігріву зразка у межах від 300 до 570°C .

Завдяки попередньому розігріву зразків до температури $250-300^{\circ}\text{C}$ із подальшим її підвищенням і контролем до 560°C за рахунок керування параметрами квазістаціонарного тліючого газового розряду, використання негативного потенціалу величиною від $-3,5$ кВ до -30 кВ забезпечується більш висока швидкість дифузії азоту та його взаємодію із решіткою зразка (сталі, залізо) для формування нітридів і карбонітридів й збільшення глибини зміцненого (модифікованого) шару та концентрації у ньому N (або суміші N/C) за однакову тривалість обробки.

Спосіб здійснюється наступним чином. У вакуумній камері (дивись рисунок 4.5) розміщується виріб (зразок), створюється вакуум тиском приблизно до $0,2$ Торр. Після цього виріб розігрівається до температури $(250\div 300)^{\circ}\text{C}$ при одночасному напуску N (або суміші N/C), створюється розряд газової суміші, формується плазмовий стовп, при цьому за рахунок взаємодії плазмового потоку із поверхнею виробу (із сталі) продовжується подальший розігрів до максимальної температури 560°C , при якій на виріб поступово подається негативний потенціал від $-3,5$ кВ до -30 кВ, фіксується час азотування у межах $(20\div 30)$ хв, якого вистачає для насичення шару товщиною більшим за 30 мкм. Концентрація азоту (або сполуки азоту із залізом) має досягати $(45\div 50)$ ат% у поверхневому шарі товщиною до 5 мкм та поступово зменшується до 20 ат% на глибині 30 мкм.

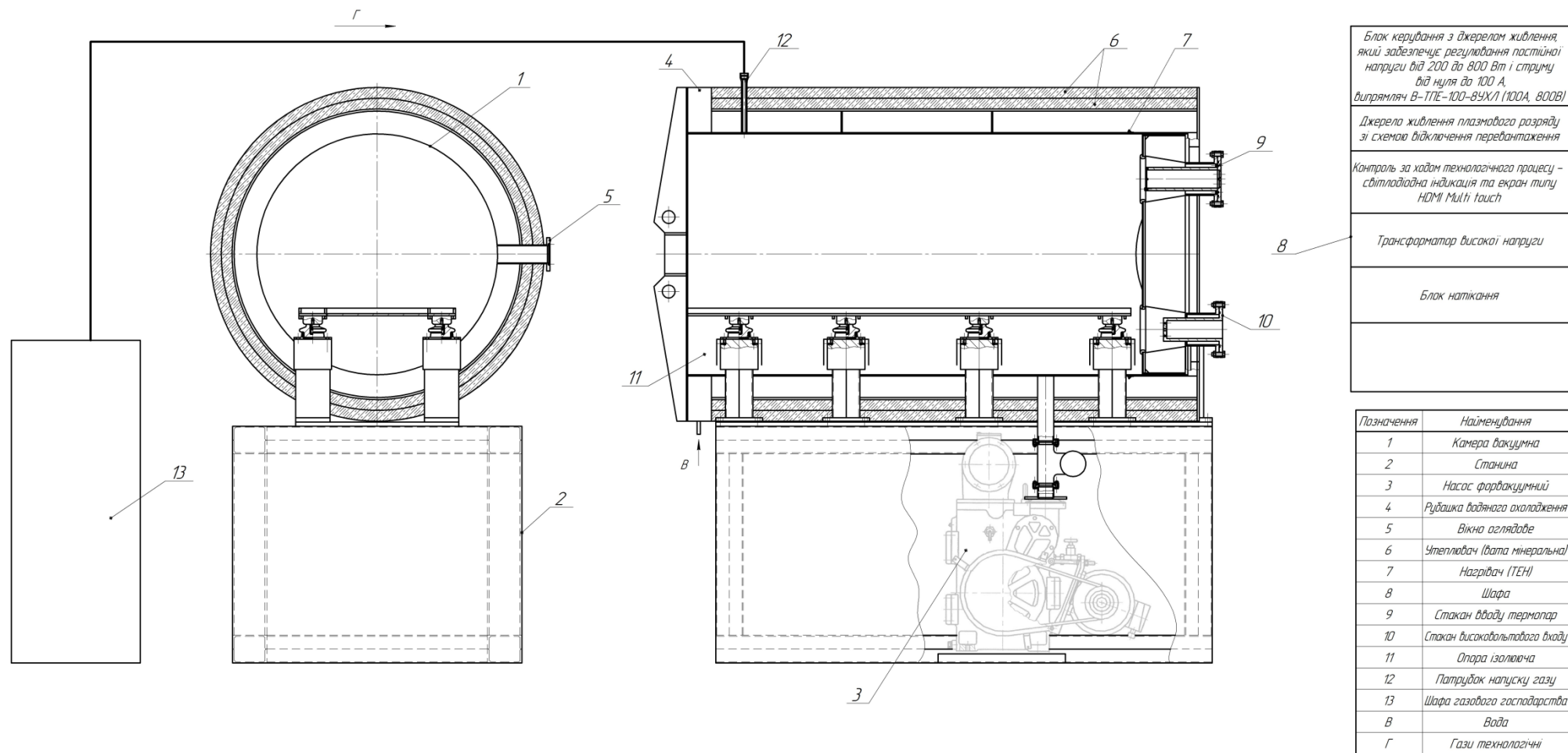


Рисунок 4.5 – Схема вакуумної установки

Тривалість імпульсів і пауз газового розряду можна програмувати у діапазоні від 30 до 1000 мкс. Таким чином, можна контролювати процес нітрідизації без перегріву поверхні виробу. Прямокутна форма імпульсу та швидке відключення ($\leq 0,1$ мкс) сприяє подавленню виникнення дугового розряду. Оптимізація обробки і отримання повторюваності $\approx 99,9\%$.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено загальні особливості синтезу захисних покриттів з твердих і надтвердих матеріалів, тобто плівок карбідів, нітридів перехідних металів. Показано, що фізико-механічні властивості плівкових покриттів залежать від їх структурного стану, не залежно від методу отримання.

2. Синтезовано методами вакуумно-дугового напилення (Булат-6) та магнетронного розпилення на постійному струмі нанокompозитні покриття карбонітридів перехідних металів в системах Ti-Zr-C, (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та інших. Проаналізовано термозахисні властивості багат шарових захисних покриттів на основі нітриду, карбїду та карбонїтриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN. Показано, що в результаті комбїнування матеріалів при відповідній стратегїї проектування багат шаровї покриття можуть бути адаптованї для зменшення коефіцієнта тертя, підвищення зносостїйкостї з метою застосування їх в рїзних трибологїчних системах. З врахуванням багатьох методів та матеріалів на підкладку необхідно наносити один або декїлька промїжних шарів до осадження основного шару, що значно покращує адгезїйний зв'язок мїж підкладкою і покриттям що приводє до покращення трибологїчних характеристик. Плівки TiN, CrN і TiAlN все частїше використовують в бїльш жорстких промислових умовах завдяки їх характеристикам, включаючи високу стїйкїсть до окислення, корозїйну стїйкїсть і низькїй коефіцієнт тертя

3. Проаналїзовано одержанї експериментальнї результати про структурно-фазовий стан та механїчні властивостї покриттів до та пїсля азотування рїзними методами (вакуумно-дуговим, високочастотним магнетронним, методом магнетронного розпилення на постійному струмї та методом азотування). Встановлено, що коефіцієнт тертя і об'єм стертого матеріалу зменшувались із зменшенням коефіцієнту модуляції λ . Для багат шарової системи ZrN/CrN із $\lambda=66,7$ нм коефіцієнт тертя склав 0,32,

коефіцієнт зносу $5,4 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1}$, в той час як для $\lambda = 11,7 \text{ нм}$ коефіцієнт тертя τ а коефіцієнт зношування зменшились до 0,3 і $5,5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ м}^{-1}$ відповідно.

4. Проведені дослідження морфології поверхні та коефіцієнта тертя різних типів інструментальної сталі після азотування при напрузі 30кВ протягом 15, 20, 40 хвилин. Показано, що відбувається зниження шорсткості поверхні з 2,3 мкм до 0,7 мкм. Дослідження коефіцієнта тертя з 0,5-0,6 до 0,3-0,15 в залежності від контртіла, що що в деяких випадках перевищує характеристики багат шарових плівкових покриттів. Також відсутнє деформаційне руйнування азотованих плівкових покриттів, що є перевагою по відношенню до багат шарових плівкових покриттів, отриманих іншими методами.

5. Пропонується метод отримання нітридних та (або карбонітридних) покриттів, який полягає у попередньому розігріві зразка, створенні газового розряду в газовій суміші та можливості поступового збільшення негативного потенціалу на зразку в межах від $-3,5 \text{ кВ}$ до -30 кВ протягом 20 – 30 хв. для забезпечення контрольованого подальшого розігріву зразка у межах від 300 до 570°C . Проведена оптимізація технологічних режимів та вихідні дані для розробки технічної документації та проектування установки для іонно-плазмового азотування.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, Успехи физических наук, No.1: 35-64 (2009).
2. R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau, and J. Bates, J. Mater. Sci., 35: 2799-2806 (2000).
3. A.A. Goncharov, Phys. Met. Metallogr., 111, No.3: 314 (2011).
4. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев, Успехи химии, 83, No.11: 1027-1061 (2014).
5. U.C. Oh, J. H. Je, and J.Y. Lee, J. Mater. Res, 10, No.3: 634-639 (1995).
6. H.H. Yang, J. H., and K.-B. Lee, J. Mater. Sci. Lett. No.14: 1635-1637 (1995).
7. M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, Thin Solid Films, 345: 263-269 (1999).
8. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, Вопросы атомной науки и техники, No.3: 87-95(2004).
9. V. Valdova, J. Alloys Compd., 219, No.1-2: 83-87 (1995).
10. J. Musil, P. Banoch and P. Zeman, Plasma surface Engineering and its Practical Applications. Research signpost Publisher. USA, 463 (2007).
11. A. D. Pogrebnyak, A.A. Goncharov, Structural features of formed coatings and films of refractory compounds // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2016. – Vol. 38, №9. – P. 1145-1166.
12. A. Pogrebnyak, A. Goncharov, A. Yunda, I. Shelest, A. Swic, I. Lebedynskyi, The Structural Features of Formation of Multicomponent and High-Entropy Transition Metals Nitrides Films // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2018. – Vol. 22, № 1. – P. 7-15.
13. A. A. Goncharov, "Physical processes of the formation of structure and properties of films of transition-metal diborides," Phys. Met. Metallogr., vol. 111, pp. 314-324, 3 2011.

14. Musil, J., Banoch, P., Zeman, P., "Chapter 1: hard nanocomposite coatings. Present status and trends in books. Edit. R. Wei. Plasma surface Engineering and its Practical Applications. Research signpost Publisher. USA, 463 (2007).
15. P. H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 142–144, – P. 78-84. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01090-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01090-8)
16. C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil^c Thermal stability of PVD hard coatings// *Vacuum*. – 2003. – Vol. 71, Is. 1–2. – P. 279-284
17. Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J., 2003. Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 174–175, 725–731. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00576-0)
18. P.H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, C. Mitterer, A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings // *Thin Solid Films* 415 (2002) 151–159]
19. Musil, J., Polakova, H., “Hard nanocomposite Zr–Y–N coatings, correlation between hardness and structure,” *Surf. Coat. Technol.* 27, 99-106 (2000).
20. Sobol’, O.V., Pogrebnyak, A.D., Beresnev, V.M., 2011. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings. *Phys. Met. Metallogr.* 112, 188–195. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11020268>
21. Pogrebnyak, A.D., Yakushchenko, I.V., Bagdasaryan, A.A., Bondar, O.V., Krause-Rehberg, R., Abadias, G., Chartier, P., Oyoshi, K., Takeda, Y., Beresnev, V.M., Sobol, O.V., 2014. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings under different deposition conditions. *Mater. Chem. Phys.* 147, 1079–1091. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.062>
22. Pogrebnyak, A.D., Yakushchenko, I.V., Beresnev, V.M., et al. “Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides,” *Tech. Phys.* 60, 1176-1183 (2015).

23. Pogrebnjak, A.D., Postol'nyi, B.A., Kravchenko, Yu.A., et al., "Structure and properties of (Zr–Ti–Cr–Nb)N multielement superhard coatings," *J. Superhard Mater.* 37, 101-111 (2015).
24. Pogrebnjak, A.D., Yakushenko, I.V., Bondar, O.V., et al., "Influence of Implantation of Au–Ions on the Microstructure and Mechanical Properties of the Nanostructured Multielement (TiZrHfVNbTa)N Coating," *Phys. Solid. State.* 57, 1559-1564 (2015).
25. Pogrebnjak, A.D., Kaverin, M.V., Beresnev, V.M., "Influence of the phase and elemental compositions and defect structure on the physicomechanical properties and tribotechnical characteristics of nanostructural Ti–Hf–Si–N coatings," *Tech. Phys.* 59(1), 85-92 (2014).
26. A D Pogrebnjak¹, A P Shpak, V M Beresnev, D A Kolesnikov, Yu A Kunitskii, O V Sobol, V V Uglov, F F Komarov, A P Shypylenko, N A Makhmudov, A A Demyanenko, V S Baidak, V V Grudnitskii. Effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N// *J. Nanosci Nanotechnol.* – 2012. – Vol.12. – P. 1-7.
27. Liang, Shih-Chang , Chang, Zue-Chin Tsai, Du-Cheng , Lin, Yi-Chen,Sung, Huan-Shin , Deng, Min-Jen , Shieu, Fuh-Sheng Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings// *Applied Surface Science.* – 2011. – Vol. 257, Is. 17. - P. 7709-7713.
28. Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий, Тугоплавкие соединения (справочник). 2-е изд. М., «Металлургия», 560 (1976).
29. А.И. Бажин, А.А. Гончаров, А.Д. Погребняк, В.А. Ступак, С.А. Гончарова, *Физика металлов и металловедение*, 117, No.6: 594-601 (2016).
30. E. Penilla, J. Wang, *J. of Nanomater.*, 2008: 9 ID 267161 (2008).
31. G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2223.
32. P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6234.
33. D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall, I. Petrov, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9086.

34. L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5395.
35. P. Panich, S. Wangyao, and P. Hannongbua, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, No.13: 117 – 124 (2006).
36. J.-E. Sundgren, *Thin solid Films*, 128: 21–44 (1985).
37. А. А. Козьма, С.В. Малыхин, О.В. Соболев. *Физика металлов и металловедение*, 87, No.3: 30-33 (1999).
38. V. Braic, M. Braic, G. Balaceanu, A. Pavelescu, and A. Vladescu, *Rom. Rep. Phys.*, 55, No.3: 275-282 (2003)
39. R.S. Rawat, P. Lee, T. White and S. Lee, 27th EPS conference on Contr. Fusion Plasmas Phys. Budapest, 24B: 484-487 (2000).
40. O. Wilhelmsson, Wilhelmsson O., *ACTA universitatis upsaliensis Uppsala*, (2007).
41. H. Holleck, V. Schier: Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surf. Coat. Technol.* 76–77, 328–336 (1995)
42. Carlton C E, Ferreira P J *Acta Mater.* 55 3749 (2007)
43. S Çölmekçi, A Karpuz, H Köçkar. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 478, 48-54, 2019.
44. Contreras E et al. *Surf. Coat. Technol.* 332 214 (2017)
45. Musil J, Zeman P, Baroch P, in *Comprehensive Materials Processing Vol. 4* (Amsterdam: Elsevier, 2014) p. 325
46. Walker J C et al. *Wear* 267 965 (2009)
47. Wang H T, Xu Y X, Chen L J. *Alloys Compd.* 728 952 (2017)
48. Qiaoling J et al. *Rare Met. Mater. Eng.* 46 2857 (2017)
49. Abadias G et al. *Surf. Coat. Technol.* 202 844 (2007)
50. Kong M et al. *Appl. Surf. Sci.* 253 4734 (2007)
51. Zhang L et al. *Surf. Coat. Technol.* 224 120 (2013)
52. Wang F et al. *Acta Mater.* 127 124 (2017)
53. Chen L, Xu Y X *Mater. Des.* 106 1 (2016)
54. Wan H et al. *Acta Mater.* 60 2539 (2012)

55. Khadem M et al. *Friction* 5 248 (2017)
56. Maksakova O V et al. *J. Alloys Compd.* 776 679 (2019)
57. de Sanchez N. A. et al. *Adv. Mater. Res.* 38 63 (2008)
58. Ivanovskii A L *Prog. Mater. Sci.* 57 184 (2012)
59. Presuel-Moreno F et al. *Mater. Today* 11 (10) 14 (2008)
60. Gebhard A, Hauptert F, Schlarb A K, in *Tribology of Polymeric Nanocomposites. Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings (Tribology and Interface Engineering Series, Vol. 55, Eds K Friedrich, A K Schlarb) (Amsterdam: Elsevier, 2008) p. 439*
61. Lawal J et al. *Surf. Coat. Technol.* 310 59 (2017)
62. Verma N et al. *Acta Mater.* 60 3063 (2012)
63. An J, Zhang Q Y *Mater. Charact.* 58 439 (2007)
- W. Grzesik, and C.A. van Luttervelt, *CIRP Annals*, 50, No. 1: 53 (2001);
[https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)62069-1](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)62069-1)
- W. Grzesik, and C.A. van Luttervelt, *CIRP Annals*, 54, No. 1: 91 (2005);
[https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60057-2](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60057-2)
- W. Grzesik, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 46, No. 6: 651 (2006);
<https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.07.009>
- W. Grzesik, J Jędrzejewski, W Kwasny, and W Modrzycki, *J. Mach. Eng.*, 8, No. 3: 91 (2008).
- Sh.N. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, V. Schulze, H. Attia, P.-J. Arrazola, R. M'Saoubi, and C. Saldana, *CIRP Annals*, 66, No. 2: 731 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.002>
- W. Grzesik, P. Niesłony and M. Bartoszuć, *Adv. Manuf. Sci. Technol.*, 33, No. 1: 5 (2009).
- Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous and L. Vasilyeva, *High Temp. Mater. Process.*, 22: 279 (2018);
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2018029411>

Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva and D. Belous, *High Temp. Mater. Process.*, 24: 81 (2020); <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2020033202>

A.A. Goncharov, V.A. Konovalov, G.K. Volkova and V.A. Stupak, *Phys. Met. Metallogr.*, 108: 368 (2009); <https://doi.org/10.1134/s0031918x0910007x>

A.A. Goncharov, G.K. Volkova, V.A. Konovalov and V.V. Petukhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 28, No. 12: 1621 (2006).

V.I. Samsonov, *Tugoplavkiye soyedineniya [Refractory compounds]* (Moskva: Metallurgiya: 1976). (in Russian).

A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, G. Abadias, V. Ivashchenko, O.V. Sobol, S. Jurga and E. Coy, *Ceram. Int.*, 42: 11743 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.095>

A.D. Pogrebnyak, I.F. Isakov, M.S. Opekunov, S.M. Ruzimov, A.E. Ligachev, A.V. Nesselov, and I. B. Kurakin, *Phys. Let. A*, 123: 410 (1987); [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90043-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90043-0)

A.D. Pogrebnyak, A.G. Lebed, and Y.F. Ivanov, *Vacuum*, 63: 483 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00225-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00225-1)

A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov and V.V. Petukhov, *J. Superhard Mater.*, 37: 422 (2015) ; <https://doi.org/10.3103/S1063457615060076>

A.A. Goncharov, A.N. Yunda, H. Komsta and P. Rogalski, *Acta Phys. Pol. A*, 132, No. 2: 270 (2017); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.270>

80. W. Grzesik, M. Bartoszek and P. Nieslony, *J. Mater. Process. Technol.*, 164-165: 1204, (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.136>

81. W. Grzesik, P. Nieslony, and M. Bartoszek, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 33, No. 1: 5 (2009).

82. W. Grzesik, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 43: 145 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(02\)00169-4](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(02)00169-4).

83. W. Grzesik, and P. Nieslony, *J. Manuf. Sci. Eng.*, 125(4): 689 (2003); <https://doi.org/10.1115/1.1617982>

84. W. Grzesik, and P. Nieslony, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 44: 889 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2004.02.014>
85. W. Grzesik and K. Zak, *Adv. Manuf. Sci. Technol.*, 38: 5 (2014); <https://doi.org/10.2478/AMST-2014-0014>
86. W. Grzesik, *J. Mach. Eng.*, 20: 24 (2020); <https://doi.org/10.36897/jme/117814>
87. P. Niesłony, *Adv. Manuf. Sci. Technol.*, 32, No. 1: 15 (2008).
88. W. A. Knight and G. Boothroyd, *Fundamentals of machining and machine tools* (New York and Base: Marcel Dekker: 1989), p. 560.
89. S.S. Silin, *Metod podobiya pri rezanii materialov* [Similarity method for cutting materials] (Moskva: Mashinostroenie: 1979) (in Russian).
90. M.C. Shaw, *Metal cutting principles*, (Oxford: Clarendon Press: 1989), p. 672.
91. A.N. Reznikov, and L.A. Reznikov, *Teplovyye protsessy v tekhnologicheskikh sistemakh* [Thermal processes in technological systems] (Moskva: Mashinostroenie: 1990) (in Russian).
92. I. Krajinović, W. Daves, M. Tkadletz, T. Tepperneegg, T. Klünsner, N. Schalk, C. Mitterer, C. Tritremmel, W. Ecker, and C. Czettel, *Surf. Coat. Technol.*, 304: 134 (2016) ; <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.041>
93. I. Uzun, and K. Aslantas, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 54: 899 (2011); <https://doi.org/10.1007/s00170-010-3012-9>
94. Y.-C. Yen, A. Jain, P. Chigurupati, W.-T. Wu and T. Altan, *Mach. Sci. Technol.*, 8(2): 305 (2004); <https://doi.org/10.1081/MST-200029230>
95. R.F. Brito, S.R. De Carvalho, S.M. Silva and J. R. Ferreira, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 36(4): 314 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.009>
96. Y.-C. Yen, A. Jain, P. Chigurupati, W.-T. Wu and T. Altan, *Mach. Sci. Technol.*, 8(2): 305 (2004); <https://doi.org/10.1081/MST-200029230>
97. T. Obikawa, T. Matsumura, T. Shirakashi and E. Usui, *J. Mater. Process. Technol.*, 63(1-3): 211 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02626-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02626-X)

98. F. Klocke, T. Beck, S. Hoppe, T. Krieg, N. Müller, T. Nöthe, H.-W. Raedt and K. Sweeney, *J. Mater. Process. Technol.*, 120: 450 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01210-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01210-9)
99. J. Rech, A. Kusiak and J. L. Battaglia, *Surf. Coat. Technol.*, 186: 364 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.027>
100. F. Kone, C. Czarnota, B. Haddag and M. Nouari, *Surf. Coat. Tech.*, 205 (12): 3559 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.024>
101. R.F. Brito, S.R. De Carvalho, S.M. Silva and J. R. Ferreira, *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 36(4): 314 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.009>
102. R.I. Akhmetshyn, M.SH. Myhranov and A.A. Vereshchaka, *Novi materialy i tekhnolohiyi v metalurhiyi ta mashynobuduvanni [New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering]*, 116 (2007) (in Ukrainian).
103. F. Zemezmi, J. Rech, W. Salem, A. Dogui, and Ph. Kapsa, *5th International Conference on High Speed Machining*, 1-7, (2006).
104. J. Rech, C. Claudin, W. Grzesik and Z. Zalisz, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J J. eng. tribol.*, 222(4): 617 (2008); <https://doi.org/10.1243/13506501JET416>
105. F. Zemezmi, J. Rech, W. Ben Salem, A. Dogui and P. Kapsa, *J. Mater. Process. Technol.*, 209: 3978, (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.09.019>
105. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko and V.N. Borisyuk, *Ukr. J. Phys.* 54: 1139 (2009).
107. A.V. Khomenko and I.A. Lyashenko, *Phys. lett., A*, 366: 165 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.02.010>
108. A.V. Khomenko and I.A. Lyashenko, *J. Frict. Wear*, 31: 308 (2010); <https://doi.org/10.3103/S1068366610040100>
109. A.V. Khomenko, N.V. Prodanov and B.N.J. Persson, *Condens. Matter. Phys.*, 16, No. 3: 33401 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.33401>

110. A.V. Khomenko and N.V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C*, 114, No. 47: 19958 (2010); <https://doi.org/10.1021/jp108981e>
111. L.S. Metlov, M.M. Myshlyaev, A.V. Khomenko and I.A. Lyashenko, *Tech. Phys. Lett.*, 38, No. 11: 972 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063785012110107>
112. A.V. Khomenko, D.S. Troshchenko, L.S. Metlov and P.E. Trofimenko, *Nanosist. nanomater. nanotehnol.* 15, No. 2: 203 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0203>
113. Alexander Pogrebnyak, Volodymyr Ivashchenko, Olga Maksakova, Vladimir Buranich, Piotr Konarski, Vitalii Bondariev, Paweł Zukowski, Petro Skrynskyy, Aleksey Sinelnichenko, Igor Shelest, Nazgul Erdybaeva, Piotr Galaszkiwicz, Tomasz N. Koltunowicz, Comparative measurements and analysis of the mechanical and electrical properties of Ti-Zr-C nanocomposite: Role of stoichiometry, *Measurement*, Volume 176, 2021, 109223, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109223>.
114. Onoprienko, Influence of nitrogen on the microstructure, hardness, and tribological properties of Cr–Ni–B–C–N films deposited by DC magnetron sputtering, *J. Superhard Mater.*, № 42, c. 68 <https://doi.org/10.3103/S1063457620020069>
115. Koltunowicz, Test station for frequency-domain dielectric spectroscopy of nanocomposites and semiconductors, *J. Appl. Spectrosc.*, № 82, c. 653 <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0158-0>
116. Maksakova, O. V. et al. “Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and first-principles calculations.” *Journal of Alloys and Compounds* 831 (2020): 154808. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.154808
117. A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, B.O. Postolnyi, K. Zaleski, E. Coy, S. Jurga, M.O. Lisovenko, P. Konarski, L. Rebouta, J.P. Araujo, Superhard CrN/ Mon coatings with multilayer architecture, *Mater. Des.* 153 (2018) 47e59, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.001>.

118. Buranich, Vladimir V; Tsyganok, Pavel S.; Pogrebnyak, Alexander D; Kassenova, Leila G.; Kupchishin, Anatoliy I.; Webster, Richard F.; Tilley, Richard D.; Bondar, Oleksandr V.; Rokosz, Krzysztof; Raaen, Steinar; Beresnev, Vyacheslav M.; Lytovchenko, Sergey V.; Rakhadilov, Bauyurzhan K.. (2021) Effect of composition and growth mechanism on the structure formation and functional properties of TiAlSiYN/MoN nanolayer-thick coating. High Temperature Material Processes. vol. 25 (2).