

**ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ  
НА ОСНОВІ СИСТЕМ cBN, Ti-B-C ТА AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub>  
ДЛЯ РІЗАЛЬНОГО ІНСТРУМЕНТУ**

**П. В. Турбін<sup>1</sup>, О. Ю. Кропотов<sup>1</sup>, В. Г. Удовицький<sup>1</sup>, О. Л. Самсонік<sup>2</sup>,  
П. А. Сребнюк<sup>2</sup>, Д. В. Горох<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,*

<sup>2</sup>*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
Харків*

Надійшла до редакції 21.11.2017

Досліджені фізико-механічні властивості наноструктурованих захисних покриттів систем cBN, Ti-B-C та AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub>, сформованих іонно-плазмовими методами. Визначені близькі до оптимальних фізико-технологічні параметри формування покриттів вакуумно-дуговим та магнетронним методами. Покриття формувалися на робочі поверхні різального інструменту і здійснювалося їх лабораторне випробування. Доведено, що застосування захисних покриттів підвищує працездатність різального інструменту в 2–3 рази.

**Ключові слова:** захисні покриття, кубічний нітрид бору, метод магнетронного розпорошення, метод вакуумно-дугового осадження; нітриди тугоплавких металів, різальний інструмент.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМ cBN, Ti-B-C И AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub>  
ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

**П. В. Турбин, А. Ю. Кропотов, В. Г. Удовицкий, А. Л. Самсоник,  
П. А. Сребнюк, Д. В. Горох**

Исследованы физико-механические свойства наноструктурированных защитных покрытий систем cBN, Ti-B-C и AlN-(Ti-Cr (Si))B<sub>2</sub>, сформированных ионно-плазменными методами. Определены близкие к оптимальным физико-технологические параметры формирования покрытий вакуумно-дуговым и магнетронным методами. Покрытия формировались на рабочие поверхности режущего инструмента и осуществлялось их лабораторное испытание. Доказано, что применение защитных покрытий повышает работоспособность режущего инструмента в 2–3 раза.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, кубический нитрид бора, метод магнетронного распыления, метод вакуумно-дугового осаждения; нитриды тугоплавких металлов, режущий инструмент.

**EFFICIENCY OF PROTECTIVE COATINGS  
BASED ON cBN, Ti-B-C AND AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> SYSTEMS  
FOR CUTTING TOOLS**

**P. V. Turbin, A. Yu. Kropotov, V. G. Udvovitskiy, O. L. Samsonik,  
P. A. Srebniuk, D. V. Horokh**

The physical and mechanical properties of nanostructured protective coatings of cBN, Ti-B-C and AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> systems formed by ion-plasma methods are studied. Close to optimal physical and technological parameters of coating formation by vacuum-arc deposition method and magnetron sputtering method are determined. The coating was formed on the working surfaces of the cutting tool and their laboratory testing was carried out. It is proved that the use of protective coatings increases the efficiency of the cutting tool by 2–3 times.

**Keywords:** protective coatings, cubic boron nitride, magnetron sputtering method, vacuum-arc deposition method; nitrides of refractory metals, cutting tools.

## ВСТУП

Переважна кількість деталей сучасної техніки виготовляються методами механічної обробки. Здебільшого механічній обробці піддаються деталі машин і механізмів, експлуатація яких пов'язана зі значними навантаженнями, тому для їх виготовлення застосовують матеріали з високим рівнем механічних властивостей. До таких матеріалів відносяться загартовані сталі високої твердості, корозійностійкі, жароміцні сталі та тверді сплави. Їх обробка характеризується низькою продуктивністю, великими затратами енергії, підвищеним рівнем зношування інструменту. Застосування у виробництві інструментів із полікристалічних надтвердих матеріалів (ПНТМ) на основі кубічного нітриду бора (КНБ) дозволяє суттєво підвищити стійкість інструментів та ефективність обробки виробів із загартованих сталей та сплавів [1]. У практиці машинобудівних підприємств розвинутих країн в останній час спостерігається зростання застосування інструментів із ПНТМ на основі КНБ, в тому числі із захисними покріттями. Тому створення новітніх вітчизняних високоефективних різальних інструментів із ПНТМ на основі КНБ із захисним покріттям та енергозберігаючих технологій їх застосування є актуальним науково-технічним напрямком досліджень.

Запропоновано новий підхід до створення захисного покріття для інструментів із полікристалічних надтвердих матеріалів. Головна проблема при нанесенні таких покріттів – значні внутрішні залишкові напруження, які виникають унаслідок високогенеретичного впливу на покріття в процесі його формування, різниці коефіцієнтів температурного розширення та високої структурної неоднорідності покріттів, що в процесі роботи призводить до появи тріщин та руйнування покріття. Для вирішення цієї проблеми було висунуто ряд вимог до властивостей матеріалу захисного покріття. На основі аналізу складу, властивостей та досвіду використання різних типів покріттів зроблено висновок, що найбільш повно відповідає вказаним властивостям матеріал покріття із нітриду бору в аморфному стані [1].

Наводяться методики формування аморфного покріття із керамічної складової.

Описано особливості розпорощення керамічних матеріалів методом магнетронного розпорощення. Для проведення експериментальних досліджень була створена установка із двома магнетронними вузлами. Проведено комплекс досліджень стосовно визначення фазового складу покріттів, фізико-механічних, теплофізичних і трибологічних властивостей покріттів.

Таким чином ця робота присвячена дослідженню умов створення захисних покріттів систем  $cBN$ ,  $Ti-B-C$  і  $AlN-TiB_2-Cr(Si)B_2$  для сучасного високоефективного різального інструменту на основі надтвердих сплавів ВК6, ВК8 та ПНТМ на основі КНБ. Це дозволить підвищити стійкість інструменту та ефективність обробки шляхом удосконалення існуючої технології нанесення та створення нових підходів до використання захисного покріття.

Досліжується вплив захисних покріттів на експлуатаційні характеристики різального інструменту, виготовленого із твердих сплавів, зокрема ВК6, ВК8, ПНТМ на основі КНБ і т. п.

Встановлено, що у широкому діапазоні умов різання, зокрема зразків зі сталі ШХ15 (60–62 HRC) застосування термічно стабільного захисного покріття системи  $AlN-TiB_2-TiSi_2$  підвищує зносостійкість інструменту в 1,16–1,32 рази. Застосування покріття на основі  $BN_{am}$  з адгезійним шаром із титану забезпечує підвищення зносостійкості різального інструменту в 2–3 рази. Надтвердe покріття системи  $Ti-B-C$ , твердість якого може сягати 70 ГПа за результатами випробувань підвищує експлуатаційні характеристики різального інструменту, зокрема зі швидкорізальної сталі в 3 рази. Присутність хрому в покріттях системи  $AlN-TiB_2-CrB_2$  за рахунок зниження коефіцієнта тертя та високої твердості і пластичності підвищує експлуатаційні характеристики різального інструменту в 3 рази.

## 1. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

На сучасному етапі широко застосовуються методи фізичного осадження покріттів (ПВД) на різні вироби, зокрема на різальний інструмент. Методи фізичного осадження знаходять широке застосування завдяки високій надійності, універсальності, можливості

отримання покріттів практично будь-якого складу і структури із забезпеченням екологічної чистоти процесів при виробництві інструменту в порівнянні з методами і процесами хімічного осадження покріттів (CVD). В роботі застосовуються метод вакуумно-дугового осадження та метод магнетронного розпорошення.

Для нанесення покріттів на різальний інструмент на основі керамічних матеріалів застосовувався метод магнетронного розпорошення. На рис. 1 наведена схема експериментальної установки.

Робочий об'єм в експериментах становила вакуумна камера діаметром 750 мм (об'ємом ~96 л), виготовлена з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т. Установка оснащена двома магнетронними вузлами, розташованими під кутом ( $\alpha = 90^\circ$ ) один до одного.

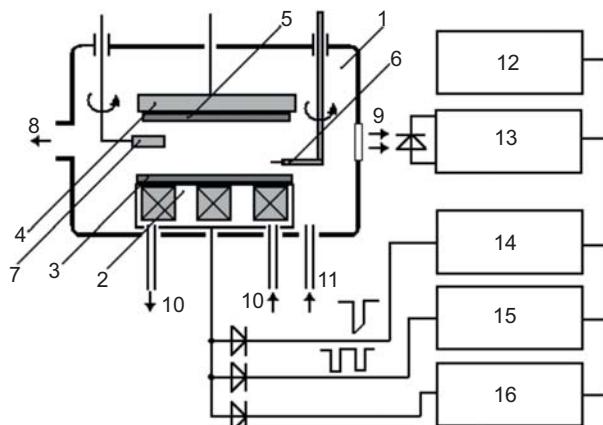


Рис. 1. Схема установки: 1 — вакуумна камера; 2 — планарний магнетрон; 3 — мішень, яка розпорошується; 4 — утримувач підлідинки; 5 — підлідника; 6 — зонд Ленгмюра; 7 — кварцовий вимірювач товщини та швидкості осадження; 8 — система відкачування; 9 — оглядове вікно; 10 — водяне охолодження; 11 — напуск реакційного газу; 12 — система керування та запису даних; 13 — фотометр; 14 — блок живлення постійним струмом; 15 — блок живлення імпульсний; 16 — блок ВЧ живлення

Діаметр мішней, що розпорошувалися на основі керамічних порошкових матеріалів cBN, Ti-B-C, AlN + TiB<sub>2</sub> + TiSi<sub>2</sub> і AlN + (Ti-Cr)B<sub>2</sub>, становив 70 мм, товщина — 4,0 мм. Зразки кріпилися на підлідинці, яка перебувала зверху на відстані 65 мм від поверхні катода-мішні.

Застосувалося джерело живлення, в якому реалізовано принцип живлення магнетронної системи біполярним імпульсним струмом складної форми. Робота джерела

живлення в імпульсному режимі дозволяє знизити частоту появи дуг, завдяки застосуванню уніполярних імпульсів, але не дозволяє повністю їм запобігти. Біполярні джерела живлення забезпечують подачу на магнетронну мішень, що розпорошується, імпульсу позитивної напруги, при цьому забезпечується робота магнетронної системи без дуг навіть на забрудненій мішні.

В експериментальних дослідженнях використовувалися такі параметри осадження. У разі джерела живлення постійним струмом напруга, що подається на мішень, яка розпорошується, становила 400 В; струм ~200 mA, а при застосуванні імпульсного джерела живлення напруга, яка подавалася на мішень, становила 570 В, а струм ~2,0 A. Час формування покріття становив 95 хвилин; потенціал зміщення, який подавався на підлідинку, становив ~200 В. Парціальний тиск  $P$  у вакуумній камері при нанесенні покріттів знаходився на рівні  $P = \sim 0,1$  Па. Перед нанесенням покріттів здійснювалося очищення зразків у тліючому розряді протягом 15 хвилин при парціальному тиску  $P = 0,08$  Па.

### 1.1. Покріття системи AlN-(Ti-Cr)B<sub>2</sub> та AlN-(Ti-Si)B<sub>2</sub>

На рис. 2 приведено зображення фрактограм зламу покріття на основі системи AlN-(Ti-Cr)B<sub>2</sub>, отриманого при імпульсному магнетронному розпорошенні ( $t = 95$  хвилин).

Диборид титану-хрому (Ti, Cr)B<sub>2</sub> характеризується високим рівнем механічних і триботехнічних властивостей, перевершуючи в цьому більшість тугоплавких сполук титану. Основним недоліком цього матеріалу є достатньо висока крихкість. Відомо, що невеликі добавки AlN і SiC в (Ti, Cr)B<sub>2</sub> і TiB<sub>2</sub> підвищують щільність, механічні і триботехнічні властивості матеріалу. Однак для ефективного використання матеріалів даного класу при нанесенні покріттів [2] необхідно вводити до їх складу металеву зв'язку, яка повинна добре змочувати тугоплавку сполуку (крайовий кут  $\theta \rightarrow 0^\circ$ ), не взаємодіяти з нею і не утворювати нових сполук. Тому для вибору металевої зв'язки треба знати її адгезійні характеристики до тугоплавкої сполуки, закономірності змочування і механізми міжфазної взаємодії.

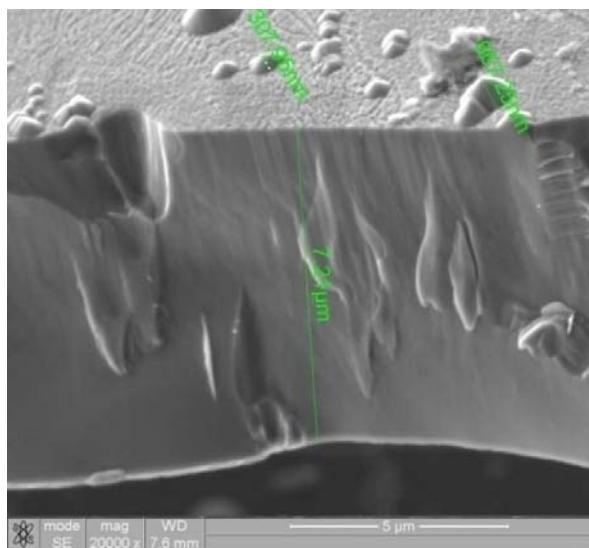


Рис. 2. Зображення фрактограми зламу покриття на основі системи  $\text{AlN}-(\text{Ti}-\text{Cr})\text{B}_2$ , отриманого при імпульсному магнетронному розпорощенні ( $t = 95$  хвилин)

На підкладинці з T15K6 плівки  $\text{AlN} + (\text{Ti}-\text{Cr})\text{B}_2$  показали високі значення нанотвердості  $H_v = 47$  ГПа і модуля пружності  $E = 470$  ГПа.

Для плівок діборидів перехідних металів ( $\text{TiB}_2$  і  $\text{CrB}_2$ ) відзначається [3] формування плівкових покриттів з текстурою зростання (00.1) і значеннями нанотвердості відповідно 48,5 ГПа і 49 ГПа. Але головним їх недоліком є високі стискаючі макронапруження, що досягають величини 8–10 ГПа. Це призводить до руйнування даних наноструктур, тому в роботі [3] авторами було доведено, що при температурі підкладинки  $\sim 550$  °С для покриттів, які формуються при зазначених умовах, спостерігається досить низькі значення стискаючих макронапружень, що наблизались до 0.

Значення твердості сформованих плівок не відрізняються від раніше отриманих результатів –  $H_v = 44$  ГПа. Звертає на себе увагу той факт, що висока нанотвердість плівок поєднується з відносно невисоким модулем пружності. Низький модуль пружності характерний для тонких плівок, отриманих магнетронним розпорощенням, і які мають нанокристалічну структуру. Він зумовлений високою часткою меж зерен і потрійних стиків в об’ємі плівки. Для масивних полікристалічних зразків боридів модуль пружності набагато вищий. Analogічне підвищення твердості і при цьому зниження

модуля пружності автори раніше відзначали для наноструктурних плівок дібориду титану [3].

Таким чином, експериментально доведено, що композиційна керамічна мішень  $\text{AlN}-(\text{Ti}-\text{Cr})\text{B}_2$  забезпечує отримання на полікристалічному надтвердому матеріалі на основі  $c\text{BN}$  зносостійкого вакуумно-дугового покриття, коли проявляються елементи самоадаптації в умовах точіння загартованої сталі ШХ15. В процесі вакуумно-дугової ерозії цієї керамічної мішенні на поверхні  $c\text{BN}$  формується покриття з переважною участю рідкої фази у вигляді кулеподібних частинок розміром  $<1$  мкм.

Встановлено кінетику окислення покриття в процесі його формування та в процесі різання інструментом з покриттям. В обох випадках окислений шар товщиною  $>100$  нм, що прилягає до основи, характеризується слабким змінюванням вмісту елементів за глибиною шару і меншим ступенем окислення в порівнянні із зовнішнім нанорозмірним шаром. Спостерігається спільність у кінетиці окислення поверхні в різних умовах: у процесах формування покриттів, тертя на контактних ділянках інструменту, абразивного і фреттинг-зношування, електрохімічного окислення і високотемпературного окислення при різкому нагріванні.

На основі пошарового елементного аналізу поверхневого шару вихідного покриття і після впливу на нього в зоні різання при точінні оцінений фазовий склад окислених шарів. В останньому випадку нанорозмірний зовнішній шар покриття являє собою склоподібну фазу у вигляді твердих розчинів оксидів систем  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ , що відіграють роль твердого змащення.

Середнє значення твердості отриманого покриття нижче твердості основи і становить  $2218 \text{ HV}_{0.005}$ . При обробці точінням на повітрі загартованої сталі інструмент з ПНТМ на основі  $c\text{BN}$  з іонно-плазмовим покриттям  $\text{AlN}-(\text{Ti}-\text{Cr})\text{B}_2$  зі зростанням швидкості обробки від 110 до 178 м/хв характеризується меншою інтенсивністю наростання швидкості зношування (з 0,83 до 0,75) у порівнянні з інструментом без покриття, що імовірно пов’язано зі зміною фазового складу трибологічної плівки в процесі різання.

Відомо [4–6], що в іонно-плазмових процесах шляхом змінювання енергії осаджених частинок, які приймають участь у формуванні плівок, можливо управляти структурою і субструктурою матеріалів. Шляхом додавання одного або декількох елементів до основного матеріалу перешкоджають росту зерен основної фази покриття, формуючи, тим самим покриття з нанокристалічним або аморфноподібним структурними станами. Для формування нанокристалічних плівок і покриттів необхідно навчитися керувати розміром і кристалографічною орієнтацією зерен у зростаючій плівці. Цього можна досягти наступним шляхом [7]: змінюванням енергії осаджених частинок зростаючого конденсату; впровадженням додаткових елементів в основний матеріал, що обмежують зростання розмірів зерен; осадженням багатошарових плівок з шарами нанометрової товщини; формуванням нанокомпозитних покриттів.

Досліджено структуру, фазовий стан, морфологію поверхні та фізико-механічні характеристики покриттів системи AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>. Покриття формувалися на поліровані зразки у вигляді циліндрів діаметром 20 мм і висотою 3 мм із нержавіючої сталі 12X18H10T. За матеріал, що випаровувався, використовувалися розроблені в ІПМ НАНУ високо-температурні композиційні системи AlN-TiB<sub>2</sub> з добавкою TiSi<sub>2</sub>(ТВСАН). Методом магнетронного розпорошення мішенні формувалися досліджені в роботі покриття. В якості робочого газу застосовувався аргон.

Товщина покриттів, стан меж між основою і покриттям визначалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа Quanta 600D за фрактограмами зламу з прискорюючою напругою 20 кВ. Крім того, за допомогою растроїв електронної мікроскопії вивчалася морфологія поверхні зразків.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводилися з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 в Cu-K<sub>α</sub> випромінюванні.

Дослідження механічних характеристик шарів покриття проведено методом наноіндентування на приладі наноіндентор G200 (MES System, США) з використанням

тригранної пірамідки Берковича з радіусом заокруглення при вершині близько 20 нм.

Вивчення рельєфу поверхні зразків з покриттями проводилося скануючим електронним мікроскопом Quanta 600 D. На рис. 3а та рис. 3б представлені електронно-мікроскопічні зображення топографії поверхні AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, а також елементний склад покриттів.

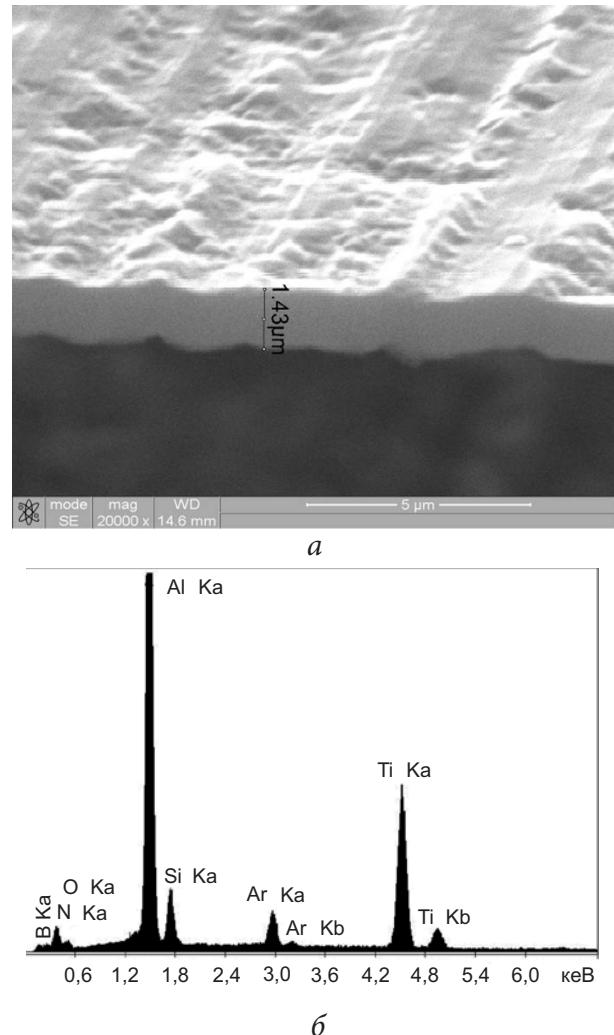


Рис. 3. Топографія поверхні покриття системи AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>: а) фрактограма зламу; РЭМ б) енергодисперсійний спектр

У роботах, присвячених дослідженню результатів енергетичного впливу на поверхню конденсованих середовищ [8, 9], показано виникнення дефектно-деформаційної нестійкості. Це обумовлює реалізацію критичних умов для прояву синергетичного ефекту, що призводить до розвитку поверхневих структур рельєфу.

У нашому випадку вплив енергії частинок, що входять в багатокомпонентне покриття,

на еволюцію формування рельєфу поверхні характеризується процесами змінювання фазового складу приповерхневих шарів, рекристалізації, появою ділянок зі зниженим рівнем напружень, що призводить до модифікації рельєфу у вигляді системи наноструктурованих виступів.

На рис. 4 зображене фрагмент дифрактограми покриття, яка не має гострих дифракційних максимумів від упорядкованої кристалічної фази, а має «галоподібний» рефлекс.

Галоподібна результируча крива (на рис. 4 стрілками вказані положення 1-го і 2-го максимуму близького впорядкування) свідчить про сильну розупорядкованість блоків-кристалітів зразка, що відповідає розмірам упорядкованих областей близько 2 нм [10] з певною за положенням першого максимуму кореляційною довжиною 0,259 нм упорядкування.

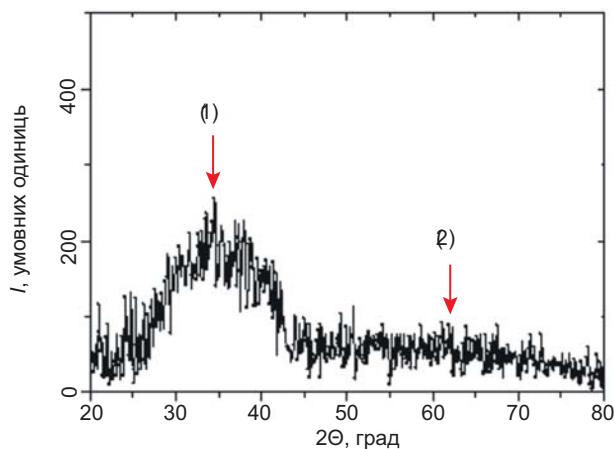


Рис. 4. Фрагмент дифрактограми покриття системи  $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$

Вимірювання нанотвердості, проведені за допомогою тригранної пірамідки Берковича, дозволили встановити, що нанотвердість склала  $H = 15,3$  ГПа (рис. 5a), модуль пружності  $E = 206$  ГПа (рис. 5b).

Значення індексу в'язкопластичності для отриманої нами системи склало  $H/E = 0,07$ , наближаючись тим самим до аморфного стану матеріалу.

Таким чином, за результатами досліджень встановлено, що в разі іонно-плазмового покриття (магнетронна схема), яке формується розпорошенням мішені складу  $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$ , формується аморфноподібний структурний стан. Висока дисперсність

обумовлена вмістом бору — сильного аморфізуючого елемента. Отримані значення індексу в'язкопластичності 0,07 при твердості  $H = 15,3$  ГПа забезпечують високі демплюючі властивості такого покриття, а подібна до аморфної структура робить перспективним використання таких покриттів як дифузійних бар'єрів як у вигляді самостійних елементів, так і в якості контактного шару в багатошарових зносостійких покриттях.

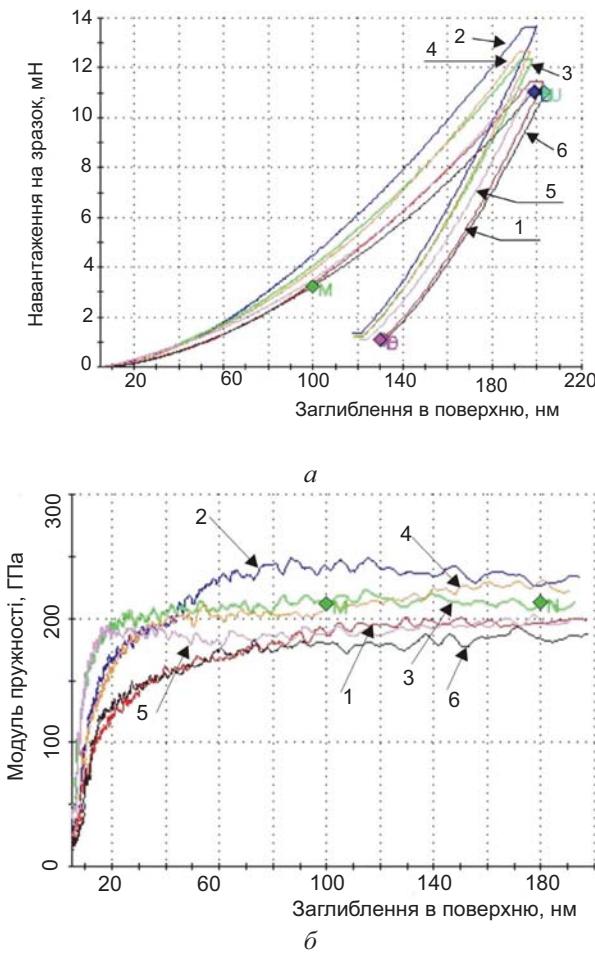


Рис. 5. Криві «навантаження-заглиблення» за глибиною при наноіндентуванні зразка покриття системи  $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$ : а) вимірювання твердості; б) вимірювання модуля пружності

## 1.2. Формування покриттів на основі $c\text{BN}$ методом магнетронного розпорошення

### 1.2.1. Деякі історичні аспекти, що стосуються відкриття, синтезу і досліджень кристалічної будови нітриду бору

Бінарну сполуку бору і азоту – нітрид бору, хімічна формула  $\text{BN}$ , згідно з багатьма посиланнями в наукових публікаціях було вперше

синтезовано ще в 1842 році [11] шляхом взаємодії в розплавленому стані борної кислоти  $H_3BO_3$  та ціаніду калію  $KCN$ . Пізніше, вже в XX столітті, дифрактометричними дослідженнями було встановлено, що синтезований таким чином BN має кристалічну гратку гексагонального типу (гексагональний нітрид бору — hBN, рис. 6), подібну до кристалічної гратки гексагонального графіту.

В гратці графіту атомні шари утворені зв'язаними між собою міцними ковалентними зв'язками атомами вуглецю

( $sp^2$ -гібридизація), які розташовані у вузлах шестикутних комірок, а окремі шари утримуються між собою відносно слабкими силами Ван-дер-Ваальса. В гратці hBN окремі шари утворюються почергово розташованими у вузлах шестикутних комірок атомами B та N, між якими існує ковалентний зв'язок, а окремі шари, як і у графіті, утримуються між собою силами Ван-дер-Ваальса. За подібність кристалічної будови та багатьох інших фізико-хімічних властивостей графіту та hBN за останнім закріпилася назва «білий графіт». Основні характеристики кристалічних граток hBN та гексагонального графіту наведені в табл. 1 [12].

Після виявлення значної схожості в будові hBN та гексагонального графіту логічним було подальше припущення вчених про можливість існування також і BN з граткою кубічного типу (кубічний нітрид бору — cBN), в якій подібно алмазу реалізувалась би вже  $sp^3$ -гібридизація, яка забезпечує надзвичайну механічну міцність алмазу. Після вдалого синтезу в 1953 році перших штучних алмазів шляхом одночасного стискання і нагрівання до високих температур вуглецевого матеріалу цей метод (стискання + нагрівання) почали активно застосовувати і в дослідженнях синтезу cBN. Вперше cBN вдалося штучно синтезувати у 1957 році [13]. Автори встановили, що мінімальні температура і тиск, при яких відбувався переход  $hBN \rightarrow cBN$  становили, відповідно,  $1350\text{ }^\circ C$  і 62000 атм. При цьому була також встановлена можливість зворотного переходу  $cBN \rightarrow hBN$ , який відбувався при температурі  $2500\text{ }^\circ C$  і тиску 50000 атм. Такі переходи, які були надійно підтвердженні дифрактометричними дослідженнями, свідчили, що BN, як і вуглецю, в кристалічному стані властиве явище поліморфізму. Елементарна комірка cBN гранецентрованого типу наведена на рис. 7.

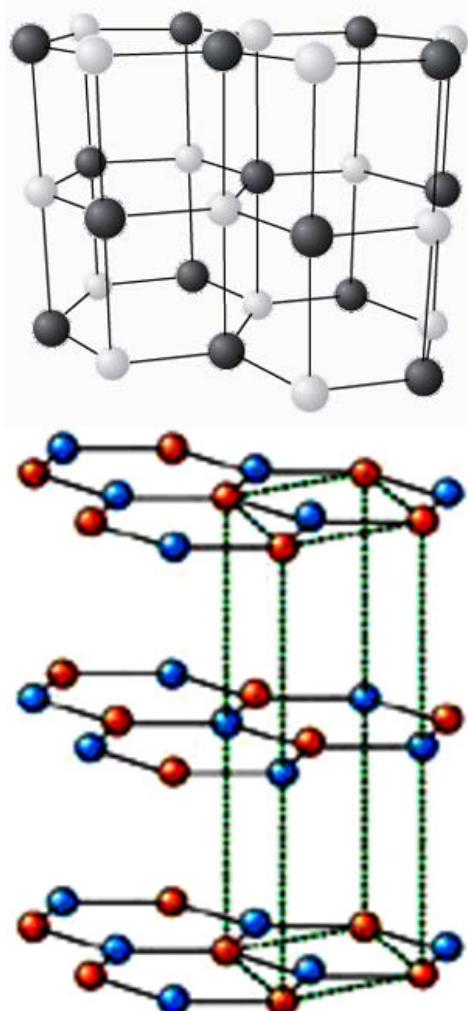
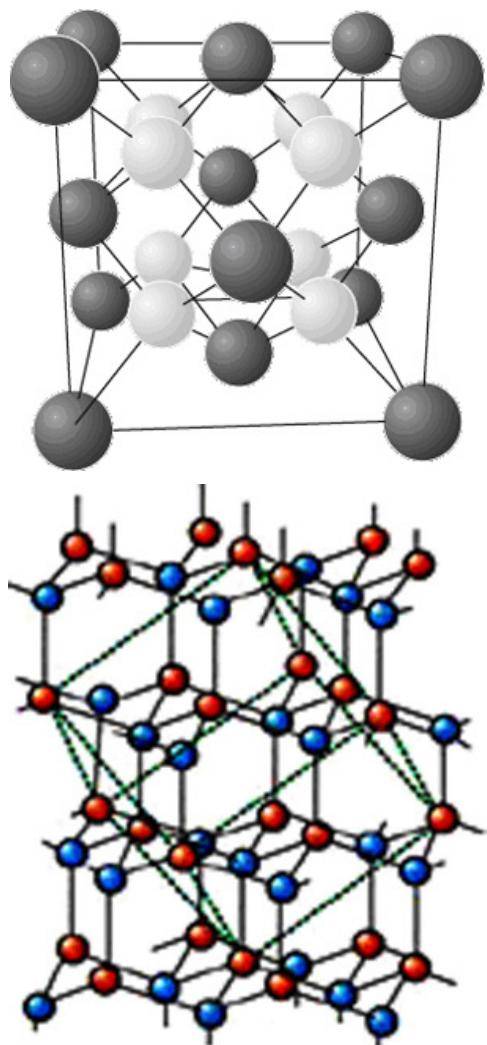


Рис. 6. Кристалічна гратка hBN

#### Кристалографічна інформація стосовно hBN та графіту

Матеріал	Кристалічна структура	Довжина зв'язку	Параметри гратки	Міжшарова відстань
hBN	гексагональна	0,144 нм	a: 0,250 нм c: 0,666 нм	0,333 нм
графіт	гексагональна	0,142 нм	a: 0,246 нм c: 0,670 нм	0,335 нм

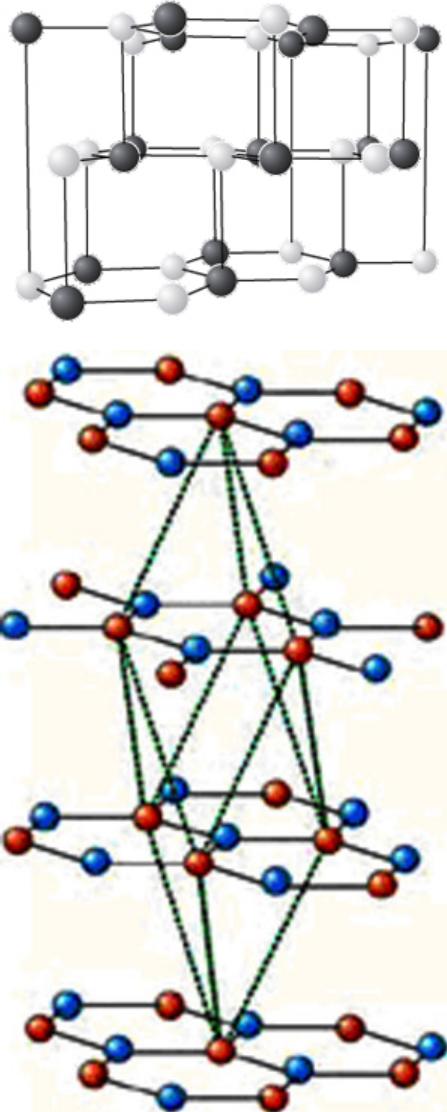
Таблиця 1

Рис. 7. Елементарна комірка кристалічної гратки  $c\text{BN}$ 

В роботі [13] було також визначено параметр кристалічної гратки  $c\text{BN}$ , який при  $25^\circ\text{C}$  становив  $3,615 \pm 0,001 \text{\AA}$ .

В процесі подальших досліджень встановлено, що поліморфізм BN, як і вуглецю, не вичерпується лише двома поліморфними формами (політипами). Наразі, окрім згаданих політипів  $\text{hBN}$  ( $\text{sp}^2$ -гібридизація) та  $c\text{BN}$  ( $\text{sp}^3$ -гібридизація), відкрито також BN з граткою ромбоедричного типу —  $\text{rBN}$  ( $\text{sp}^2$ -гібридизація), який має гратку, подібну ромбоедричному графіту, рис. 8, а також BN з граткою вюрцитоподібного типу —  $\text{wBN}$  ( $\text{sp}^3$ -гібридизація), який має гратку, подібну лонсдейліту, рис. 9.

Відомий також аморфний BN —  $\text{aBN}$ , а також так званий турбостратний BN —  $\text{tBN}$ , характерною особливістю будови якого є повна одномірна розупорядкованість базисних шарів (001) [14]. Турбостратний BN має низьку кристалічну впорядкованість, яка

Рис. 8. Кристалічна гратка  $\text{rBN}$ 

характеризується відсутністю дальнього порядку в розташуванні атомів. Його будову (рис. 10) можна представити в вигляді частинок, які утворені розорієнтованими між собою обривками атомних шарів BN з  $\text{sp}^2$ -гібридизованими зв'язками, з яких складаються  $\text{cBN}$  та  $\text{rBN}$  [15].

У багатьох випадках дослідники також спостерігали фазові переходи в BN різних політипів під час дії на них швидкого стискання до високого тиску в різних умовах, наприклад, при детонації вибухових речовин. При цьому можуть утворюватися різні за властивостями локальні нанорозмірні фази, які отримали назву explosive (вибух) BN —  $\text{eBN}$  [16, 17]. Ведеться дискусія стосовно будови та механізму утворення фаз  $\text{eBN}$  в кожному окремому випадку. Матеріали, що містять

в собі локальні фази eBN, на нашу думку можна вважати нанокомпозитними матеріалами, які представляють собою матрицю з розподіленими в ній кластерами вже відомих описаних вище політипів BN.

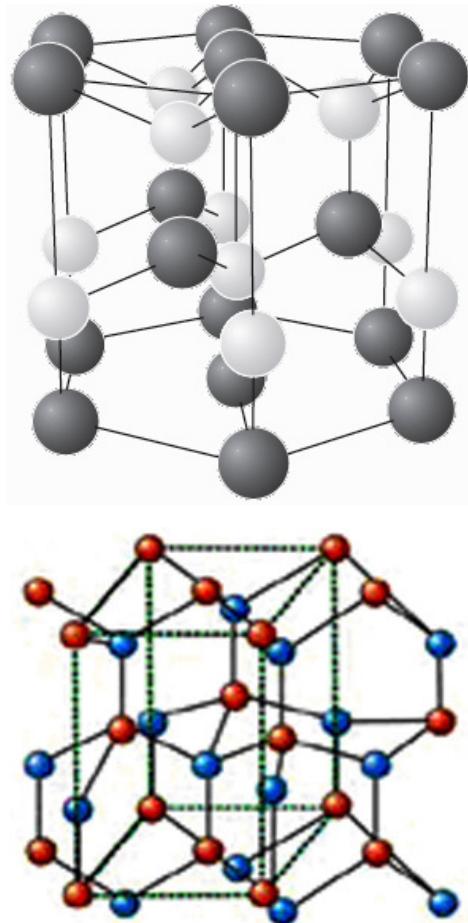


Рис. 9. Кристалічна решітка wBN

У 2016 та 2017 роках з'явилися публікації [18–20], в яких автори повідомляли про синтез нібито нової модифікації BN, яку вони назвали Q-фазою BN (QBN). Цю мікро- або нанорозмірну фазу автори спостерігали на поверхні сапфірової підкладинки при прямому переході hBN в cBN, який відбувався при звичайному тиску в нанесених на цю підкладинку тонких плівках h-BN. У процесі дуже швидкого охолодження мікроділянок плівки після їх нагрівання до плавління шляхом опромінення цих мікроділянок короткими лазерними імпульсами мало місце суперпереохолодження. В цих процесах у плівці відбувався переход  $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$  і за думкою авторів проміжною фазою при цьому була термодинамічно нестабільна аморфна фаза BN, яку вони назвали новою Q-фазою

BN. На нашу думку існує мало підстав щоб називати цю проміжну нестабільну фазу, яка характеризується вже відомою аморфною структурою BN, новою фазою BN. Публікацій інших авторів стосовно існування в нітриді бору нової фази (Q-BN) нами на цей час не виявлено.

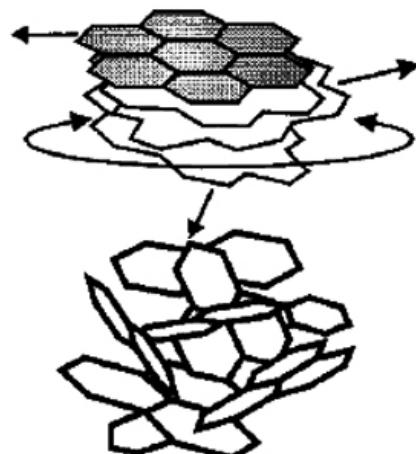


Рис. 10. Будова частинок t-BN

Після першого штучного синтезу BN велиється пошуки цієї сполуки в природних мінералах, тобто природного походження, подібно натуляральному алмазам. Але ці пошуки більше ніж півтора століття були безрезультатними. Тому в відповідних підручниках, монографіях і статтях стосовно BN відзначалося, що такої сполуки природного походження не існує і BN може бути лише штучно синтезованим. Але природа нашої планети в черговий раз довела свої невичерпні можливості. У горах Тібету в 2009 році геологами було знайдено мінерал, при дослідженні якого в ньому було виявлено включення cBN. Цей мінерал отримав назву «кінсонгіт» (Qinsongite) на честь китайського геолога Кінсонг Фанга (1939–2010), який знайшов перший алмаз у Тібетських горах у кінці 1970-х років, а також відкрив чотири нових мінерали. За версією першовідкривачів цей мінерал утворився на великих глибинах у надрах Землі, де існують високі температури і тиск, а потім був виштовханий на поверхню планети в результаті глобальних тектонічних процесів [21, 22].

Міжнародна мінералогічна асоціація (International Mineralogical Association, IMA) у 2013 році офіційно зареєструвала новий мінерал, що містить cBN, під реєстраційним номером «IMA No. 2013-030 Qingsongite»

[23]. В опису цього мінералу вказано, що він має структуру сфалеритного типу  $\text{F4}-\text{Zm}$  з параметром елементарної гратки 3,61 Å. Ale вже після цієї важливої для всіх матеріалознавців, що займаються нітридом бору, події, в деяких публікаціях [24, 25] продовжують з'являтися помилкові твердження про те, що нітриду бору натурального природного походження не існує, хоча тепер це вже не відповідає дійсності.

### 1.2.2. Особливості формування покріттів на основі $c\text{BN}$

На початковому етапі досліджень розпорошувався мідний катод зі вставкою нітриду бору. З метою не допущення розпорошення міді периферія катода закривалася фторопластовим екраном. Порошок  $c\text{BN}$  розташовувався так, щоб закрити всю металеву поверхню катода. Покріття наносилося на пластину  $20 \times 20$  мм, товщиною 3 мм з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Катод розташовувався на відстані 50 мм від пластиини, на яку наносилося покріття. Процес нанесення покріття проводили при тиску  $10^{-2}$  мм рт. ст. Присутність кілець Ньютона на поверхні зразка опосередковано вказує на формування покріття (див. рис. 11a, рис. 11б).

Сформована серія зразків з покріттями характеризується товщиною 50 нм. Були виявлені електроізоляючі властивості сформованих покріттів. Електропровідність конденсатів контролювалася кілоомметром під напругою. Покріття характеризується високою адгезією до підкладинки і важко стирається шліфувальним кругом з пастою з оксиду хрому. На початковому етапі формування покріття спостерігається розряд з зеленуватим світінням, що свідчить про присутність атомів бору. Зеленувате світіння зникає приблизно через 5 хвилин розпорошення.

Друга серія зразків формувалася при дещо вищому тиску  $4-5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. На пластину з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т формувалися покріття на основі  $c\text{BN}$  протягом 3 годин. Товщина покріття складає приблизно 2,5 мкм і воно є ізолятором. Розряд світиться рожевим кольором. Це свідчить про те, що атоми аргону знаходилися в збудженному стані. У прикатодному просторі також спостерігається рожевий колір світіння. В

процесі розпорошення могли виникати розряди на мідь катода, що пояснюється появою значних тріщин в шарі запеченого порошку, який розпорошується (в разі малої товщини шару порошку). При виникненні розрядів на мідь процес формування покріття зупиняється. При збільшенні товщини шару порошку, що розпорошується, явище розрядів на мідь не спостерігалося.

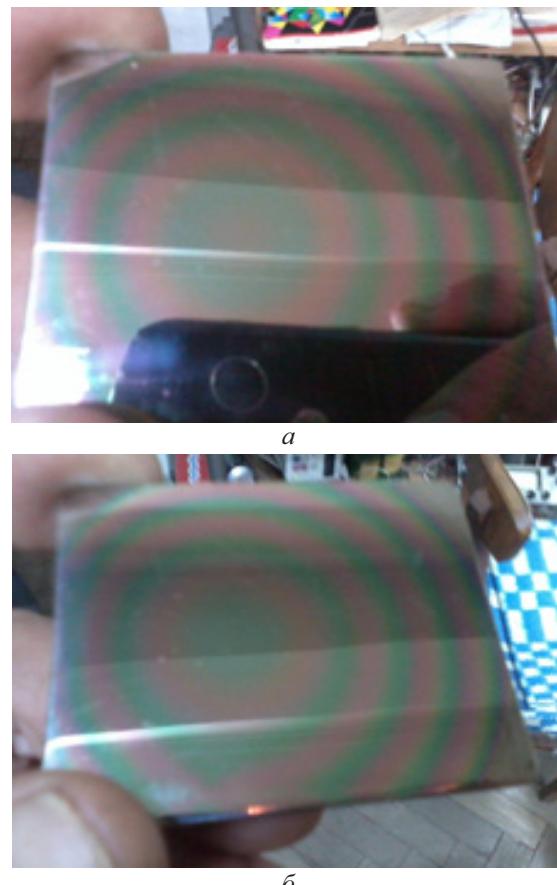


Рис. 11. Кільце Ньютона, які спостерігаються при формуванні покріття на основі  $c\text{BN}$  на сталевій основі 12Х18Н10Т: а) покріття формувалося протягом 60 хвилин; б) покріття формувалося протягом 90 хвилин

Підвищення потужності генератора магнетрона до 700 Вт і зниження тиску аргону призводить до появи блакитного світіння розряду, що свідчить про іонізацію аргону. Третя серія покріттів формувалася на прямокутні пластини  $20 \times 20$  мм, товщиною 3 мм з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Зразок розташований на відстані 40 мм від катода. Потужність генератора становила 700 Вт. Магнетрон розганявся при тиску  $10^{-2}$  мм рт. ст., потім тиск знижувався до  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Колір світіння розряду — блакитний. Покріття

формувалися протягом 100 хвилин. На завершальному етапі формування покриття тиск знижувався. Зразок покриття на основі сВН зображенено на рис. 12.



Рис. 12. Фотознімок зразка третьої серії з покриттям на основі сВН

Четверта серія зразків формувалася при відстані від катода до зразка — 70 мм. Здійснювалося ВЧ очищення поверхні зразка протягом 20 хвилин. Після очищення зразок заземлювався на корпус. Покриття на основі сВН формувалося 100 хвилин при потужності генератора 700 Вт і тиску аргону  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Отримане покриття прозоре, товщиною 2–3 мкм. На рис. 13 наведено фотознімок оснащення магнетронного пристрію.

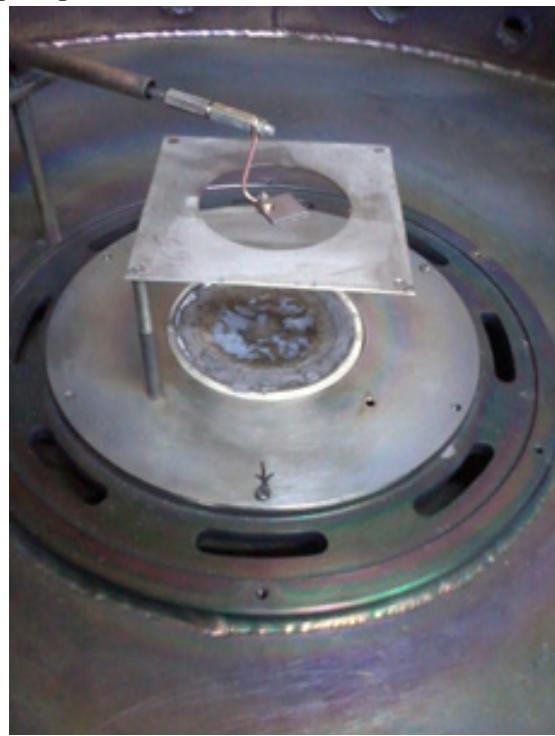


Рис. 13. Фотознімок оснащення магнетронного пристрію

Окрема серія покриттів на основі сВН формувалися магнетронним методом шляхом розпорошення катода, виготовленого гарячим пресуванням порошку сВН. Розміри катода становили в діаметрі 70 мм, товщиною 4,0 мм. Покриття формувалися на мідну пластину. На рис. 14 наведено електронні мікроскопічні зображення аморфного покриття на основі сВН. Зображені покриття відділилися від основи через низьку адгезійну міцність та високі внутрішні напруження, що виникають у покритті в процесі формування.

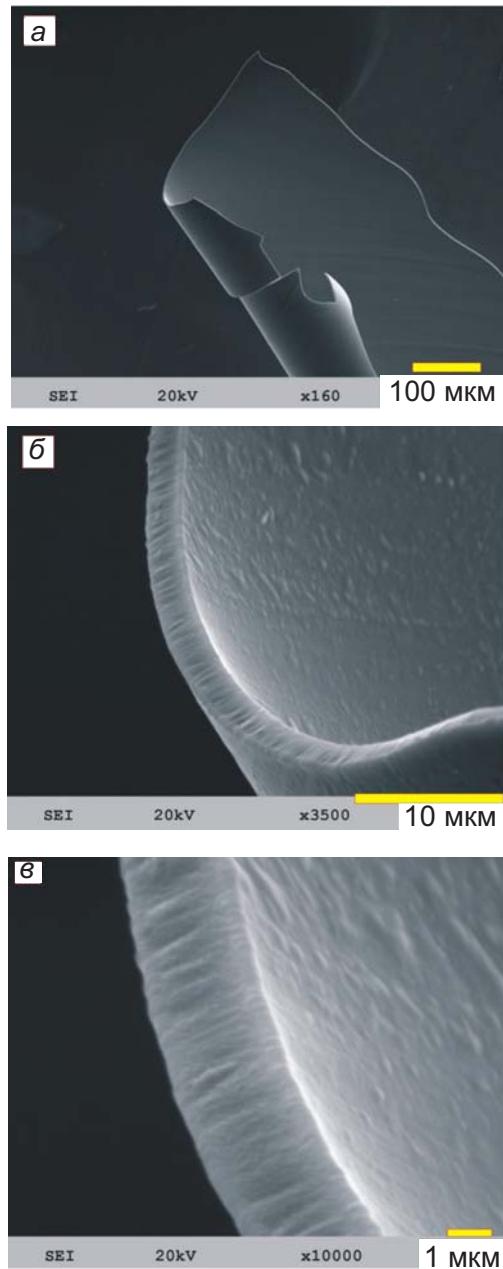


Рис. 14. Електронні мікроскопічні зображення покриттів на основі сВН, отримані при різному збільшенні

Товщина отриманих покріттів становить близько 4 мкм. Спостерігається стовбчаста кристалічна структура.

Інша серія покріття формувалася на підкладинку із кварцового скла. Ці зразки виготовлялися як свідки для подальших оптичних і електрофізичних досліджень, які планується виконати в подальшому, оскільки плівки  $c\text{BN}$  знаходять також широке використання і в електроніці. Але такі дослідження не були метою цієї роботи. На рис. 15 наведено фото зразка зазначененої серії. У даному випадку спостерігається досить висока адгезійна міцність.

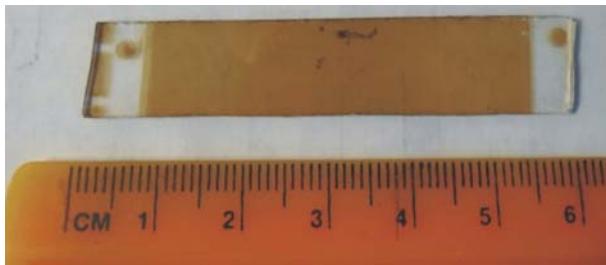


Рис. 15. Фото зразка з покріттям на основі  $c\text{BN}$ , нанесеного на підкладинку із кварцового скла

Рентгеноструктурні дослідження захисного покріття засвідчили, що дифрактограма покріття  $\text{BN}_{am}$  характеризується відсутністю гострих дифракційних максимумів, що свідчить про низьку структурну впорядкованість покріття. Покріття  $\text{BN}_{am}$  характеризується аморфною структурою із широким «гало» з центром поблизу кута дифракції  $2\theta = 43^\circ$  (див. рис. 16).

В отриманих зразках з переходною між кристалічною та аморфною структурами для визначення ділянки упорядкування можливо застосувати відоме співвідношення

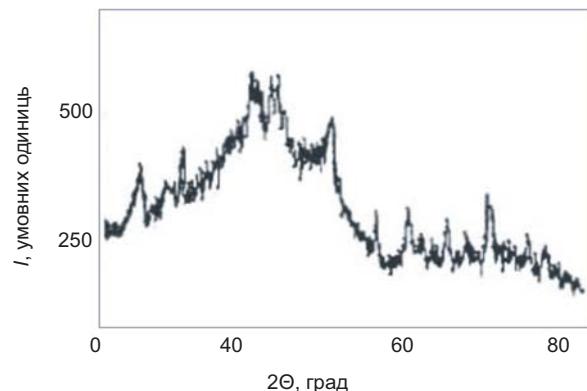


Рис. 16. Фрагмент дифрактограми покріття на основі  $\text{BN}_{am}$

$$R_m \approx 10/\Delta x,$$

де  $\Delta x$  — ширина першої ширококутової «галоподібної кривої» в координатах інтенсивності — вектор розсіювання.

Розрахунок за наведеним співвідношенням для зразка з покріттям на основі  $\text{BN}_{am}$  вказує на те, що розмір ділянки упорядкування приблизно дорівнює  $R_m = 1$  нм. Дослідження фізико-механічних характеристик методом алмазного індентування дає такі результати: матеріал покріття характеризується відносно низьким модулем Юнга (200–220 ГПа) та твердістю в 16 ГПа.

Такі властивості забезпечують покріттю зниження крихкості та підвищенну пластичність, а в процесі роботи дають можливість знизити абразивне стирання робочих поверхонь різального інструменту за рахунок пружної деформації покріття при взаємодії з абразивними частинками зі складу матеріалу, який обробляється. Коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  та теплоємності покріття становлять 70 Вт/(м·К) і 800 Дж/(кг·К) відповідно.

Трибологічні дослідження довели, що захисне покріття на основі  $\text{BN}_{am}$  має низький коефіцієнт тертя (за умов швидкості контроліла  $v = 90$  м/хв  $\mu = 0,3$ ) у порівнянні з інструментальною основою ( $\mu = 0,45$ ), що пов'язано з особливостями його фізико-механічних властивостей. Завдяки наведеній вище сукупності властивостей покріття відіграє роль твердого мастила у процесі різання.

## 2. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$

$\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$  покріття, отримані плазмохімічним методом осадження з газової фази, представлені в [26]. Властивості покріттів, отриманих методом магнетронного розпорошення з  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}$  і  $\text{C}$  катодів-мішеней, були досліджені в [6]. Композитні  $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$  покріття були отримані магнетронним розпорошенням двох катодів  $\text{TiB}_2$  і  $\text{C}$  [27, 28], а також з одного багатокомпонентного катода  $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$  [28–30].

У цій роботі досліджені трибологічні властивості покріттів на основі системи  $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$ , розпорошених імпульсним вакуумнодуговим і магнетронним методами з одного

багатокомпонентного катода, отриманого гарячим пресуванням порошків Ti, графіту і аморфного B.

Умови процесу імпульсного вакуумно-дугового осадження були такими. Застосовувався ємнісний накопичувач з загальною ємністю 4000 мкФ і напругою 300 В. Частота імпульсів розряду становила 5 Гц, а тривалість імпульсу 2 мс. Максимальний струм розряду 800 А. Вакуумна камера була відкачана до тиску, що не перевищує  $1 \times 10^{-3}$  Па. Перед нанесенням покриття підкладинка очищалася іонами аргону з енергією 1,5 кеВ. Відстань між катодом і підкладинкою становила близько 200 мм.

Осадження покріттів ВЧ магнетронним розпорошенням здійснювалося в атмосфері аргону. Тиск аргону в камері становив  $7 \times 10^{-1}$  Па. Відстань від мішені до підкладинки становила 50 мм. Мішень для магнетронного розпорошення виготовлена з того ж матеріалу, що і для вакуумно-дугового методу.

Методом рентгенівської дифрактометрії визначено, що катод складається з різних карбідів і боридів титану. Покриття наносилися на поверхню пластин із швидкорізальної сталі.

Трибологічні дослідження проводилися в умовах нерухомого контртіла обертового зразка з покриттям. Як контртіло використовувалися синтетичні кулі з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і сталі Ac100Cr6 діаметром 6 мм. Навантаження на контртіло становило 0,25 Н, а лінійна швидкість обертання зразка 15 см/с.

Методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 17) визначено, що матеріал катода складається з двох фаз TiB (Pnma; ICDD (PDF2008) DB card number 01-073-2148) і TiC (Fm-3m; ICDD (PDF2008) DB card number 03-065-8805).

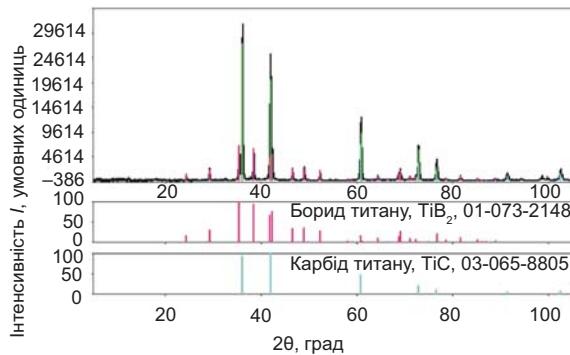


Рис. 17. Дифракційна картина матеріалу катода

Коефіцієнти тертя для обох (вакуумно-дугове і магнетронне осадження) покріттів суттєво не відрізнялися. Криві тертя для кульки з синтетичного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і покриття Ti-B-C представлени на рис. 18а і рис. 18б. Analogічна ситуація для кривих тертя в парі з кулькою із сталі Ac100Cr6.

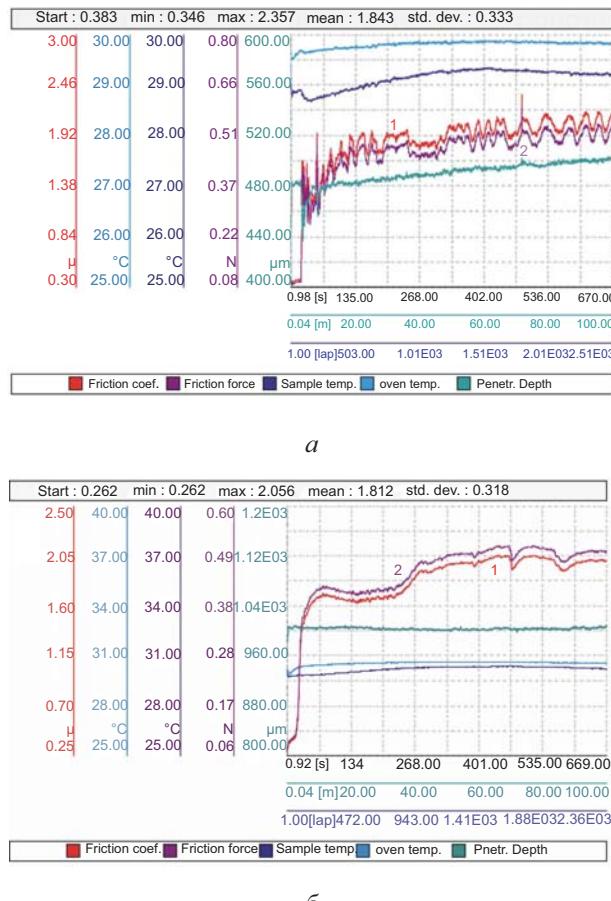


Рис. 18. Криві коефіцієнта тертя і сили тертя (червона 1 і фіолетова 2 лінії) для Ti-B-C покріттів, що наносяться методом імпульсного вакуумно-дугового (а) і ВЧ магнетронного розпорошення (б) з контртілом із  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Вимірювання швидкості зношування покриття і контртіла довели, що зносостійкість покриття, отриманого методом магнетронного розпорошення, на порядок вища, ніж у покриття, отриманого вакуумно-дуговим осадженням. Результати вимірювання швидкості стирання представлені в табл. 2.

Видно, що ширина і глибина канавок після трибологічних випробувань для покриття,

Таблиця 2

## Швидкість зношування покріттів системи Ti-B-C і контртіла

Зразок	Матеріал контртіла	Швидкість зношування зразка, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$	Швидкість зношування контртіла, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
Магнетронне розпорошення	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$6.228 \cdot 10^{-5}$	$5.16 \cdot 10^{-6}$
	Ac100Cr6	$4.879 \cdot 10^{-5}$	$4.169 \cdot 10^{-5}$
Вакуумно-дугове осадження	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2.932 \cdot 10^{-4}$	$1.683 \cdot 10^{-5}$
	Ac100Cr6	$2.058 \cdot 10^{-4}$	$1.816 \cdot 10^{-4}$

отриманого методом магнетронного розпорошення в 2–3 рази менше.

На рис. 23а, рис. 23б і рис. 24а, рис. 24б приводяться мікрофотографії доріжок тертя, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Аналізуючи структуру доріжок, можна відзначити, що руйнування покріття обумовлене стиранням. Відшарування покріттів не спостерігалося. Цей експериментальний факт вказує на досить високу адгезійну міцність покріття та підкладинки.

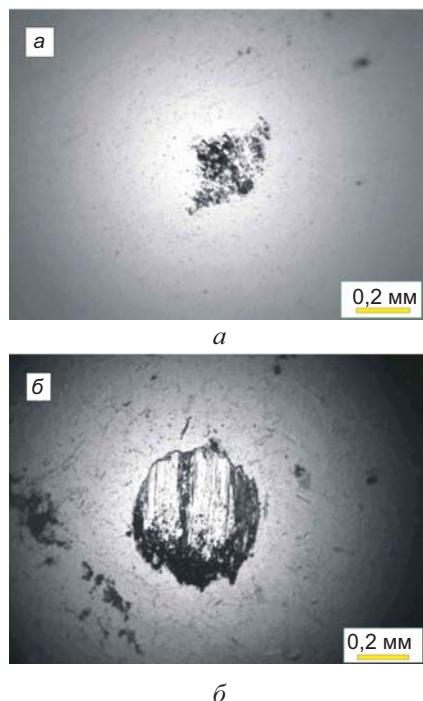


Рис. 19. Зображення плями зношування  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) і сталі Ac100Cr6 (б) контртіла після трибологічних досліджень покріттів Ti-B-C, отриманих методом магнетронного розпорошення

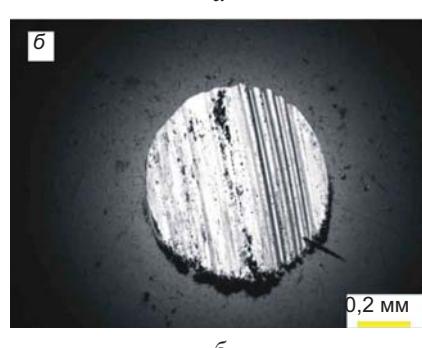


Рис. 20. Зображення плями зношування  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) і сталі Ac100Cr6 (б) контртіла після трибологічних досліджень покріттів Ti-B-C, отриманих методом вакуумно-дугового осадження

Таким чином в разі реактивного розпорошення нітридних покріттів із використанням металевого катода в атмосфері азоту вакуумно-дугове нанесення дає кращі результати через те, що в даному випадку властивості плівки залежать від стехіометрії азоту. Це відбувається тому, що ступінь іонізації і енергія іонів у плазмі дуги вищі. Але в деяких випадках магнетронний метод не поступається за якістю покріття вакуумно-дуговому і дає кращі результати.

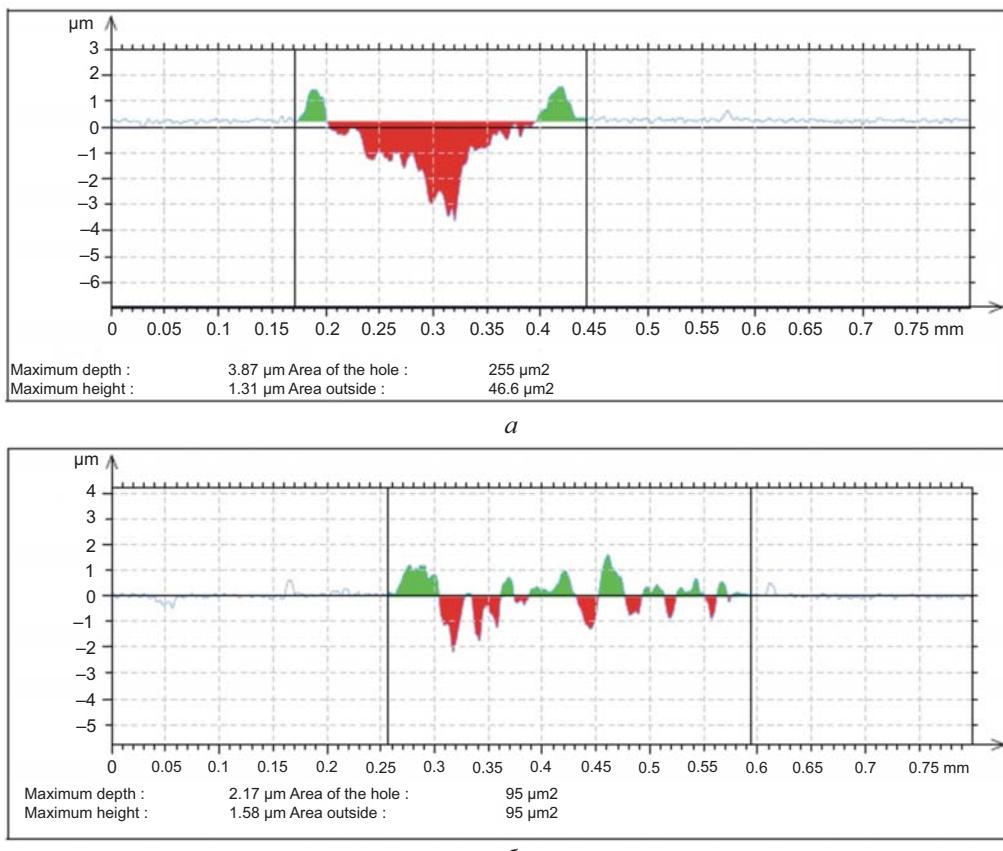


Рис. 21. Профілі поверхні, виміряні поперек доріжок тертя для покриття Ti-B-C, отриманого методом вакуумно-дугового осадження *a*) для контртіла з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *б*) для контртіла з  $\text{Ac}100\text{Cr}6$

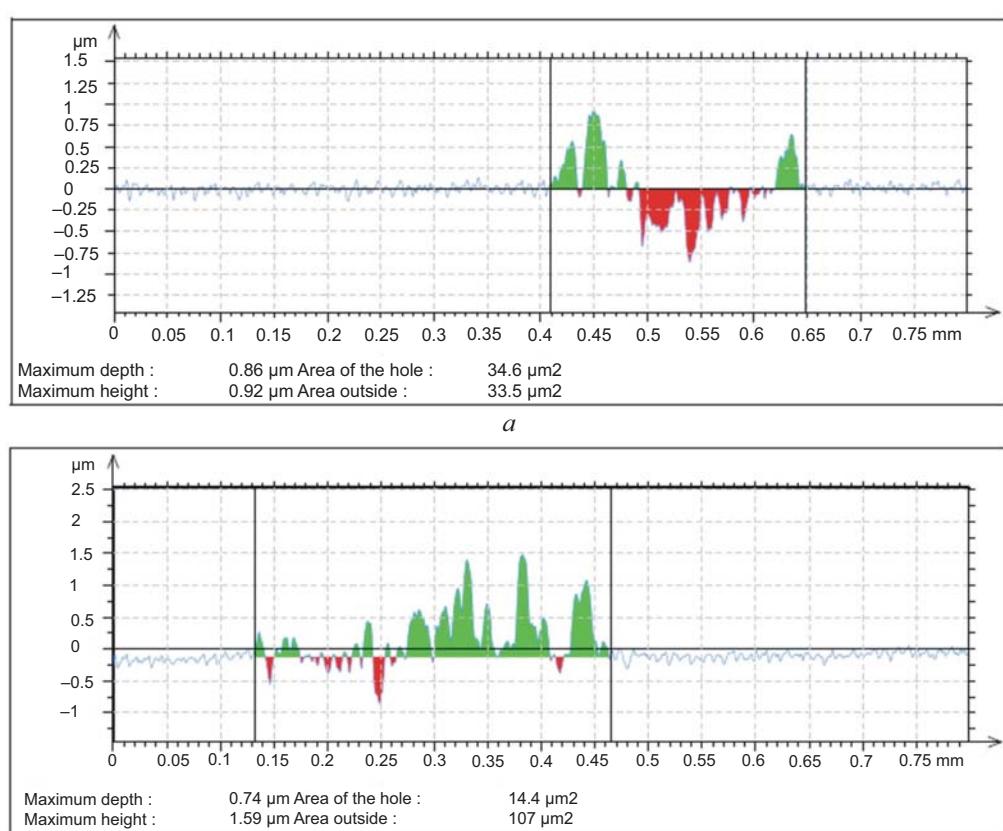


Рис. 22. Профілі поверхні, виміряні поперек доріжок тертя для покриття Ti-B-C, отриманого методом ВЧ магнетронного розпорошення *a*) для контртіла з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *б*) для контртіла з  $\text{Ac}100\text{Cr}6$

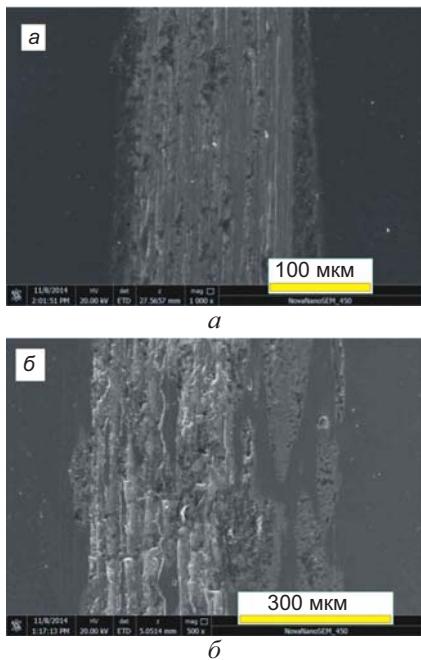


Рис. 23. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ti-C-B, отриманого методом вакуумно-дугового осадження у парі з контртілом із  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) і з контртілом з  $\text{Ac}100\text{Cr}6$  (б)

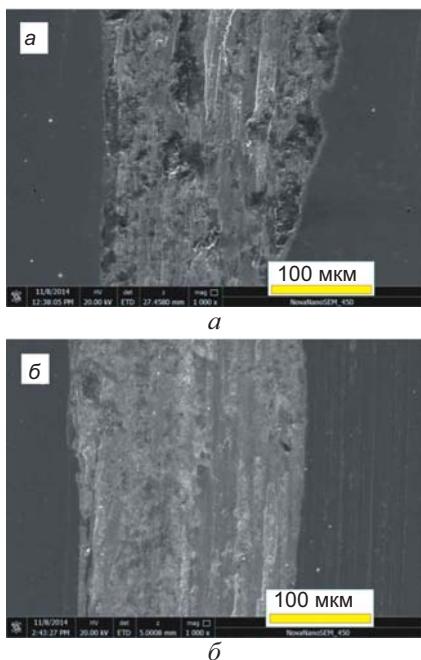


Рис. 24. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ti-C-B, отриманого методом магнетронного розпорошення в парі з контртілом з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) і з контртіло з  $\text{Ac}100\text{Cr}6$  (б)

### 3. ЕФЕКТИВНІСТЬ РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТІВ, ОСНАЩЕНИХ ЗАХИСНИМИ ПОКРИТТЯМИ

#### 3.1. Умови проведення експериментів

Для реалізації концепції багатошарових композиційних наноструктурованих

функціональних покриттів, що містять адгезійний підшар, зносостійкі і проміжні бар'єрні шари, кожен з яких має строго функціональне призначення, була розроблена технологія синтезу покриттів на базі процесів іонно-плазмового осадження. При цьому застосувалися методичні положення, згідно з якими склад, структура та властивості кожного з шарів покриття мають відповідати умовам зовнішнього термомеханічного впливу на інструмент, а саме покриття, яке виконує роль проміжного технологічного середовища між інструментальним і оброблюваним матеріалами, має максимально підвищувати ефективність операції обробки [31].

При розробці інструменту з багатошаровим композиційним наноструктурованим покриттям вирішувалися такі завдання: вибір складу функціональних шарів покриття в залежності від умов зовнішнього термомеханічного навантаження; забезпечення структури кожного з шарів покриття, а також меж розділів, що відповідають умовам зовнішнього впливу.

Одним із найважливіших завдань при розробці інструменту з покриттям є вибір складу і властивостей матеріалу покриття в залежності від умов обробки і, перш за все, властивостей оброблюваного матеріалу з урахуванням їх змін при деформації та руйнуванні. Для варіанту багатошарового композиційного покриття надзвичайно важливим є вибір складу і властивостей верхнього зносостійкого шару покриття [31].

При розробці методики вибору складу і властивостей верхнього шару покриття за модель зношування було обрано найуніверсальніший механізм адгезійно-втомлюваного зношування [32, 33]. Відповідно до обраної моделі втрачена маса інструменту  $M_a$  оцінювалася за формулою:

$$M_a = K_a \cdot \rho \cdot F_a \cdot (J \cdot \sigma_a / \sigma_p), \quad (1)$$

де  $K_a$  — об'ємний коефіцієнт адгезії;  $\rho$  — щільність інструментального матеріалу;  $J$  — інтенсивність схоплювання;  $\sigma_a$  — міцність зв'язків у вузлах схоплювання;  $\sigma_p$  — опірність інструментального матеріалу руйнуванню;  $F_a$  — номінальна площа контакту;

$$J = (N_T + N_M)F_a, \quad (2)$$

де  $N_T$ ,  $N_M$  — число активних центрів на одиницю площини контакту відповідно при термічній і механічній активації;

$$N_T = vTe - Q_T/K\theta, \quad (3)$$

де  $v$  — частота власних валентних коливань атомів;  $T$  — час;  $Q_T$  — енергія термічної активації;  $K$  — постійна Больцмана;  $\theta$  — абсолютна температура;

$$N_M = \rho_1 \cdot S \cdot b, \quad (4)$$

де  $\rho_1$  — щільність дислокацій;  $S$  — середня довжина пробігу дислокаций;  $b$  — вектор Бюргерса.

Швидкість руху дислокацій можна оцінити за формулою:

$$V_d = S \cdot \tau \cdot n, \quad (5)$$

де  $\tau$  — напруга;  $n$  — показник ступеня, що залежить від твердості матеріалу.

За формулами (1–5) можна якісно оцінити фактори, що впливають на схильність інструментального матеріалу покриття і оброблюваного матеріалу до адгезії. Ця схильність буде зростати за таких умов: при збільшенні температури (до моменту початку інтенсивного окислення і знеміцнення містків адгезії); при збільшенні частоти власних коливань валентних атомів, яка корелює зі статистичними вагою атомів найбільш стабільних електронних конфігурацій; при зростанні рухливості дислокацій  $V_d$ , яка обернено пропорційна твердості інструментального матеріалу (покриття).

Термічну складову скоплювання можна оцінити за температурою плавлення речовини:

$$N = C \cdot T \cdot \theta / \theta_{nl}, \quad (6)$$

де  $C$  — постійна;  $T$  — час;  $\theta$  — абсолютна температура;  $\theta_{nl}$  — температура плавлення речовини.

### 3.2. Результати досліджень впливу захисних покріттів на ефективність різального інструменту

Коли зношування інструменту визначається головним чином адгезійно-втомлювальними механізмами, то при виборі матеріалу верхнього шару покриття, який

безпосередньо контактує з оброблюваним матеріалом, перевагу слід віддавати найтвердішим і тугоплавким сполукам, що містять максимальну кількість стійких конфігурацій типу  $sp^3$  (матеріали з переважно металевими зв'язками),  $s^2p^6$  (матеріали зі змішаними типами зв'язку) і  $d^5$  (матеріали з ковалентними і іонними зв'язками). Найпридатнішими в якості адгезійних підшарів є сполуки з металевими зв'язками, тобто карбіди і нітриди перехідних тугоплавких металів.

Найпридатнішими для використання в якості зносостійкого шару є сполуки з ковалентними зв'язками ( $AlN$ ,  $BN$ ,  $TiB_2$ ,  $CrB_2$  та ін.). Для проміжних шарів перевага надавалася інертним сполукам з іонними зв'язками.

Для поліпшення адгезії між покриттям і інструментальним матеріалом наносилися тонкі шари металу (наприклад,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ) або шари нітридів металу ( $TiN$ ,  $CrN$ ,  $ZrN$ ), які вводили між матеріалами покриття і робочою поверхнею різального інструменту. Більш товсті проміжні шари різного функціонального призначення, наприклад, на основі систем  $Ti-B-C$ ,  $SiB_2$  та ін., наносилися для отримання композиційних покріттів із загальною товщиною, що відповідає умовам застосування покриття в цілому.

В якості проміжних шарів композиційного покриття застосовувалися тверді корозійностійкі сполуки, що дозволяють зменшити тертя, блокувати теплові потоки і дифузію елементів з оброблюваного матеріалу в інструментальний і навпаки. Застосовувалися стандартні процедури приготування зразків інструменту з покриттям для досліджень. Інструменти з швидкорізальної сталі (свердла, кінцеві фрези, пластини для оснащення торцевих фрез) і твердих сплавів піддавали попередньому хімічно активованому промиванню із застосуванням ультразвуку і подальшої тонкої очистки спиртом з протиранням фланеллю.

Досконалі функціональні властивості при високих температурах багатофазної системи  $AlN-TiB_2-TiSi_2$  можуть бути ефективно використані в якості захисних покріттів для підвищення працездатності різальних інструментів при обробці сталей і сплавів високої твердості при різанні всуху. Результати випробування ріжучих пластин з ПСТМ

на основі КНБ торгової марки «Борсініт» (97 мас. % CBN — 3 мас. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) наведені на рис. 25.

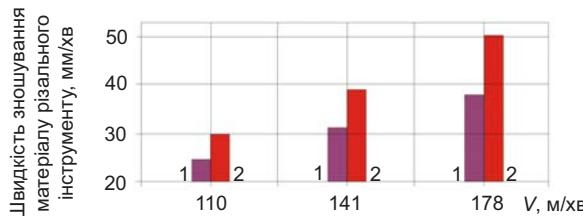


Рис. 25. Вплив швидкості різання на знос різців з покриттям  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  при точінні загартованої сталі ( $s=0,1 \text{ мм/об}; t=0,2 \text{ мм}$ ) ШХ15 (60 HRC): 1 — інструмент з покриттям; 2 — інструмент без покриття

Зношування інструменту досліджувалося з використанням експериментально-го стенду (динамометр, АЦП, комп’ютер, комунікації) на базі токарно-гвинторізного верстата ФТ-11 в умовах поздовжнього точіння зразка зі сталі ШХ15 (60–62 HRC). Працездатність інструменту оцінювалася за величиною швидкості зношування. Як характеристики зносу інструменту приймалася ширина фаски зносу інструменту по задній поверхні  $h_3$ . З отриманих результатів випливає, що підвищена ефективність інструменту з покриттям  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  має місце при роботі на більш високих швидкостях різання, що дозволяє підвищити продуктивність процесу обробки матеріалу. У дослідженому діапазоні умов різання застосування захисного покриття підвищує зносостійкість інструменту в 1,16–1,32 рази [34].

На основі запропонованої гіпотези підвищення стійкості різальних інструментів з полікристалічним нітридом бору (ПКНБ) при точінні загартованих сталей, оснований на зниженні температури в зоні різання, розроблено і нанесено на робочі ділянки інструменту покриття на основі нітриду бору в аморфному стані, яке забезпечує зниження коефіцієнту тертя та характеризується меншими значеннями твердості і модуля Юнга у порівнянні з інструментальною основою [35].

Доведено, що присутність захисного покриття на робочих поверхнях інструменту призводить до зменшення загальної довжини контакту за умов зростання швидкості

різання та подачі, що пов’язано зі зменшенням коефіцієнту тертя.

Покриття на основі  $\text{BN}_{\text{am}}$  виконує роль твердого мастила в зоні контакту стружки з передньою поверхнею інструменту. При цьому знижується рівень температури різання на 15 % за рахунок зменшення довжини контакту зі стружкою та сили різання. Це підвищує стійкість і надійність інструменту, особливо на етапі припрацювання.

Застосування покриття на основі  $\text{BN}_{\text{am}}$  підвищує стійкість інструменту у 2 рази при точінні загартованих сталей. Швидкість зношування зменшується на 20–25 % за рахунок змінювання умов термобаричного навантаження робочих поверхонь інструменту при токарній обробці сталей твердістю 55–62 HRC у порівнянні з аналогічними інструментами без покриття [1].

Застосування захисного покриття на основі покриттів системи Ti-B-C, твердість якого може досягати, в залежності від умов формування 30–70 ГПа, на різальний інструмент ВК6, ВК8 та із швидкорізальної сталі за результатами випробувань підвищує працездатність інструменту у 2–4 рази.

При обробці точінням на повітрі загартованої сталі інструмент з ПНТМ на основі  $c\text{BN}$  з іонно-плазмовим покриттям  $\text{AlN-(Ti-Cr)}\text{B}_2$ , зі зростанням швидкості обробки від 110 до 178 м/хв характеризується меншою інтенсивністю нарощання швидкості зношування (з 0,83 до 0,75) у порівнянні з інструментом без покриття, що імовірно пов’язано зі зміною фазового складу трибологічної плівки в процесі різання.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що в разі іонно-плазмового покриття (магнетронна схема), яке формується розпорощенням мішені складу  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ , формується аморфноподібний структурний стан. Висока дисперсність обумовлена вмістом бору — сильного аморфізуючого елемента. Статистичний аналіз топографії поверхні доводить, що середня висота виступів становить 90 нм. Латеральні розміри виступів біля основи склали ~200 нм, а ширина виступу на половині висоти становить приблизно 70 нм. Отримані значення індексу в’язкопластичності 0,07 при

тврдості  $H = 15,3$  ГПа забезпечують високі демпфуючі властивості покриття AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, а подібна до аморфної структура робить перспективним використання таких покриттів в якості дифузійних бар'єрів, як у вигляді самостійних елементів, так і в якості контактного шару в багатошарових зносостійких покриттях.

Отримані результати порівняльного аналізу трибологічних властивостей покриттів на основі системи Ti-B-C, отриманих імпульсним вакуумно-дуговим і ВЧ магнетронним розщоренням одного багатоскладового катода. Катоди були отримані гарячим пресуванням порошкової суміші Ti, сажі і аморфного B. Було виявлено, що, незважаючи на майже ідентичні коефіцієнти тертя для цих покриттів, швидкість зношування покриття, отриманого ВЧ магнетронним методом, на порядок менша.

На підкладинці з T15K6 плівки AlN + (Ti-Cr)B<sub>2</sub> показали високі значення нанотвердості  $H_v = 44$  ГПа і модуля пружності  $E = 469$  ГПа.

За визначеними фізико-механічними характеристиками отримані іонно-плазмовими методами покриття систем AlN-TiB<sub>2</sub>-Si(Cr)B<sub>2</sub>, C-B-N, cBN придатні для застосування їх у відповідних композиціях як захисних покриттів для різального інструменту, оснащеного полікристалічними надтвердими матеріалами на основі кубічного нітриду бору.

Магнетронним розщоренням катоду зі спресованого порошку cBN формується аморфне покриття із фізико-технічними характеристиками, придатними для застосування його як захисного покриття для різального інструменту.

Для визначення ефективності використання різального інструменту зі зносостійким покриттям необхідно визначити механізми зношування, властиві конкретному процесу обробки. Зношування робочих поверхонь різального інструменту залежить від фізико-механічних і хімічних властивостей покриття і оброблюваного металу. Швидкість різання, розподіл навантаження на контактних поверхнях і наявність масильно-охолоджуваної рідини визначають температуру різання, контактні напруги, хімічні реакції в зоні різання і наявність

дифузійних процесів між інструментом і оброблюваним металом.

Виділяються три наступні механізми деградації інструменту, що протикають безпосередньо в зоні контакту з оброблюваною поверхнею. Абрязивне зношування бічної поверхні твердими включеннями (карбіди, зерна цементиту, інтерметаліди, оксиди), які впливають на поверхню інструменту. Дифузійне зношування, що визначається процесами взаємної дифузії інструментального та оброблюваного матеріалів. Розчинення карбідів (в основному карбідів вольфраму) з подальшим прямим дифузійним розчиненням елементів дисоціації в оброблюваному матеріалі.

При підвищених температурах матеріал інструменту «розчиняється» в стружці і «вимивається» у вигляді кратера в місці контакту з нею. Тобто спостерігається адгезійно-втомлювальне зношування, що визначається типом оброблюваного матеріалу і коефіцієнтом тертя в зоні контакту. Локальне зварювання в зоні контакту інструменту з оброблюваною поверхнею в значній мірі співвідноситься з механізмом дифузійного зношування. Періодичне циклічне виникнення і розрив адгезійних зв'язків піддають передню частину інструменту багаторазовому впливу дотичних і нормальнích навантажень, що призводять до розвитку дефектів утворення тріщин в гравічних об'ємах інструменту.

Встановлено, що переваги при виробництві різального інструменту забезпечують наноструктуровані покриття. Ультрадисперсні матеріали зі збільшеною площею міжзернистих меж мають збалансовані співвідношення між твердістю, яка робить визначальний позитивний вплив на зносостійкість і міцність матеріалу, та пластичністю, в тому числі і в умовах дії циклічних термомеханічних напружень.

В роботі отримані результати промислових випробувань захисних покриттів. Застосування захисних покриттів на робочі поверхні різального інструменту підвищує його працездатність у 1,5–4 рази.

Робота частково виконана за темою науково-дослідної роботи (№ державної реєстрації 0116U004618), яка фінансувалася

Міністерством освіти і науки України. Автори висловлюють вдячність заступнику директора з наукової роботи Інституту надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля, доктору технічних наук, професору С. А. Клименку; професору кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, доктору технічних наук, професору В. М. Бересневу; старшому науковому співробітнику Інституту надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику А. С. Манохіну за плідні обговорення результатів досліджень та допомогу в проведенні деяких досліджень.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Клименко С. А., Клименко С. А., Манохин А. С., Береснев В. М. Особенности применения режущих инструментов из поликристаллического кубического нитрида бора с защитным покрытием // Сверхтвердые материалы. — 2017, № 4. — С. 88–100.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. — 2000. — Vol. 125. — P. 322–330.
3. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P. H., Mitterer F. Low stress superhard Ti-B films prepared magnetron sputtering // Surf. Coat. Techn. — 2003. — Vol. 175. — P. 744–781.
4. Наноструктурные покрытия // Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. М.: Техносфера. — 2011. — 792 с.
5. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера. — 2010. — 528 с.
6. Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоус В. А., Стрельницкий В. Е., Хороших В. М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. К.: Наукова думка. — 2012. — 727 с.
7. Азаренков Н. А., Соболь О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М., Литовченко С. В., Иванов О. Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы: Сумський державний університет. — 2012. — 683 с.
8. Емельянов В. И., Рухляда Н. Я. Дефектно-индукционная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // Наукоемкие технологии. — 2009. — Т. 10, № 6. — С. 3–13.
9. Зельцер И. А., Карабанов А. С., Моос Е. Н. Образование диссилативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // ФТТ. — 2005. — Т. 47, вып. 11. — С. 1921–1926.
10. Азаренков Н. А., Соболь О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина. — 2011. — 344 с.
11. Balmain W. H. Observation on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals // Phil. Mag. 1842. — Vol. 21, No. 138. — P. 270–277.
12. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials // Materialstoday. — 2012. — Vol. 15, No. 6. — P. 256–265.
13. Wentorf R. H. Jr. Cubic Form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 26, No. 4. — 956 p.
14. Курдюмов А. В., Бригун В. Ф. Турбостратный нитрид бора: особенности структуры и фазовых превращений // Наноструктурное наноматериаловедение. — 2010. — № 1. — С. 3–8.
15. Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., Lux B. Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications. In: D.M. Mingas, M. Jansen (eds) High Performance Non-Oxide Ceramics II. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2002. — P. 1–45.
16. Batsanov S. S. Features of phase transformations in boron nitride // Diamond & Related Materials. — 2011. — Vol. 20. — P. 660–664.
17. Örnek M., Reddy K. M., Hwang C., Domnich V., Burgess A., Pratas S., Calado J., Xie K. Y., Miller S. L., Hemker K. J., Haber R. A. Observations of explosion phase boron nitride formed by emulsion detonation synthesis // Scripta Materialia. — 2018. — Vol. 145. — P. 126–130.
18. Narayan J., Bhaumik A., Xu W. Direct conversion of h-BN into c-BN and formation of epitaxial c-BN/diamond heterostructures // Journal of Applied Physics. — 2016. — Vol. 119. — P. 185302.
19. Narayan J., Bhaumik A. Discovery of Q-BN and Direct Conversion of h-BN into c-BN and Formation of Epitaxial c-BN/Diamond

- Heterostructures // MRS Advances. Iss 37; nanotechnology. — 2016. — Vol. 1. — P. 2573–2586.
20. Narayan J., Bhaumik A. Fundamental Discovery of Q-Phases and Direct Conversion of Carbon into Diamond and h-BN into c-BN Chapt I. In: Zhu Y., Maloy S., Liaw P. (eds) Mechanical and Creep Behavior of Advanced Materials // The Minerals, Metals & Materials Series. Springer. — 2017. — 293 p.
  21. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Hutcheon I. D., Weber P. K., Green H. W. II. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite // PNAS November 17. — 2009. — Vol. 106, No. 46. — P. 19233–19238.
  22. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle // American Mineralogist. — 2014. — Vol. 99. — P. 764–772.
  23. Classification (CNMNC) // Mineralogical Magazine. — August 2013. — Vol. 77(6). — P. 2695–2709.
  24. Дигонский С. В. Некоторые сведения из истории синтеза кубического нитрида бора для лезвийного режущего инструмента // Альтернативная энергетика и экология. — 2014, № 09 (149). — С. 49–57.
  25. Edited by Y. Chen. Nanotubes and nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials by Taylor & Francis Group, LLCCRC. — 2015. — 607 p.
  26. Lauridsen J., Nedforsb N., Janssonb U., Jensen J., Eklunda P., Hultmana L. Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258. — P. 9907–9912.
  27. Knotek R., Breidenbach F., Jungblut, Loffler F. Superhard Ti-B-C-N coating // Surface and Coatings Technology. — 1990. — Vol. 43–44. — P. 107–115.
  28. Sanchez-Lopez J. C., Abad M. D., Justo A., Gago R., Endrino J. L., Garcia-Luisand A. M. Brizuela. Phase composition and tribomechanical properties of Ti-B-C nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45. — P. 375–401.
  29. Levashov E. A., Kosyanin V. I., Krukova L. M., Moore J. J., Olson D. L. Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite TiC-TiB<sub>2</sub> targets // Surface and Coatings Technology. — 1997. — Vol. 92. — P. 34–41.
  30. Abad M. D., Caceres D., Pogozhev Y. S., Shtansky D. V., Sanchez-Lopez J. C. Bonding Structure and Mechanical Properties of Ti-B-C Coatings // Plasma Process and Polymer. — 2009. — Vol. 6. — P. 107–112.
  31. Верещака А. С., Верещака А. А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющая технология и покрытия. — 2005. — № 9. — С. 9–18.
  32. Финкель В. М. Физические основы торможения разрушения // М.: Металлургия. — 1977. — 348 с.
  33. Либовиц Г. Разрушение металлов. Математические основы теории разрушения. — М.: Мир. — 1975. — Т. 2. — 768 с.
  34. Torianik I. N., Beresnev V. M., Pogrebnjak A. D., Sobol O. V., Beresneva Ye. V., Podcherniaieva I. A., Kropotov A. Yu., Stiervoiedov N. G., Turbin P. V., Kolesnikov D. A., Grankin S. S., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Novikov V. Yu. Magnetron sputtering of high temperature composite ceramics AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> // Phys. Surf. Eng. 2013. — Vol. 11, No. 3. — P. 299–303.
  35. Клименко С. А., Копейкина М. Ю., Клименко С. А., Манохина А. С. Концепция покрытия для режущих инструментов из поликристаллических композитов на основе кубического нитрида бора // Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві. — 2016, вип. 2(13). — С. 108–114.

## REFERENCES

1. Klimenko S. A., Klimenko S. A., Manohin A. S., Beresnev V. M. Osobennosti primeneniya rezhuschih instrumentov iz polikristallicheskogo kubicheskogo nitrida bora s zaschitnym pokrytiem // Sverhtverdye materialy. — 2017, No. 4. — P. 88–100.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Tehnol. — 2000. — Vol. 125. — P. 322–330.
3. Kunc F., Musil J., Mayrhofer R. N., Mitterer F. Low stress superhard Ti-V films prepared magnetron sputtering // Surf. Coat. Techn. —

2003. — Vol. 175. — P. 744–781.
4. Nanostrukturnye pokrytiya // Pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona. M.: Tehnosfera. — 2011. — 792 p.
  5. Berlin E. V., Sejdman L. A. Ionno-plazmennye processy v tonkoplenochnoj tehnologii. M.: Tehnosfera. — 2010. — 528 p.
  6. Aksenov I. I., Andreev A. A., Belous V. A., Strel'nickij V. E., Horoshih V. M. Vakuumnaya duga: istochniki plazmy, osazhdennie pokrytij, poverhnostnoe modificirovanie. K.: Naukova dumka. — 2012. — 727 p.
  7. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Litovchenko S. V., Ivanov O. N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modificirovannoj poverhnosti. Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet. — 2012. — 683 p.
  8. Emel'yanov V. I., Ruhlyada N. Ya. Defektno-inducirovannaya neustojchivost' i obrazovanie poverhnostnyh struktur s dvumya masshtabami pri obrabotke poverhnosti plazmoj // Naukoemkie tehnologii. — 2009. — Vol. 10, No. 6. — P. 3–13.
  9. Zel'cer I. A., Karabanov A. S., Moos E. N. Obrazovanie dissipativnyh struktur v kristallah pri termo- i elektroperenose // FTT. — 2005. — Vol. 47, vyp. 11. — P. 1921–1926.
  10. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Inzheneriya vakuumno-plazmennyh pokrytij. H.: HNU imeni V. N. Karazina. — 2011. — 344 p.
  11. Balmain W. H. Observation on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals // Phil. Mag. 1842. — Vol. 21, No. 138. — P. 270–277.
  12. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials // Materialstoday. — 2012. — Vol. 15, No. 6. — P. 256–265.
  13. Wentorf R. H. Jr. Cubic Form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 26, No. 4. — 956 p.
  14. Kurdyumov A. V., Brigun V. F. Turbostratnyj nitrid bora: osobennosti struktury i fazovyh prevarschenij // Nanostrukturnoe nanomaterialovedenie. — 2010. — No. 1. — P. 3–8.
  15. Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., Lux B. Boron Nitrides-Properties, Synthesis and Applications. In: D. M. Mingas, M. Jansen (eds) High Performance Non-Oxide Ceramics II. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2002. — P. 1–45.
  16. Batsanov S. S. Features of phase transformations in boron nitride // Diamond & Related Materials. — 2011. — Vol. 20. — P. 660–664.
  17. Örnek M., Reddy K. M., Hwang C., Domnich V., Burgess A., Pratas S., Calado J., Xie K. Y., Miller S. L., Hemker K. J., Haber R. A. Observations of explosion phase boron nitride formed by emulsion detonation synthesis // Scripta Materialia. — 2018. — Vol. 145. — P. 126–130.
  18. Narayan J., Bhaumik A., Xu W. Direct conversion of h-BN into c-BN and formation of epitaxial c-BN/diamond heterostructures // Journal of Applied Physics. — 2016. — Vol. 119. — P. 185302.
  19. Narayan J., Bhaumik A. Discovery of Q-BN and Direct Conversion of h-BN into c-BN and Formation of Epitaxial c-BN/Diamond Heterostructures // MRS Advances. Iss 37; nanotechnology. — 2016. — Vol. 1. — P. 2573–2586.
  20. Narayan J., Bhaumik A. Fundamental Discovery of Q-Phases and Direct Conversion of Carbon into Diamond and h-BN into c-BN Chapt I. In: Zhu Y., Maloy S., Liaw P. (eds) Mechanical and Creep Behavior of Advanced Materials // The Minerals, Metals & Materials Series. Springer. — 2017. — 293 p.
  21. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Hutcheon I. D., Weber P. K., Green H. W. II. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite // PNAS November 17. — 2009. — Vol. 106, No. 46. — P. 19233–19238.
  22. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle // American Mineralogist. — 2014. — Vol. 99. — P. 764–772.
  23. Classification (CNMNC) // Mineralogical Magazine. — August 2013. — Vol. 77(6). — P. 2695–2709.
  24. Digonskij S. V. Nekotorye svedeniya iz istorii sinteza kubicheskogo nitrida bora dlya lezvijnogo rezhuschego instrumenta // Al'ternativnaya energetika i ekologiya. — 2014, No. 09 (149). — P. 49–57.

25. Edited by Y. Chen. Nanotubes and nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials by Taylor & Francis Group, LLCCRC. — 2015. — 607 p.
26. Lauridsen J., Nedforsb N., Janssonb U., Jensenb J., Eklunda P., Hultmanb L. Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258. — P. 9907–9912.
27. Knotek R., Breidenbach F., Jungblut, Loffler F. Superhard Ti-B-C-N coating // Surface and Coatings Technology. — 1990. — Vol. 43–44. — P. 107–115.
28. Sanchez-Lopez J. C., Abad M. D., Justo A., Gago R., Endrino J. L., Garcia-Luisand A. M. Brizuela. Phase composition and tribomechanical properties of Ti-B-C nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45. — P. 375–401.
29. Levashov E. A., Kosyanin V. I., Krukova L. M., Moore J. J., Olson D. L. Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite TiC-TiB<sub>2</sub> targets // Surface and Coatings Technology. — 1997. — Vol. 92. — P. 34–41.
30. Abad M. D., Caceres D., Pogozhev Y. S., Shtansky D. V., Sanchez-Lopez J. C. Bonding Structure and Mechanical Properties of Ti-B-C Coatings // Plasma Process and Polymer. — 2009. — Vol. 6. — P. 107–112.
31. Vereschaka A. S., Vereschaka A. A. Povyshenie effektivnosti instrumenta putem upravleniya sostavom, strukturoj i svoystvami pokrytij // Uprochnyayuschaya tehnologiya i pokrytiya. — 2005. — No. 9. — P. 9–18.
32. Finkel' V. M. Fizicheskie osnovy tormozheniya razrusheniya // M.: Metallurgiya. — 1977. — 348 p.
33. Libovic G. Razrushenie metallov. Matematicheskie osnovy teorii razrusheniya. — M.: Mir. — 1975. — Vol. 2. — 768 p.
34. Torianik I. N., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Beresneva Ye. V., Podcherniaieva I. A., Kropotov A. Yu., Stiervoiedov N. G., Turbin P. V., Kolesnikov D. A., Grankin S. S., Nyemchenko U. S., Srebnik P. A., Novikov V. Yu. Magnetron sputtering of high temperature composite ceramics AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> // Phys. Surf. Eng. 2013. — Vol. 11, No. 3. — P. 299–303.
35. Klimenko S. A., Kopejkina M. Yu., Klimenko S. A., Manohin A. S. Konceptciya pokrytiya dlya rezhuschih instrumentov iz polikristallicheskikh kompozitov na osnove kubicheskogo nitrida bora // Informacijni tehnologii v osviti, nauci ta virobnictvi. — 2016, vip. 2(13). — P. 108–114.