

УДК 53.072; 53:004, 688.511.4:621.793/.895, 539.216;
539.22; 538.91Ф405; 548; 620.18

УКПШ

№ держреєстрації 0122U000776

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, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких
сполук з прогнозованими механічними характеристиками

ВІДПРАЦЮВАННЯ УМОВ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРНИХ
ПОКРИТТІВ ІЗ ЗАДАНИМ СТРУКТУРНИМ СТАНОМ
(проміжний)

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

О.А. Гончаров

2022

Рукопис закінчено 12 грудня 2022 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від _____ грудня 2022 р. № _____

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.А. Гончаров (підрозділ 2, висновки)
	22.12.2022 р.	
Відповідальний виконавець, старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук,	_____	А.Ю. Бадалян (підрозділ 1)
	22.12.2022 р.	
Виконавці: Пров. наук. співроб., д-р. фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.В. Хоменко (підрозділ 2.1)
	22.12.2022 р.	
Старш. наук. співроб., д-р. фіз.-мат. наук, проф.	_____	Г.В. Корніч (вступ)
	22.12.2022 р.	
Стар. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук,	_____	В.Д. Широкоград (підрозділ 1.1)
	22.12.2022 р.	
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	Д.О. Білоус (підрозділ 2.2)
	22.12.2022 р.	
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	І.С. Колінько (підрозділ 1.2)
	22.12.2022 р.	
Лаборант, студент	_____	Р.Р. Чернущенко (підрозділ 1.1)
	22.12.2022 р.	
Лаборант, студент	_____	А.В. Левчинський (підрозділ 1.1)
	22.12.2022 р.	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 40 с., 7 рис., 102 джерела.

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, НІТРИДИ ТА БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Об'єкт дослідження – процеси формування нанокомпозитних та багатошарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів, карбідів та боридів перехідних металів, синтезованих за допомогою модернізованої установки магнетронного типу.

Мета роботи – встановлення основних закономірностей формування складу та структури композитних наноструктурних покриттів з прогнозованими функціональними властивостями, розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування захисних покриттів, зокрема для машинобудування та військово-промислового комплексу.

Основним результатом, є визначення впливу енергетичних факторів магнетронного розпилення на формування структурно-фазового стану матеріалу покриття. Це дозволить розробити нові підходи до технології отримання захисних покриттів з контрольованими фізико-механічними характеристиками для застосування у різних галузях промисловості, насамперед у машинобудуванні – галузі яка включає в себе і виробництва військово-промислового комплексу

Новизна підходу полягає в можливості контролювати складові частини потоків енергій іонів, електронів та швидких нейтралів, що бомбардують підкладку під час формування покриття. Зміна енергетичного впливу на підкладку дасть можливість отримувати покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями, які задовольняють умовам тієї чи іншої прикладної задачі. Моделювання процесу формування досліджуваних покриттів дозволить прогнозувати їх структурний стан та фізико-механічні властивості.

На базі отриманих даних можливо створення нової концепції розробки твердих, а в перспективі, і надтвердих, нанокомпозитних систем тугоплавких сполук і формулювання інноваційних пропозицій з перспективою впровадження

розробки у виробництво. Запропонована технологія дозволить отримати високоточних інструментів обробки поверхонь та знизити вартість технологічного процесу.

ЗМІСТ

Вступ	6
1 Структурні особливості формування нітридних та боридних покриттів перехідних металів.....	8
1.1 Структура нітридних та боридних покриттів перехідних металів.	8
1.2 Структура та властивості плівок тугоплавких сполук.....	10
2 Теплові процеси в багатошарових нанокompозитних системах	15
2.1 Теплові явища в процесі різання	15
2.2 Вплив захисних покриттів на процеси теплоперенесення	19
2.3 Дослідження деформаційних процесів під впливом температури	24
Висновки	29
Перелік джерел посилання.....	31

ВСТУП

Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структурного стану та фізико-механічних характеристик плівкових покриттів нітридів та боридів перехідних металів, показано, що для плівок нітридів перехідних металів характерним є формування текстури площиною (111) або (100). Плівкові покриття при таких умовах мали найкращі фізико-механічні характеристики. Отримані енергетичні умови осадження, за яких будуть формуватися наноструктурні покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями.

Залежно від енергії іонів бомбардуючих відбувається формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією (200) або (111). При чому мононітридні плівки мають твердість 36-39 ГПа.

Одним з методів підвищення фізичних властивостей є використання елементів, що не змішуються (Zr, Y). На якість плівок впливали такі фактори: відношення N_2/Ar в реактивній суміші, величина потенціалу зміщення яка подається на підкладку, а також температура наступного відпалу. За найкращих умов, вдалося досягти нанотвердості - 41 GPa та модуля пружності - 319 GPa, за досить високих значень пружного відновлення $w \sim 77\%$ та індексу пластичності $H^3/E^2 = 0,677$. Подібні результати були отримані для багатокомпонентних (3-4 перехідних металу) твердість >40 ГПа, і високоентропійних (5 компонентів) плівок. В останніх, твердість, що спостерігалася, доходила до 44.3 GPa для (TiHfZrVNb)N покриття з текстурою (111).

Аналіз впливу захисних плівкових покриттів на формування температурних та деформаційних полів при обробці металів різанням, показав вплив теплових полів на деформаційні процеси, що виникають у поверхневих шарах ріжучого інструменту в зоні різання. Максимальний ефект на теплове поле різальної твердостопної пластини забезпечує тришарова система «твердостопна пластинка/TiCN/Al₂O₃/TiN». Цей вплив зумовлений, перш за все, унікальними тепловими властивостями проміжного шару Al₂O₃; він має порівняно низьку температуропровідність, яка до того ж зменшується із підвищенням температури,

що приводить до того, що в різальну вставку відводиться менше теплоти. Вплив захисних багат шарових нанокompозитних покриттів на розподіл температурних полів у системі «покриття–інструмент» залежить від режимів оброблення матеріалів та їхніх трибологічних характеристик. На трибологічні властивості покриття і, як наслідок, на процеси теплоутворення в зоні різання істотно впливає структурний стан покриття, який, в свою чергу, залежить від методів та умов осадження.

1 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НІТРИДНИХ ТА БОРИДНИХ ПОКРИТТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1.1 Структура нітридних та боридних покриттів перехідних металів

Нітриди та дибориди перехідних металів є членами сімейства матеріалів, відомих як надвисокотемпературна кераміка.

Загальновідомо, що тип хімічного зв'язку є основним у формуванні фізичних властивостей хімічних сполук (рис. 1).

Нітриди перехідних металів з добуваються d -і f -електронними оболонками. характеризуються більш менш широкими областями гомогенності, переважно металевими властивостями, високою електропровідністю, високими температурами плавлення, твердістю. Результатом цього є такий перерозподіл валентних електронів металу і азоту, що призводить до утворення максимальної статистичної ваги атомів, що володіють стійкими конфігураціями локалізованої частини валентних електронів. Для нітридів перехідних металів характерна наявність сильного ковалентного зв'язку між атомами металу, а також переважно металевого зв'язку між атомами металу та азоту, що дозволяє віднести їх до класу ковалентно-металевих нітридів. Діапазон зміни фізичних властивостей усередині цього класу нітридів надзвичайно широкий [1].

При утворенні нітридів перехідних металів передбачається утворення в атомів азоту як s^2p^6 -, і sp^3 - конфігурацій, співвідношення статистичних ваг яких залежить від особливостей партнера по з'єднанню. Принаймні підвищення статистичного ваги d^5 - змін атомів перехідного металу в металевому кристалі має зменшуватися можливість передачі нелокалізованих електронів атомам азоту із заснуванням останніми s^2p^6 - конфігурацій, тобто. зростає статистична вага d^5 - і s^2p^3 -конфігурацій та зменшується статистична вага d^5 - та s^2p^6 -конфігурацій атомів металу та азоту, що входять до складу нітриду.

Зі зменшенням вмісту азоту в межах області гомогенності нітридних фаз перехідних металів твердість знижується. Зменшення відбувається в більшому темпі, ніж для карбідів, що пояснюється появою у нітридів частки іонного зв'язку,

що збільшується зі зниженням вмісту азоту в межах області гомогенності, тобто. зі збільшенням локалізації електронів на зв'язках Me-Me та зі зростанням статистичної ваги s^2p^6 -конфігурацій атомів азоту. Зменшення твердості супроводжується появою та зростанням енергетичного розриву між станами атомів металу та азоту зовні проявляється у зростанні ширини забороненої зони.

Бориди, а особливо їх структурний різновид дибориди – представляють важливий клас неорганічних сполук через унікальне поєднання хімічних та фізичних властивостей [2-4].

Кристалічна структура диборидів перехідних металів IV-VI груп є примітивною гексагональною (тип AlB_2 , просторова група $R\bar{6}/mmm$). В елементарному осередку міститься одна формульна одиниця MB_2 . Структура складається з шарів атомів В у двовимірних графітоподібних кільцях або сітках, які чергуються з гексагонально щільно запакованим М-шарами. Всі дибориди перехідних металів мають металеву провідність.

Поєднання зв'язків (М-М, В-В та М-В) впливає на фізико-механічні властивості матеріалу. Зв'язки В-В та М-В у диборидах контролюють твердість і термічну стабільність. Таким чином, жорсткість є якісним показником міцності зв'язку. Міцність зв'язку М-В у диборидах залежить від ступеня локалізації електронів навколо атомів М. Конфігурація валентних електронів в ізольованих атомах В дорівнює $2s^22p$. У боридах металів зовнішніми електронними конфігураціями є sp^2 та sp^3 , які сприяють міцному ковалентному зв'язку. У диборидах атоми В є акцепторами електронів, а атоми М - донорами електронів. Зміни електронів змінюються залежно від донорних якостей М, що призводить до різноманітності типів і якостей кристалічної структури. Зв'язки М-В мають іонні характеристики в результаті донорно-акцепторних взаємодій, але вони також мають ковалентні характеристики через часткове збудження d -електронів і утворення spd гібридних конфігурацій. Тенденція атомів В до утворення sp^2 та sp^3 гібридів також впливає на властивості. Однак твердість і крихкість нижче, ніж у відповідних карбідів, тому що структурні комплекси В поєднують sp^3

гібридизацію з нижчими sp^2 (і навіть нижчими s^2p і sp) конфігураціями, тоді як атоми вуглецю в карбідах демонструють тільки sp^3 гібридизацію.

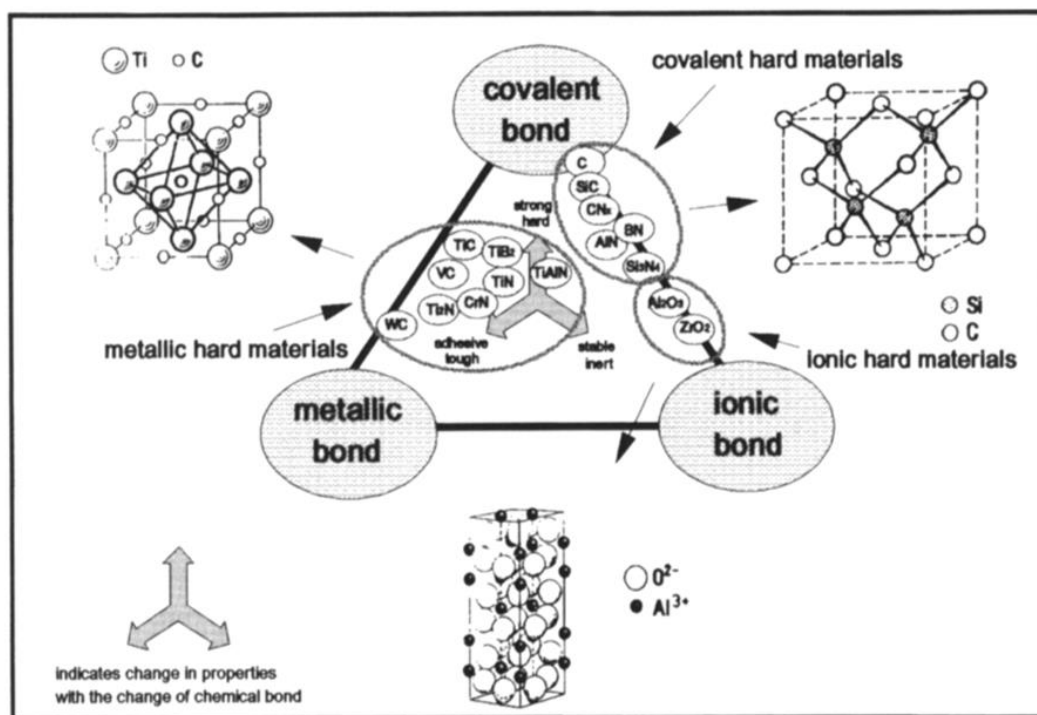


Рисунок 1 – Типи хімічних зв'язків, характерні для відповідних груп надтвердих матеріалів [5, 6]

Однак, наведені вище дані стосуються лише компактного стану зазначених з'єднань. Істотною відмінністю у прояві властивостей даних сполук є їхній плівковий стан. Ця робота присвячена дослідженню закономірностей формування властивостей функціональних покриттів нітридів та диборидів перехідних металів [7].

1.2 Структура та властивості плівок тугоплавких сполук

Аналіз особливостей формування структури та фізико-механічних характеристик нітридних (однокомпонентних, багатоконпонентних та високоентропійних) покриттів перехідних металів показав, що при їх формуванні мають місце явно виражені закономірності [8-11]. У роботах [8-15]

досліджувалося формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією перпендикулярно до площини (100) або (111) (рис. 2).

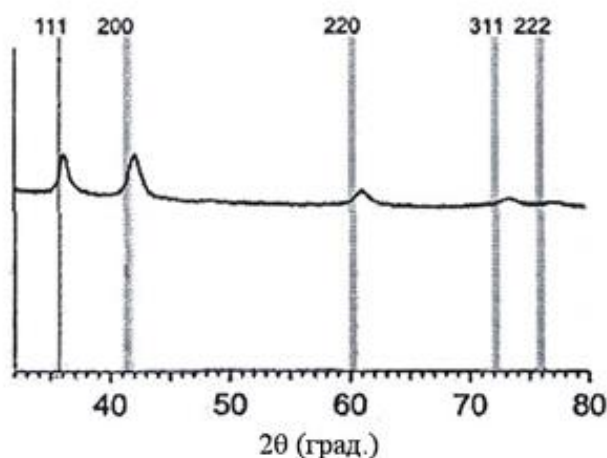


Рисунок 2 – Дифрактограма TiN плівок з текстурами 200 та 111:[15].

Для покращення фізико-механічних та трибологічних властивостей нітридних покриттів використовуються багатокомпонентні системи. Було показано [13-14], що при збільшенні числа перехідних металів основні принципи залишаються незмінними. Зберігаються закономірності формування переважного напрямку зростання в площині (111) або (200), залежно від параметрів розпилення. Для плівок ZrYN характерними є розмір зерна близько 20 нм, надвисока твердість до 47 ГПа, збільшення пластичної пружності до 83% і переважна орієнтація (200). Подальші дослідження також підтвердили, що при додаванні перехідних металів структура плівки і фізичні характеристики залишаються незмінними. У роботах [15-19] були здобуті плівки багатокомпонентних нітридів з використанням Zr, Ti, Si, Hf, V, Nb, Al, Y у різних комбінаціях[15-19]. Було показано, що твердість покриття корелює з розміром зерна. Так для покриття Zr-Ti-Si-N розмір зерен варіювався в межах 25-85 нм залежно від параметрів розпилювання, а твердість становила 33-37 ГПа. У той же час покриття (TiHfZrVNb)N з розміром зерна 50-55 нм мали твердість 44.3 ГПа, а

покриття Ti-Zr-Al-Y-Nb досягали твердості до 49 GPa з дрібнозернистою структурою 5,0 - 11,5 нм і переважним напрямом зростання $\langle 111 \rangle$.

У роботі [20] авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti-Hf-Si-N. При цьому, рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в осадженому покритті утворюється одна фаза твердого розчину заміщення (Ti, Hf)N з текстурою зростання переважно площиною (200) або дві фази: (Ti, Hf)N – твердий розчин та α -Si₃N₄ квазіаморфна фаза. Залежно від потенціалу зміщення виявлено зміни розміру нанозерен від 3.9 до 10 nm, що призводило до значної зміни нанотвердості від 37.4 до 48.6±1.2 GPa [19]. Аналогічні результати були отримані в роботі [22, 23] авторів (Shih-Chang Liang, Zue-Chin Chang) для плівок (TiVCrZrHf)N, відбувалось формування стовбчастої структури (рис. 5), з текстурою зростання площиною (111), при цьому нанотвердість досягала 48 GPa при розмірі зерна менше 11 nm.

У випадку боридних покриттів, найбільш повні дослідження щодо формування структури та її впливу на фізико-механічні характеристики були проведені для плівок диборидів титану в роботах [24-31]. При цьому були отримані надстехіометричні плівки TiB_{2.4} методом магнетронного розпилення з сильно вираженою текстурою зростання площиною (0001). Максимальна твердість становила 77 ГПа по Віккерсу, а розмір зерен складав- 70-82 нм (27 Kunc musil). У наступних роботах [23, 24] при потенціалі зсуву -50 В і температурі підкладки 500 °С одержали покриття які мали стовпчасту структуру із середнім розміром колонок ~ 20 nm і найбільш вираженою орієнтацією $\langle 0001 \rangle$. Колонки мають надлишок В і самі складаються з менших стехіометричних підколонок TiB₂ з середнім діаметром 5 nm, розділених тонким, насиченим бором, перехідним шаром товщиною 1-2 моношара. Одержані плівки мали найкращі фізико-механічні характеристики: нанотвердість 48.5 ± 2.5 GPa та модуль пружності ~ 400 ± 30 GPa. Подібні результати були отримані у роботах [29]. Методом DC-магнетронного розпилення там були здобуті плівки TiB₂ з сильною текстурою

(00.1) Твердість всіх покриттів TiB_2 була дуже високою - 50 ГПа при схожому діаметрі колонок приблизно 5 нм.

Аналогічно, в роботах Mikula та ін [25- 30] були отримані покриття TiB_2 , які мали (00.1) орієнтацію зерен, що істотно залежало від прикладеного потенціалу зміщення. Твердість покриттів збільшувалася зі зростанням потенціалу зміщення до $H = 73$ GPa, при модулі пружності $E = 580$ GPa (за Віккерсом) і нанотвердістю 48,5 ГПа і модулем пружності близько 400 ГПа. Розмір нанокристалітів змінювався від 2 до 7 нм. Аналогічні результати були отримані у роботах [32-39] для плівок CrB_2 . В одній з перших робіт [28-31] з отримання плівок дибориду хрому методом магнетронного розпилення при потужності генератора 500 Вт, потенціалі зміщення -50-100 В і при температурі керамічної підкладки 200°C вдалося здобути плівки фази CrB_2 з текстурою росту (00.1), які показали дуже високі значення твердості $\sim 4100-4700$ Нк і нанотвердості $\sim 42-49$ ГПа.

Впродовж досліджень в роботах [33-39] методом магнетронного неактивного розпилення (Ar) при потенціалі зміщення – 250 В та температурі підкладки $250-300^\circ\text{C}$ були отримані плівки дибориду хрому з колумнарною структурою та переважною орієнтацією росту кристалітів з площиною (0001), що паралельна підкладці, з розміром зерна 15-17 нм, значеннями нанотвердості 43 ГПа і модулем пружності 300 ГПа. При цьому автори зазначали, що плівки були надстехіометричними по бору, де відношення змінювалося в межах 2.1-2.4. В роботі [39] сильно текстуровані плівки CrB_2 , з текстурою росту, нормальною до площини (001), формувалися при температурі підкладки 400°C і мали найвищі значення нанотвердості і модуля пружності 51 ± 2 ГПа і 514 ± 10 ГПа, відповідно.

Дослідження формування плівок дибориду цирконію було проведено у роботах [40-45]. Використовуючи DC-магнетронне розпилення, досліджувалася залежність потужності розпилення (100–400 W) та ефекту температури розпилення ($500-900^\circ\text{C}$) на формування складу та структури плівок [40]. Було показано, що при всіх режимах розпилення формувалися сильнотекстуровані плівки з нормальною до площини (0001) текстурою зростання. Механічні властивості плівок, оцінені наноіндентуванням, показали, що всі плівки мають

твердість вище 45 ГПа, зменшений модуль Юнга в діапазоні 350-400 ГПа та високе пружне відновлення 70% при прикладеному навантаженні 9000 мН. Надалі авторами в роботах [30-31] на підкладці 4H-SiC (0001) при потужності 400 Вт, температурі 900°C і потенціалі зміщення -80 В були отримані епітаксійні плівки дибориду цирконію твердістю від 47 ГПа при кімнатній температурі і аномально високому пружному відновленню 96% у плівках.

В роботах [46-53] проведені дослідження формування структури та фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів (TaB_2 , VB_2 , HfB_2) методами ВЧ та ПС-магнетронному розпиленні. При цьому, не залежно від методу напилення при зміні параметрів були одержані різні морфологічні структури від аморфної до наноструктурованої стовбчатої, з текстурою зростання площиною (00.1). Найкращі фізико-механічні характеристики мали плівки стовбчатої структури з текстурою зростання площиною (00.1). Зміна відношення інтенсивностей дифрактометричних піків вказує на те, що плівки мають різний ступінь текстурованості [46]. За оптимальних умов осадження були отримані нанокристалічні сильнотекстуровані тонкі плівки $HfB_{2.4}$ і $TaB_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 20-40 нм, твердістю до 44 ГПа і аномально високим; а саме 88% - TaB_2 ; 87% - HfB_2 пружним відновленням. Зміна конструкції магнетронної системи [47] приводила до того, що відбувались формування нанокристалічних сильнотекстурованих плівок $HfB_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 5-7 нм, нанотвердістю до 45 ГПа і аномально високим до 90% - пружним відновленням [47].

2 ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ В БАГАТОШАРОВИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ ПІД ЧАС РІЗАННЯ

2.1 Теплові явища в процесі різання

Одним з найефективніших напрямів модифікування поверхневих властивостей різальної поверхні інструмента для металооброблення є нанесення наноструктурних, нанокompозитних і наношарових покриттів. Водночас, вплив цих об'єктів на розподіл температури на робочих поверхнях різального леза є однією з найважливіших характеристик умов роботи різального інструмента та має істотний вплив на закономірності зношування цих поверхонь.

Дослідженню питання розподілу тепла на передній і задній поверхнях різальних інструментів із нанесеними покриттями присвячено достатньо багато теоретичних і практичних робіт [54-61].

Одним із методів підвищення стійкості різального інструмента є нанесення на його робочі поверхні захисних покриттів. Як показують результати досліджень [62, 62], наноструктуровані плівкові покриття мають фізико-механічні характеристики, значно вищі, ніж аналогічні масивні матеріали [11, 58], що дає змогу використовувати такі покриття для підвищення зносостійкості різальних інструментів [64-66]. При цьому [67, 68] зміна структурного стану покриттів від аморфоподібного до нанокристалічного текстурованого приводить до поліпшення їхніх фізико-механічних властивостей.

Найпопулярнішими в даний час є багатошарові захисні покриття на основі нітриду, карбіду та карбонітриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN, а також Al₂O₃, унікальною властивістю якого є пониження теплопровідності з підвищенням температури. Крім того, що покриття поліпшують фізико-механічні властивості поверхонь різального інструмента, вони також впливають на розподіл температури в інструменті під час різання.

Проведений нами огляд результатів сучасних експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню впливу захисних покриттів на розподіл температури в різальному інструменті, показує, що на даний час немає

узгодженості щодо термозахисної функції багатошарових покриттів. Разом з інформацією про відчутне зменшення теплового навантаження в зоні оброблення у різальному інструменті із нанесеним покриттям наявні дослідження, які вказують на відсутність впливу покриття на динаміку поширення теплового потоку в інструменті.

Частина дослідників указує на істотний вплив покриттів у термозахисних процесах, що виникають під час механічного оброблення. Так, у роботах [69, 70] автори спостерігали пониження температури в робочій частині різального інструмента з покриттями TiAlN-П, TiAlN/ α -Al₂O₃-П і TiCN/ α -Al₂O₃-П. Температура понижувалася >150°C для TiAlN-П і TiAlN/ α -Al₂O₃-П та > 80°C для TiCN/ α -Al₂O₃-П. Аналогічний ефект помічено в роботах [71, 72]. В той же час, науковці [73] помітили тільки незначний термозахисний ефект покриття. Результати дослідження [74] вказують на те, що на температуру в зоні різання інструмента, покритого TiAlN+TiN, не впливає нанесене покриття, і вона змінюється тільки залежно від швидкості різання. Частина дослідників пов'язує зменшення теплового потоку, що поширюється вглиб різального інструмента, не з термозахисним чинником багатошарової структури, а зі зміною коефіцієнта тертя покриття, що і приводить до зменшення теплоти, яка переходить усередину інструмента. Такі висновки, представлені у роботах [75, 76], кажуть про те, що термоізолювальний ефект нанесених покриттів зовсім відсутній.

Теплові явища в процесі різання відіграють важливу роль. Вони задають температуру в зоні оброблення, яка впливає на характер утворення стружки, механічні та геометричні характеристики стружки, сили різання та мікроструктуру поверхні. Разом з тим, спостерігається значний вплив температури різання на інтенсивність затуплення інструмента й інтервал часу з високими стійкісними показниками.

Тут ми будемо розглядати різання без використання будь-якої охолоджувальної рідини — сухе різання, яке стає все більш популярним через турботу про безпеку навколишнього середовища. Крім того, від застосування цього типу різання можна досягти значного економічного ефекту, оскільки

охолоджувальні та мастильні матеріали, використовувані для оброблення, складають до 20% виробничих витрат. Однак слід також відзначити, що деякі переваги мастильно-охолоджувальних рідин не будуть доступні для сухого оброблення, і сухе оброблення буде прийнятним лише тоді, коли якість деталі та час оброблення, що досягаються через мокре оброблення, є такими ж або перевищувальні [77].



Рисунок 3 – Основні джерела тепла під час формування стружки при механічному обробленні [78]

У зоні стружкоутворення виділяють три основні зони, в яких в результаті контактної взаємодії та деформацій оброблюваного матеріалу відбувається генерування теплоти (рис. 3) [78]:

– Q_1 (перше джерело виділення теплоти) — це механічна робота, витрачена на пластичну деформацію та руйнування металу в процесі стружко утворення; область генерування цієї теплоти охоплює зону найбільших пластичних деформацій, тобто площину сколювання;

– Q_2 (друге джерело виділення теплоти) — це робота сил тертя на передній поверхні леза/різця; область генерування цієї теплоти — поверхня стружки та передня поверхня різця інструмента, які контактують одна з одною;

– Q_3 (третє джерело теплоти) — це робота сил тертя по задній поверхні леза інструмента; область генерування цієї теплоти — задня поверхня леза різця та відтворювана лезом поверхня різання, які контактують одна з одною.

Оскільки процес різання є зазвичай достатньо тривалим і стійким, то теплота, що безперервно виділяється за час роботи, також безупинно відводиться із зони різання (рис. 4) [79].

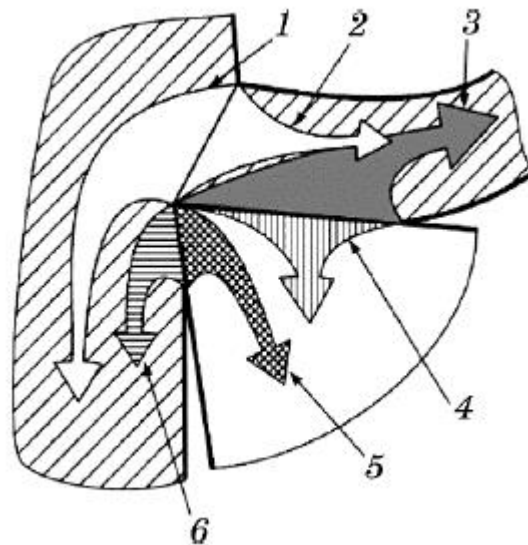


Рисунок 4 – Схеми руху теплових потоків під час різання без охолодження [79]:
 1 — частка теплоти деформації q_1 , що йде у заготовку; 2 — частка теплоти деформації q_2 , що йде у стружку; 3 — кількість теплоти q_3 , що виникає в результаті тертя між стружкою та передньою поверхнею інструмента; 4 — підсумковий потік теплоти q_4 , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту прирізцевої сторони стружки з передньою поверхнею інструмента; 5 — підсумковий потік теплоти q_5 , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту поверхні різання із задньою поверхнею інструмента; 6 — кількість теплоти q_6 , що виникає в результаті тертя між заготовкою та задньою поверхнею інструмента.

Частина теплоти Q_1 проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається q_1 . Велика частина теплоти Q_1 йде на нагрів стружки та виноситься нею із зони різання. Ця частина теплоти, що відводиться, позначається q_2 . Частина теплоти Q_2 йде на нагрів стружки. Ця частина теплоти позначається q_3 . Частина теплоти Q_2 , що нагріває метал різальної частини різця та

поступово поширюється по всьому його об'єму, — q_4 . Частина теплоти Q_3 нагріває метал різальної частини різця. Цей тепловий потік, що відводиться, позначається q_5 . Частина теплоти Q_3 проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається q_6 . [80]

2.2 Вплив захисних покриттів на процеси теплоперенесення

Зона контакту характеризується значним тепловиділенням в результаті того, що механічна робота різання переходить в теплову енергію. Поширення теплового потоку представляється рівнянням теплового балансу [80], яке описує рівновагу теплоти, що виділяється в зоні різання, і теплоти, що видаляється з неї за той же проміжок часу. Теплота, що переходить в інструмент, концентруючись у малих об'ємах матеріалу інструменту, приводить до сильного розігріву його поверхні та зниження ріжучих властивостей та зносостійкості інструменту.

Поверхнєве покриття, завдяки своїм властивостям, вносить деякі зміни в розподіл теплоти. Багатошарове покриття забезпечує функції пов'язані із екрануванням або блокуванням теплових потоків від фрикційних джерел тепла інструменту, впливає на характеристики тертя між поверхнями, змінює параметри процесів пластичної деформації тощо [81]. На даний час не існує узгодженості щодо тлумачення процесів термозахисної функції багатошарових покриттів [82-85].

Дослідження теплових процесів [86, 87], що відбуваються в зоні різання, показало теплові профілі та поле температур в різці з ріжучою пластиною без покриття та з тришаровим ($\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) покриттям. Аналіз даних (рис. 5 та 6) показує, що зменшення температури різання відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь-різець у випадку ріжучої пластини з покриттям. Менший коефіцієнт тертя приводить до зниження зносу різця та збільшення його стійкості.

Результати узгоджуються з дослідженнями [88], де встановлено, що максимальна температура зони різання формується поблизу ріжучої кромки для

тришарового покриття TiC / Al₂O₃ / TiN. Встановлено, що міжфазне тертя інструментальної стружки впливає на температурні поля при використанні інструмента з покриттям.

Розрахунки [89] показують, що пластична деформація є домінантним явищем тертя інтегрованим в молекулярно-механічну теорію тертя. Виділено складові цього явища: адгезія (m_a), яка включає зсув мікрозварних з'єднань, утворених контактними нерівностями поверхні під високим тиском і температурою; пластичну деформацію нерівностей (m_d), що викликає потік матеріалу при ковзанні тіла по іншому, що відповідає за статичний коефіцієнт тертя; розпорювальна дія закруглених ріжучих кромek (m_p), що створює канавку за рахунок пластичного потоку, але без видалення матеріалу.

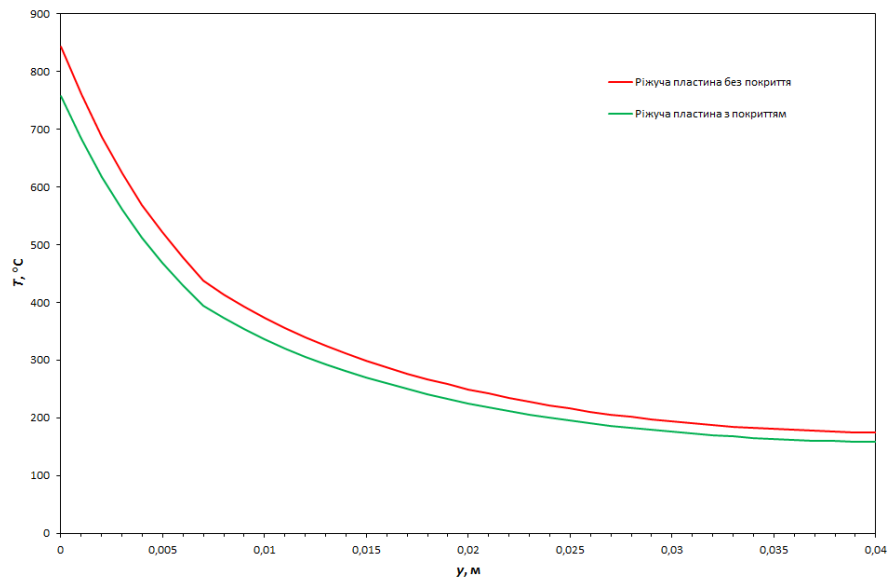


Рисунок 5 – Теплові профілі в різці з ріжучою пластиною без покриття та з покриттям в перерізі, що відповідає $x = 0,037$ м [87].

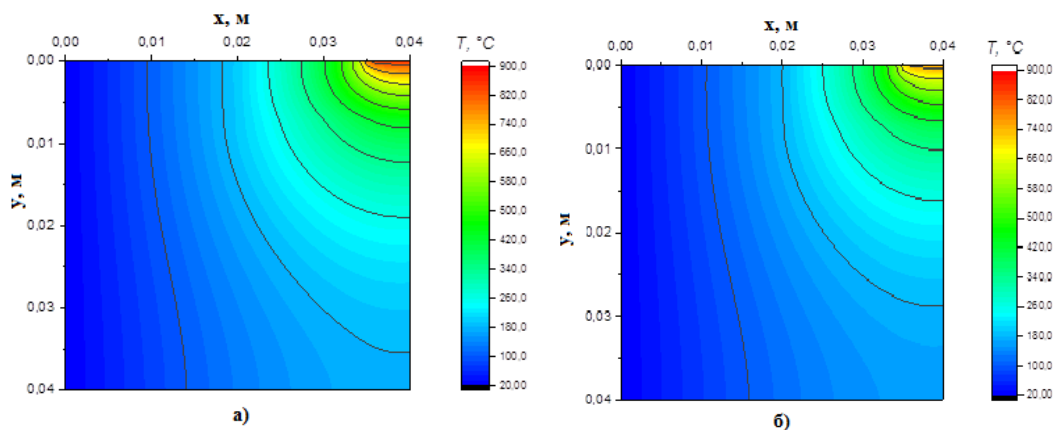


Рисунок 6 – Температурне поле в області різання: а) ріжуча пластина без покриття; б) ріжуча пластина з тришаровим покриттям [87].

На думку авторів [89], генезис тертя базується на трьох встановлених складових коефіцієнта тертя (максимальні значення в дужках): $m_a = 0-0,4(0,51)$, $m_d = 0-0,43(0,75)$ і $m_p = 0-0,4(1,0)$. Відповідно, важливим механізмом тертя є розорювання контактних поверхонь твердими нерівностями і частинками зношування. Однак його участь залежить від умов трибологічного контакту. Наявність покриттів з низьким коефіцієнтом тертя різко зменшує показники тертя.

В роботі [90] досліджено змінне місцеве тертя через відмінності контактної поведінки через наявність мікротекстур. Встановлено, що періодична або аперіодична мікроскопічна ієрархія на текстурованій поверхні інструменту змінює трибологічні характеристики та продуктивність різання металу. Покриття та текстура на твердосплавних штифтах зменшили тертя на 27 % порівняно з гладкими твердосплавними зразками без покриття. [91].

Моделювання процесу поширення тепла у пластинах з багатошаровим покриттям стосується багато наукових праць [60, 61, 92, 93].

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 з Al₂O₃, яке може бути виготовленим лише CVD-методом, має найліпшу хімічну стійкість і твердість у гарячому стані серед усіх твердих покриттів, але

має й слабкі адгезію шару та стійкість до термічних ударів через свою високу крихкість. З цієї причини PVD-покриття TiAlN було використано як заміник Al_2O_3 у програмах з перерваним різанням (фрезеруванням). Ще однією унікальною властивістю покриття з Al_2O_3 є пониження теплопровідності з підвищенням температури, що робить його придатним для високошвидкісних (високотемпературних) застосувань.

Власний внесок авторів у дослідження впливу захисних покриттів на процеси поширення тепла в різальному інструменті під час механічного оброблення представлено в роботах [60, 61, 92, 93].

В роботах [92, 93] розроблено математичний модель розподілу температури в різальній пластині із захисним покриттям під час оброблення деталі різанням із використанням чисельних методів за різних крайових умов.

В [60] проведено дослідження процесу зміни теплового стану поверхні металевої пластини з нанесеним на неї багат шаровим покриттям під впливом теплового навантаження на встановлену частину різальної крайки. В статті представлено не тільки теоретичні розрахунки в рамках математичного моделю, який був запропонований, а й проведено стійкісні випробування токарних різців з твердостопними пластинами ромбовидної форми CNMG 190616 марки T15K6 із захисним тришаровим покриттям ($TiCN/\alpha-Al_2O_3/TiN$) і без покриття під час точіння валків. Аналіз одержаних результатів показала найменшу інтенсивність зношування у пластині із покриттям у порівнянні з пластиною без покриття. У першому випадку знос пластини CNMG 190616 з покриттям за 15 хвилин склав 0,22 мм, а без покриття — 0,7 мм. Використовувалася загальноприйнята методика випробувань. Випробування проводилися протягом 15 хвилин роботи різця; при цьому критичний знос інструмента досягав 0,8 мм.

Результати дослідження показали, що захисне покриття малої товщини не виконує роль теплового бар'єра, який істотно зменшує тепловий потік у різальну пластину. Встановлено, що зменшення температури різання спостерігається за рахунок обмеження теплового потоку від тертя в зоні оброблення, що пояснюється меншим коефіцієнтом тертя пари «деталь–різець» у випадку, коли на

різальну пластину нанесено покриття. Коефіцієнт тертя з меншими значеннями надає менший знос різця, що приводить до підвищення його стійкості.

Подальші дослідження температурних явищ у поверхневих шарах різального інструмента було нами представлено в [61]. Динаміку теплового поля в досліджуваній системі моделювали в рамках раніше розробленого математичного моделю за допомогою методу скінченних елементів у поєднанні з чіткою різницевою схемою, що уможливило враховувати різні властивості матеріалу для різних елементів такої технологічної структури. Під час моделювання вважалося, що захисне покриття не змінює коефіцієнт тертя між заготовкою та різальним інструментом.

Досліджувалися декілька структур: інструмент без покриття, з одношаровим покриттям $TiAlN$, двошаровими $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ та $TiAlN/\alpha-Al_2O_3$. В якості еталона було використано модель інструмента без покриття. Порівняння результатів, яких було одержано для непокритого інструмента й інструментів з різними покриттями, показало, що розраховані температури в зоні контакту є найнижчими для інструмента без покриття. Встановлено, що вищі температури всередині інструмента більші для інструментів без покриття, ніж для інструментів з покриттями. Проведенням порівняльної аналізи встановлено, що для інструмента із покриттям $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ спостерігається найбільша зона високої температури, яка близька до поверхні інструмента. Результати дослідження показали, що покриття з низькою теплопровідністю можна використовувати як теплозахисний екран. Це може призвести до більш високих температур у зоні різання на поверхні інструмента, тоді як температура всередині деталю фрези буде дещо обмеженою. В роботі зроблено висновок про те, що наявність покриття на різальному інструменті зменшує частину теплоти, що передається в інструмент. В [8] зроблено висновок про можливість зменшення теплового навантаження на різальний інструмент під час переривчастого циклу роботи за допомогою багат шарового покриття, яке буде містити шар з низькою теплопровідністю, наприклад, з Al_2O_3 . Але наявність шару з низькою теплопровідністю неістотно впливає на теплове навантаження інструмента при безперервному оброблянні.

Значний внесок у дослідження термозахисного впливу багат шарових покриттів у різальному інструменті на поширення теплового навантаження під час механічного оброблення деталі було зроблено В. Гжешіком з колегами [54-56, 94-95].

2.3 Дослідження деформаційних процесів під впливом температури

Згідно синергетичній концепції розгляду процесів пластичної деформації [96-101] деформаційні зміни, напруження, густина дефектів ведуть себе не автономно, а самоузгоджено. На феноменологічному рівні така поведінка описується системою диференціальних рівнянь, які містять нелінійні доданки. Розв'язок таких систем ефективно представляється графічно у вигляді фазових портретів.

Модель, яку ми беремо за основу, це поверхнева плівкова структура для зміцнення та підвищення термічної стабільності ріжучого інструменту. Напишемо систему рівнянь для аналізу цієї моделі [101]:

$$\tau_{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (1)$$

$$\tau_{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g(T - 1)\varepsilon; \quad (2)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - \sigma\varepsilon. \quad (3)$$

Тут введені часи релаксації напружень τ_{σ} , температури τ_T та деформації τ_{ε} , температура T_e - температура вдалі від поверхні різання, тобто термостату, стала $g < 1$. Ці рівняння формально впливають із синергетичної системи Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє деформація, спряжене поле зводиться до напруження, а температура є керуючим параметром.

Використаємо метод фазової площини, який дозволяє визначити фазові портрети системи. Точний їх вигляд знаходиться шляхом числового інтегрування рівнянь методом Рунге-Кутта 4-го порядку точності [96-101]. Фактично, система рівнянь (1) – (3) є безрозмірною, але для зручності введемо масштаб τ_e для вимірювання часу. Оскільки $\tau_\sigma \ll \tau_e, \tau_T$, то в (2) можна покласти, $d\sigma/dt = 0$

Введемо безрозмірний час $z = t/\tau_e$ і параметр $\tau \equiv \tau_T/\tau_e$. Для визначення стійких станів системи з точки зору методу фазової площини необхідно знайти координати особливих точок.

Розглянемо можливі випадки.

1) $\varepsilon = 0$ отримаємо $T = T_e$. Таким чином, перша особлива точка $D(T_e, 0)$.

2) $\varepsilon \neq 0$. отримаємо критичну температуру різання $T_c = 1 + g^{-1}$. В результаті маємо координати другої точки $O(T_c; \sqrt{T_e - T_c})$. Очевидно, що система більше не має особливих точок.

1) Для точки $D(T_e, 0)$ показник Ляпунова має вид:

$$\lambda_D = \frac{1}{2} [g(T_e - 1) - \tau^{-1} - 1] \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1} \frac{g(T_e - 1) - 1}{[\tau^{-1} - g(T_e - 1) + 1]^2}} \right\}. \quad (4)$$

2) Для точки $O(T_c; \sqrt{T_e - T_c})$

$$\lambda_O = \frac{1}{2\tau} \left[(1 + g\sqrt{T_e - T_c}) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 8\tau \frac{g(T_e - T_c)}{(1 + g\sqrt{T_e - T_c})^2}} \right\} \right]. \quad (5)$$

Аналіз особливих точок показав, що показники Ляпунова можуть набувати лише дійсних значень, тобто точка D може бути лише або вузлом, або сідлом. Визначимо умови, за яких точка D є вузлом, а за яких – сідлом.

Із виразу (4) випливає, що:

а) якщо $g(T_e - 1) > 1$ (що аналогічно умові $T_e > 1 + g^{-1}$), то дріб у (4) додатний, отже, корінь в (4) більше 1, і залежно від того, віднімається або додається корінь у фігурних дужках, знак буде або “+” або “-”. Оскільки знак виразу в квадратних дужках має стале значення, то показники Ляпунова мають різні знаки. Висновок: точка D при $T_e > 1 + g^{-1}$ є сідлом;

б) якщо $g(T_e - 1) < 1$ (що аналогічно умові $T_e < 1 + g^{-1}$), то корінь в (4) менше 1, отже, показники Ляпунова мають однаковий знак. А оскільки при зазначеній умові вираз у фігурних дужках додатний, а вираз у квадратних дужках від’ємний, то показники Ляпунова від’ємні. Висновок: точка D при $T_e < 1 + g^{-1}$ є стійким вузлом.

2) Для точки O показники Ляпунова мають вигляд (5). Із співвідношення $\varepsilon = \sqrt{T_e - T_c}$, випливає, що точка реалізується лише при $T_e > 1 + g^{-1}$, оскільки ε – фізична величина, що не може набувати комплексних значень. Визначимо умови, залежно від яких показники Ляпунова набувають або комплексних, або дійсних значень. Знайдемо критичне значення τ_c , при переході через яке в (5) з’являється уявна частина

$$\tau_c = \frac{1 + 2g\sqrt{T_e - T_c} + g(T_e - T_c)}{8g(T_e - T_c)}.$$

Розглянемо можливі випадки:

а) при $\tau < \tau_c$ вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} < 1$, корінь в (5) є дійсним і меншим за 1

(оскільки у підкореновому виразі із 1 віднімають деяке додатне число, менше за 1); після віднімання в квадратних дужках із 1 кореня виходить дійсне додатне число. Отже, показники Ляпунова дійсні і від’ємні. Висновок: при $\tau < \tau_c$ точка O – стійкий вузол;

б) при $\tau > \tau_c$ вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} > 1$, корінь в (5) є уявним. Показники

Ляпунова – комплексні з від’ємною дійсною частиною. Висновок: при $\tau > \tau_c$ точка O – стійкий фокус.

Аналіз показників Ляпунова показує, що при значеннях $0 < T_e < T_c$ точка D подає стійкий вузол. Беручи до уваги, що за таких значень T_e особлива точка O не реалізується, робимо висновок – з плином часу система еволюціонує у відповідній точці D стаціонарний тепловий режим згідно з фазовим портретом, наведеним на рис. 7 а. При $T_e > T_c$ отримуємо стійкий фокус O (рис. 7 б).

Аналіз результатів дослідження та наведених математичних співвідношень показує, що фазовий портрет пластичної деформації характеризується наявністю двох особливих точок (див. рис. 7), які розглянуті відповідно для поверхні без покриття та із покриттям. Вхідними параметрами системи були обрані наступні значення: $T_e = 1$ та $T_e = 5$, $g = 0.5$, $\tau = 1$.

Спостерігається еволюція системи у відповідній точці $D(T_e, 0)$ у стаціонарному стані згідно з графіком, що наведений рисунку 7 а. У передкритичній області, де $T_e \leq T_c$ вона дає стійкий вузол. Результати вказують на те, що зростання параметра $\tau = \tau_T/\tau_e$ приводить до закручування траєкторій навколо особливої точки. Таким чином, цей стан відповідає відносно повільній зміні температури та швидкій зміні напружень, що характерно переривчастому режиму обробки різанням. При малих напруженнях або значному їх зниженні пластична деформація розвивається в режимі близькому до повзучості (рис. 7 а). При цьому втрати стійкості не відбуваються.

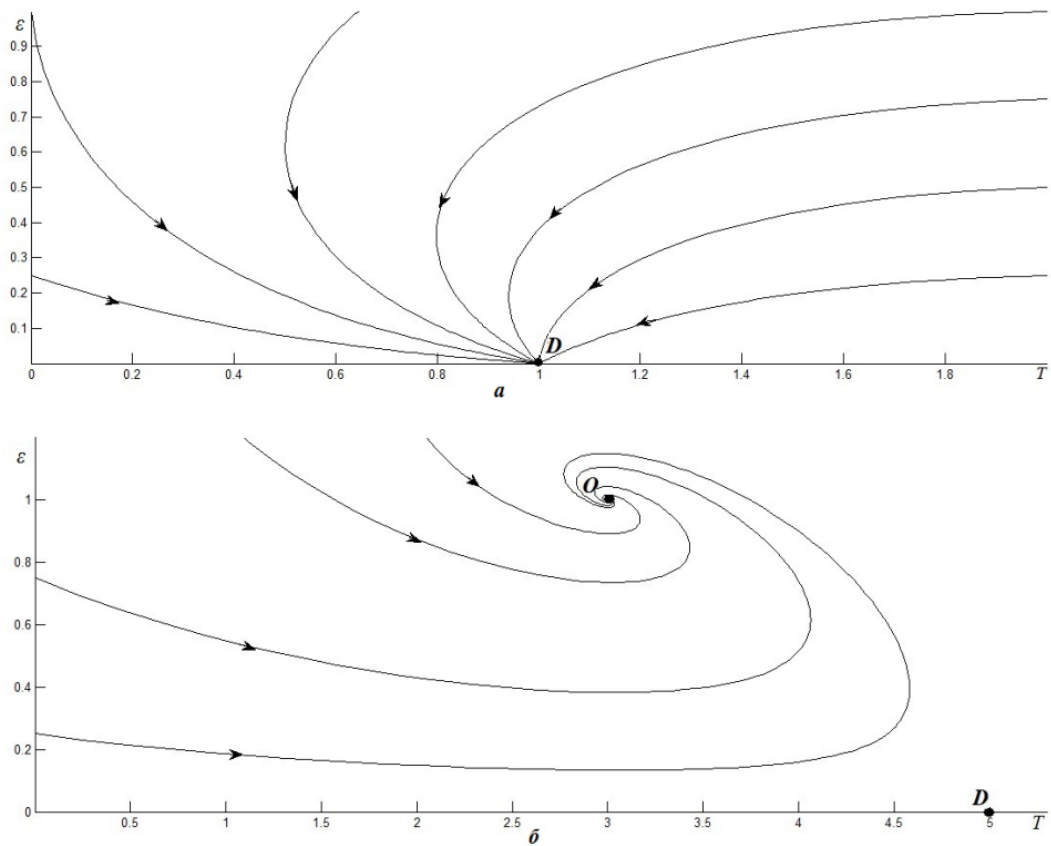


Рисунок 7 – Фазові портрети ($g = 0.5$, $\tau = 1$): а) $0 < T_e < T_c$, $T_e = 1$; б) $T_e > T_c$, $T_e = 5$

З ростом густини дислокацій, що характерно для багатошарового покриття, до значень, при яких їх взаємодія характеризується напруженням, створеним зовнішнім полем, поведінка ансамблю дефектів стає колективною, і принципову роль добувають процеси релаксації напруження [102]. При цьому фазовий портрет має вид (рис. 7 б), що відповідає поверхні із покриттям. При напруженнях, набагато вищих поля взаємодії дислокації, колективні ефекти піддаються зовнішньому впливу, а ансамбль дефектів еволюціонує до кінцевих густин дефектів. [91]

ВИСНОВКИ

Проаналізований вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структурного стану та фізико-механічних характеристик плівкових покриттів нітридів та боридів перехідних металів. Показано, що для плівок нітридів перехідних металів характерним є формування текстури площиною (111) або (100). Плівкові покриття при таких умовах мали найкращі фізико-механічні характеристики. Отримані енергетичні умови осадження, за яких будуть формуватися наноструктурні покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями.

Уперше визначено, що максимальний ефект на теплове поле різальної твердостопної пластини забезпечує тришарова система «твердостопна пластина/TiCN/Al₂O₃/TiN». Цей вплив зумовлений, перш за все, унікальними тепловими властивостями проміжного шару Al₂O₃; він має порівняно низьку температуропровідність, яка до того ж зменшується із підвищенням температури, що приводить до того, що в різальну вставку відводиться менше теплоти. Вплив захисних багатошарових нанокompозитних покриттів на розподіл температурних полів у системі «покриття–інструмент» залежить від режимів оброблення матеріалів та їхніх трибологічних характеристик. Ці трибологічні властивості покриття і, як наслідок, на процеси теплоутворення в зоні різання істотно впливає структурний стан покриття, який, в свою чергу, залежить від методів та умов осадження. Цей аспект не розкритий у проведених дослідженнях, що дає підґрунтя для подальшого удосконалення моделі теплоутворення під час різання вже з урахуванням вказаної особливості.

Досліджено вплив теплових полів на деформаційні процеси, що виникають у поверхневих шарах ріжучого інструменту в зоні різання. Запропонована модель тертя, яка враховує структурно-фазовий склад матеріалу покриття, деформаційні процеси в покритті та виникаючі напруження під впливом температурного потоку в області контакту. Досліджено термодинамічний вплив на фізико-механічні характеристики покриття методом фазової площини шляхом аналітичного

дослідження та побудови фазових портретів числовим інтегруванням відповідної системи диференціальних рівнянь алгоритмом Рунге-Кутта. Проведено аналіз показників Ляпунова для особливих точок системи, зроблені висновки щодо особливостей поведінки системи «динамічне напруження-деформація» для поверхонь інструментів із покриттям та без нього.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. G. V. Samsonov, Nitrides [in Russian], *Naukova Dumka*, Kiev (1969).
2. G. V. Samsonov, B. A. Kovenskaya, «The Electronic Structure of Boron Compounds,» в *Boron and Refractory Borides*, V. I. Matkovich, Ред., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977, pp. 5-18.
3. G. V. Samsonov, B. A. Kovenskaya, «II. The Nature of the Chemical Bond in Borides» в *Boron and Refractory Borides*, V. I. Matkovich, Ред., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977, pp. 19-30.
4. G. V. Samsonov, T. I. Serebryakova и V. A. Neronov, *Boridy*, Moskva: Atomizdat, 1975.
- W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy и J. A. Zaykoski, «Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium,» *Journal of the American Ceramic Society*, т. 90, pp. 1347-1364, 10 2007].
5. H. Holleck, “Material selection for hard coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A* , vol. 4, no. 6, pp. 2661–2669, 1986.
6. H. Holleck and V. Schier, “Multilayer PVD coatings for wear protection” *Surface and Coatings Technology* , vol. 76–77, pp. 328–336, 1995
7. A. A. Goncharov, A. N. Yunda, I. S. Kolinko, I., O. V. Maksakova, Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals, *High Temperature Material Processes* [this link is disabled](#), 2023, 27(1), pp. 31–52.
8. J. Musil, P. Banoch, P. Zeman, "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).
9. 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.
10. 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* 142–144 (2001) 78–84.

11. 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).
12. 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.
13. P.H. Майрхофер, Г. Тішлер, К. Міттерер, Мікроструктура та механічні/термічні властивості покриттів Cr–N, нанесених за допомогою реактивного незбалансованого магнетронного розпилення // *Технологія поверхонь і покриттів*, 142–144 (2001) 78–84.
14. J. Musil, H. Polakova, “Hard nanocomposite Zr–Y–N coatings, correlation between hardness and structure,” *Surf. Coat. Technol.* 27, 99-106 (2000).
15. O.V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, 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>.
16. A.D Pogrebnyak, et al., 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>
17. A. D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, 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).
18. A.D Pogrebnyak, et al., “Structure and properties of (Zr–Ti–Cr–Nb)N multielement superhard coatings,” *J. Superhard Mater.* 37, 101-111 (2015).
19. A.D Pogrebnyak, 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).

20. A.D Pogrebnjak, et al., "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).
21. C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil^c Thermal stability of PVD hard coatings// *Vacuum*. – 2003. – Vol. 71, Is. 1–2. – P. 279-284
22. A D Pogrebnjak, 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.
23. 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.
24. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene and I. Petrov, "Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 131909, 3 2005.
25. F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Low-stress superhard Ti–B films prepared by magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2003, 174–175, 744–753. [CrossRef]
26. P.H. Mayrhofer, M. Stoiber, Thermal stability of superhard Ti–B–N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2007, 201, 6148–6153.
27. M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark, Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties. *Thin Solid Films*. 2001, 401, 179–186.
28. M. Berger, E. Coronel and E. Olsson, "Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB₂ coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 185, pp. 240-244, 7 2004.
29. M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik and P. Kúš, "Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 82, pp. 278-281, 10 2007.

30. M. Mikula, B. Grančič, T. Roch, T. Plecenik, I. Vávra, E. Dobročka, A. Šatka, V. Buršíková, M. Držik, M. Zahoran, A. Plecenik and P. Kúš, "The influence of low-energy ion bombardment on the microstructure development and mechanical properties of TiB_x coatings," *Vacuum*, vol. 85, pp. 866-870, 2 2011.
31. F. Lofaj, T. Moskalewicz, G. Cempura, M. Mikula, J. Dusza and A. Czyska-Filemonowicz, "Nanohardness and tribological properties of nc-TiB₂ coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, pp. 2347-2353, 10 2013.
32. K. L. Dahm, L. R. Jordan, J. Haase and P. A. Dearnely, "Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings," *Surf. Coat. Technol.*, Vols. 108--109, pp. 413-418, 10 1998.
33. D. V. Shtansky, F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveiko, I. A. Bashkova, O. V. Malochkin, E. A. Levashov, N. B. D'yakonova and I. V. Lyasotsky, "Structure and properties of Ti--B--N, Ti--Cr--B--(N) and Cr--B--(N) coatings deposited by magnetron sputtering of targets prepared by self-propagating high-temperature synthesis," *Phys. Solid State*, vol. 47, pp. 252-262, 2 2005.
34. M. Audronis, P. J. Kelly, R. D. Arnell, A. Leyland and A. Matthews, "The structure and properties of chromium diboride coatings deposited by pulsed magnetron sputtering of powder targets," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 1366-1371, 11 2005.
35. M. Audronis, P. J. Kelly, A. Leyland and A. Matthews, "Microstructure of direct current and pulse magnetron sputtered Cr--B coatings," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1511-1516, 12 2006.
36. É. Hegedűs, I. Kovács, B. Pécz, L. Tóth, K. P. Budna and C. Mitterer, "Transmission electron microscopy of nanocomposite Cr--B--N thin films," *Vacuum*, vol. 82, pp. 209-213, 10 2007.
37. K. P. Budna, I. Neidhardt, P. H. Mayrhofer and C. Mitterer, "Synthesis-structure-property relations for Cr--B--N coatings sputter deposited reactively from a Cr--B target with 20 at% B," *Vacuum*, vol. 82, pp. 771-776, 4 2008.
38. K. P. Budna, P. H. Mayrhofer, I. Neidhardt, É. Hegedűs, I. Kovács, L. Tóth, B. Pécz and C. Mitterer, "Effect of incorporation on structure, properties and performance of magnetron sputtered CrB₂," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, pp. 3088-3093, 3 2008.

39. S. Zhang, Z. Wang, P. Guo, P. Ke, M. Odén and A. Wang, "Temperature induced superhard CrB₂ coatings with preferred (001) orientation deposited by DC magnetron sputtering technique," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 322, pp. 134-140, 8 2017.
40. M. Samuelsson, J. Jensen, U. Helmersson, L. Hultman and H. Högberg, "ZrB₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering from a compound target," *Thin Solid Films*, vol. 526, pp. 163-167, 12 2012.
41. L. Tengdelius, J. Birch, J. Lu, L. Hultman, U. Forsberg, E. Janzén and H. Högberg, "Magnetron sputtering of epitaxial ZrB₂ thin films on 4H-SiC(0001) and Si(111)," *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, pp. 636-640, 3 2014.
42. L. Tengdelius, M. Samuelsson, J. Jensen, J. Lu, L. Hultman, U. Forsberg, E. Janzén and H. Högberg, "Direct current magnetron sputtered ZrB₂ thin films on 4H-SiC(0001) and Si(100)," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 285-290, 1 2014.
43. L. Tengdelius, G. Greczynski, M. Chubarov, J. Lu, U. Forsberg, L. Hultman, E. Janzén and H. Högberg, "Stoichiometric, epitaxial ZrB₂ thin films with low oxygen-content deposited by magnetron sputtering from a compound target: Effects of deposition temperature and sputtering power," *J. Cryst. Growth*, vol. 430, pp. 55-62, 11 2015.
44. L. Tengdelius, J. Lu, U. Forsberg, L. Li, E. Janzén and H. Högberg, "ZrB₂ thin films deposited on GaN(0001) by magnetron sputtering from a compound source ZrB₂ target," *J. Cryst. Growth*, vol. 453, pp. 71-76, 11 2016.
45. E. Broitman, L. Tengdelius, U. D. Hangen, J. Lu, L. Hultman and H. Högberg, "High-temperature nanoindentation of epitaxial ZrB₂ thin films," *Scripta Mater.*, vol. 124, pp. 117-120, 11 2016.
46. Goncharov, A.A. Dub, S.N. Agulov, A.V. Petukhov, V.V. Structure, composition, and mechanical properties of thin films of transition metals diborides. *J. Superhard Mater.* 2015, 37, 422–428. [CrossRef].
47. Goncharov, A.A.; Yunda, A.N.; Komsta, H.; Rogalski, P. Effect of structure on physicomechanical properties of transition metals diboride films. *Acta Phys. Pol. A.* 2017, 132, 270–273. [CrossRef].

48. A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, S. N. Dub, V. A. Stupak and V. V. Petukhov, "Structure, composition, and physicomechanical characteristics of tantalum diboride films," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 107, pp. 285-290, 3 2009.
49. A. A. Goncharov, S. N. Dub and A. V. Agulov, "Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB₂ and Hf--B--N films," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 114, pp. 95-101, 1 2013.
50. A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, G. K. Volkova and V. A. Stupak, "Size effect on the structure of nanocrystalline and cluster films of hafnium diboride," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 108, pp. 368-373, 10 2009.
51. V. Buranich, A. Pogrebnyak, P. Budzynski, I. Shelest, A. Prószyński, D. Chocyk, A. Goncharov and A. Yunda, "Mechanical and tribological characterization of nanostructured HfB₂ films deposited from compound target," *SN Applied Sciences*, vol. 2, p. 563, 3 2020.
52. A.A. Goncharov, V.V. Petukhov, D.N. Terpii, P.I. Ignatenko Nanostructured films of vanadium borides. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of N.A.S. of Ukraine, 2005. – Vol. 27, Issue 7. – P. 865–872.
53. S. Yakovin, A. Zыkov, S. Dudin, A. Goncharov, I. Shelest Plasma assisted deposition of TaB₂ coatings by magnetron sputtering system. Problems of Atomic Science and Technology. – *Natsional'nyi Nauchnyi Tsentр*, 2017. – Vol. 107, Issue 1. – P. 187-190.
54. W. Grzesik and C. A. van Luttervelt, *Annals of the CIRP*, 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)
55. W. Grzesik and C. A. van Luttervelt, *Annals of the CIRP*, 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)
56. W. Grzesik, *Int. J. Machine Tools and Manufacture*, 46, No. 6: 651 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.07.009>
57. W. Grzesik, J. Jedrzejewski, W Kwasny, and W Modrzycki, *J. of Machine Engineering*, 8, No. 3: 91 (2008).

58. Sh. N. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, V. Schulze, H. Attia, P.-J. Arrazola, R. M'Saoubi, and C. Saldana, *CIRP Annals–Manufacturing Technology*, 66, No. 2: 731 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.002>
59. W. Grzesik, P. Niesłony, and M. Bartoszuik, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 33, No. 1: 5 (2009).
60. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, and L. Vasilyeva, *High Temperature Material Processes: An International Quarterly Journal of High-Temperature Plasma Processes*, 22: 279 (2018); <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2018029411>.
61. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva, and D. Belous, *High Temperature Material Processes: An International Quarterly Journal of High-Temperature Plasma Processes*, 24: 81 (2020); <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2020033202>
62. A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, G. K. Volkova, and V. A. Stupak, *Phys. Met. Metallogr.*, 108: 368 (2009) (in Russian); <https://doi.org/10.1134/s0031918x0910007x>
63. A. A. Goncharov, G. K. Volkova, V. A. Konovalov, and V. V. Petukhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 28, No. 12: 1621 (2006) (in Russian).
64. A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, G. Abadias, V. Ivashchenko, O. V. Sobol, S. Jurga, and E. Coy, *Ceramics International*, 42: 11743 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.095>
65. A. D. Pogrebnyak, I. F. Isakov, M. S. Opekunov, S. M. Ruzimov, A. E. Ligachev, A. V. Nesmelov, and I. B. Kurakin, *Physics Letters A*, 123: 410 (1987); [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90043-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90043-0)
66. 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)
67. A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, and V. V. Petukhov, *J. Super-hard Mater.*, 37: 422 (2015); <https://doi.org/10.3103/S1063457615060076>
68. 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>

69. A. D. Pogrebnjak, M. Il'jashenko, O. P. Kul'ment'eva, V. S. Kshnjakin, A. P. Kobzev, Y. N. Tyurin, and O. Kolisnichenko, *Vacuum*, 62: 21 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00109-9)
70. I. Krajnović, W. Daves, M. Tkadletz, T. Tepperneegg, T. Klünsner, N. Schalk, C. Mitterer, C. Tritremmel, W. Ecker, and C. Czettl, *Surface and Coatings Technology*, 304: 134 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.041>
71. W. Grzesik, M. Bartoszuik, and P. Nieslony, *J. of Materials Processing Technol.*, 164–165: 1204, (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.136>
72. W. Grzesik, P. Niesłony, and M. Bartoszuik, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 33, No. 1: 5 (2009).
73. J. Zhang and Z. Liu, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 91: 59 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0024-8>
74. Y. Li, G. Zheng, X. Cheng, X. Yang, R. Xu, and H. Zhang, *Materials*, 12: No. 19: 3266 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12193266>
75. İ. Uzun and K. Aslantas, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 54: 899 (2011); <https://doi.org/10.1007/s00170-010-3012-9>
76. S. Chinchankar and S. K. Choudhury, *Procedia Materials Science*, 6: 996 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.170>
77. P. S. Sreejith and B. K. A. Ngoi, *J. of Materials Processing Technol.*, 101: 287 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00445-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00445-3)
78. B. Haddag, S. Atlati, M. Nouari, and M. Zenasni, *Heat Mass Transfer*, 51: 1355 (2015); <https://doi.org/10.1007/s00231-015-1499-1>
79. A. N. Reznikov, *Teplofizika Protssessov Mekhanicheskoy Obrabotki Materi-alov* (Moscow: Mashinostroenie: 1981) (in Russian).
80. О. А. Гончаров, Д. О. Білоус, А. М. Юнда, О. В. Хоменко, Є. В. Міроненко, Л. В. Васильєва, С. А. Гончарова. Процеси теплоперенесення в багатошарових нанокмпозитних системах під час різання. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022. 20, №2. С. 385–422.
81. B. Haddag, S. Atlati, M. Nouari, and M. Zenasni, *Heat Mass Transfer*, 51: 1355 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00231-015-1499-1>.

82. B. Wang, Z. Liu, X. Hou, and J. Zhao, *Materials (Basel, Switzerland)*, 11, No. 4: 461 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11040461>.
83. W. Zhang, J. Weng, K. Zhuang, *Int J Adv Manuf Technol*, 118: 2105 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08103-1>.
84. D. Ulutan, and T. Özel, *Journal of Materials Processing Technology*, 213: 2217 (2013).
85. W. Grzesik, J. Rech, and K. Żak, *Wear*, 317, No. 1-2: 8 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.05.003>.
86. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous and L. Vasilyeva, *High Temp. Mater. Process.*, 22: 279 (2018). <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2018029411>.
87. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva and D. Belous, *High Temp. Mater. Process.*, 24: 81 (2020). <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2020033202>
88. W. Grzesik, M. Bartoszek, and P. Nieslony, *Journal of Materials Processing Technology*, 164-165: 1204 (2005).
89. I. V. Kragelsky, M. N. Dobychin, V. S. Kambalov, *Friction and wear: calculation methods* (Pergamon: Elsevier: 2013).
90. Y. Guo, C. Saldana, W. D. Compton, and S. Chandrasekar, *Acta Materialia*, 59, No. 11: 4538 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.076>.
91. D. A. Belous, A. Yu. Badalian, A. A. Goncharov, O. V. Khomenko, and S. A. Goncharova, Influence of Protective Nanocomposite Coatings on the State of Thermal and Strain Fields in Cutting Plate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 11: 1495–1508 (2022) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.44.11.1495.
- 92.A. A. Goncharov, A. N. Yunda, R. Y. Bondarenko, S. A. Goncharova, L. V. Vasilyeva, and A. V. Agulov, *Int. Conf. on Nanomaterials: Application & Properties—NAP* (2016), p. 02NEA06; <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757301>.
93. A. A. Goncharov, A. N. Yunda, S. A. Goncharova, D. A. Belous, S. V. Koval, and L. V. Vasilyeva, *2017 IEEE 7th Int. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties—NAP* (2017), p. 01FNC19; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190209>

94. E. Usui and T. Shirakashi, *Proceedings of the Winter Annual Meeting of the American Society Mechanical Engineers*, 7: 13 (1982).
95. M. H. Dirikolu, T. H. C. Childs, and K. Maekawa, *Int. J. of Mechanical Sci-ences*, 43, No. 11: 2699 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(01\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(01)00047-9)
96. H. Haken, *Synergetics* (Moskov: Mir: 1980). (in Russian).
97. A. V. Khomenko, D. S. Troshchenko, L. S. Metlov, P. E. Trofimenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 15, No. 2: 203 (2017). <https://doi.org/10.15407/nnn>. (in Russian).
98. A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, *Journal of Physical Studies*, 11, No. 3: 268 (2007).
99. A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, *Fluctuation and Noise Letters*, 7, No. 2: 111 (2007). <https://doi.org/10.1142/S0219477507003763>.
100. O. Mazur, K.-I. Tozaki, Y. Yoshimura, and L. Stefanovich, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 599: 127436 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2022.127436>.
101. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, and K. Khomenko, *Tribology Letters*, 65, No. 2: 71 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0853-5>.
102. B. N. Mordyuk, O. O. Mikosyanchik, and R. G. Mnatsakanov, *Metallophysics and Advanced Technologies*, 42, No. 2: 175 (2020). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.02.0175>. (in Russian).