

**В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова*, Т. Ю. Калашніков,
О. І. Миколайчук**

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,

м. Київ, Україна

*losktv1@bigmir.net

Отримання багат шарових покриттів з газової фази за участю сполук TiC, TiN на твердому сплаві BK8

Досліджено фазовий і хімічний склад, структуру, товщину, мікротвердість, експлуатаційні властивості твердого сплаву BK8 з багат шаровими покриттями, отриманими методами дифузійного титанування, титаноалітування, азототитанування, азототитаноалітування. Останні два методи поєднують азотування за температури 540 °C впродовж 20 год з наступним титануванням або титаноалітуванням. Встановлено, що сформована при азототитаноалітуванні композиція шарів TiN, TiC виконує при хіміко-термічній обробці бар'єрні функції. Утворений бар'єр повністю гальмує проникнення алюмінію й кисню в основу і сприяє формуванню на поверхні сполуки AlCoTi₂, мікротвердість якої завдяки розчиненню азоту досягає 12,6 ГПа. Максимальна мікротвердість для шарів TiC становить 31,0–35,5 ГПа, для TiN – 20,0–21,5 ГПа. Стійкість азототитаноалітованих багат шарових непереточуваних твердосплавних пластин BK8 при обробці різанням сталі У8А зросла в порівнянні з вихідною в 10,5 разів.

Ключові слова: багат шарові покриття, титанування, титаноалітування, азототитанування, азототитаноалітування, нітрид, структура, мікротвердість, зносостійкість.

ВСТУП

При вирішенні проблеми підвищення довговічності та надійності деталей машин, інструментів, оснастки велике значення мають пошук і розробка нових захисних покриттів. Це дозволить підвищити термін служби виробів, продуктивність праці, скоротити витрати металу на запасні частини, знизати простої обладнання, підвищити економію енергетичних ресурсів [1–3]. В теперішній час існує велика кількість способів нанесення покриттів тугоплавких сполук на поверхню виробів зі сталей і твердих сплавів. В роботах останніх років викладено результати досліджень хромування сталей порошковим методом з метою підвищення зносо- та корозійної стійкості [4], отримання шарів карбіду титану TiC з високою пористістю для використання в медицині [5], формування методом фізичного осадження з газової фази шарів на основі багатокомпонентних нітридів перехідних металів [6, 7], дифузійного борування сталей [8, 9], дифузійної металізації азотованих інструментальних сталей, твердих сплавів, металізації сплавів з попередньо нанесеними карбідними шарами [10, 11] та ін.

Слід зауважити, що виробничий досвід показав доцільність використання в якості покриттів на твердих сплавах карбідів, нітридів перехідних металів

IV–VI груп періодичної системи, насамперед покриттів на основі карбіду і нітриду титану (TiC, TiN), з оксиду Al_2O_3 [12, 13], для яких типові цілий комплекс високих властивостей: значна мікротвердість та корозійна стійкість, низький коефіцієнт тертя зі сталлю, значні бар'єрні властивості композиції шарів TiC, TiN.

Перспективним і практично не розробленим напрямком хіміко-термічної обробки (ХТО) є отримання на поверхні сталей і твердих сплавів покриттів після двох-, трьохкомпонентного насичення. Можна припустити, що отримані таким чином покриття будуть поєднувати і в багатьох випадках підсилювати позитивні властивості покриттів після однокомпонентного насичення. Відомо, що методами ХТО отримати на сталях і твердих сплавах шари нітрідів перехідних металів можна лише поєднанням азотування з наступним насиченням перехідним металом, наприклад титаном. В [10, 15] показано, що нітридний шар TiN формується після азотування з наступним титануванням лише на армко-залізі. На сталях 20, 45, У8А, У10А, Х12М, твердих сплавах формується двошарова композиція TiC, TiN. Шар на основі карбонітриду TiCN за прийнятих умов ХТО на сталях і твердих сплавах не утворюється.

При двохкомпонентному і трьохкомпонентному насиченні сплавів, наприклад Zr і Ti, Ti і V, Ti, V і Cr та ін., утворюються шари на основі карбідів металів, більш схильних до карбідоутворення, леговані другим насичуючим елементом [16, 17]. Проблеми захисту металів і сплавів від дії агресивного газового середовища при високих температурах в багатьох випадках успішно вирішуються покриттями на основі алюмінію, хрому, титану й алюмінію тощо [18, 19]. В процесі титаноалітування на вуглецевих і твердих сплавах формується багатошарове покриття на основі карбіду TiC і зони з підвищеним вмістом алюмію на границі TiC–основа. На твердих сплавах, крім того, присутня зона зі значним вмістом кисню, яка окрихчує покриття і значно знижує його властивості.

Авторами роботи запропоновано комплексний тип обробки, який дозволяє отримати на поверхні твердих сплавів багатошарове покриття на основі сполук TiC, TiN, Al_2O_3 поєднанням азотування з наступним титаноалітуванням. Дослідження останніх років направлені на підвищення якості відомих покриттів і створення нових, покращення методів їх отримання, розширення номенклатури матеріалів для поверхневої обробки.

Основна перевага твердих сплавів з покриттями – збільшення терміну експлуатації, що залежить від типу покриття, складу вихідного сплаву, умов різання. Покриті багатогранні непереточувані твердосплавні пластини (БНТП) дозволяють підвищувати продуктивність праці при металообробці, це забезпечує мінімальний знос при більш високих швидкостях різання. Покриття на БНТП є більш економічно вигідними завдяки зменшенню часу на заміну пластин і, таким чином, сприяють зростанню продуктивності праці. Крім того, при наявності TiO_2 зменшується коефіцієнт тертя в зоні контакту покриття з контртілом, що забезпечує зменшення сили різання. Водночас необхідна потужність при точінні може зменшуватися до 15 %.

Результати досліджень причин позитивного впливу тонких твердих покриттів на робочі характеристики БНТП наведено в багатьох роботах [2, 3, 12, 13]. Одна з причин цього явища очевидна – це висока твердість, яка може досягати 40 ГПа для карбіду TiC, запропонованого в роботі як покриття. Таким чином, покриті БНТП поєднують високу твердість і зносостійкість покриття з твердістю й міцністю основи. Слід зазначити, що запропоновані авто-

рами покриття отримано методом ХТО, що гарантує їм високу адгезію з основою. Відомо, що шари TiC, TiN [10, 15] виконують бар'єрну роль, це, в свою чергу, сприятливо впливає на розподіл хімічних елементів в покритті під час ХТО, а також при точінні вони зменшують дифузійну взаємодію між покриттям, БНТП і матеріалом, що оброблюється, і, таким чином, зменшується дифузійний знос покритого виробу.

Аналіз літературних джерел свідчить про недостатню вивченість процесів нанесення на тверді сплави азототитаноалітних покриттів, тому метою роботи було подальше розширення уявлень щодо формування, будови, властивостей покриттів на твердих сплавах за участю Ti, Al, N, C і визначення доцільності практичного використання розроблених покриттів.

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом дослідження було обрано твердий сплав ВК8, для нанесення на його поверхню покриттів використали азотування (540 °С, 20 год) з наступним дифузійним насиченням титаном і алюмінієм в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску.

Процеси металізації проводили за температури 1050 °С впродовж 2–6 год. Вихідним компонентом при титануванні був титан, при титаноалітуванні – суміш порошків Ti (30 %) *, Al (20 %), хлористого амонію NH₄Cl (5 %), оксиду алюмінію Al₂O₃ (45 %); останній використали як інертну добавку, що попереджує спікання вихідної суміші при титаноалітуванні.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження фазового складу

Товщину і мікротвердість покриттів на сплаві ВК8 наведено в таблиці. Аналіз отриманих результатів по азотуванню твердих сплавів [20–22] показав, що фазовий склад і структура поверхневих зон твердого сплаву після азотування не змінилися. Кобальт відповідно до діаграми стану Co–N [23] розчиняє незначну кількість азоту, а також утворює нітриди Co₃N, Co₂N. Останніх сполук в досліджених покриттях виявлено не було. Відомо, що при азотування в ам'яку при температурі 1050–1200 °С в структурі сплаву групи ТК утворюються шари на основі нітриду TiN або карбонітриду Ti(C,N) [12, 13]. Товщина шару нітриду TiN залежить від вмісту карбіду титану TiC в основі та величини його зневуглицювання при азотуванні. Сплави групи ВК, до яких відноситься досліджуваний сплав ВК8, не схильні до зневуглицювання і тому формування шару TiN при температурі азотування (540 °С) маловірогідно.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що азот в процесі азотування розчиняється в кобальтовій зв'язці і проникає в твердий сплав на відстань 250–260 мкм. Присутність азоту підтверджується результатами мікрорентгеноспектральних досліджень поверхні сплаву ВК8 після азотування (рис. 1).

Рентгенофазний аналіз показав присутність після азотування фаз WC і Co (рис. 2). Слід зазначити, що періоди кристалічної ґратки азотованого кобальту ($a = 0,2604$ нм, $c = 0,6756$ нм) відрізняються від періодів вихідного ($a = 0,2510$ нм, $c = 0,4091$ нм). Аналіз фазового складу отриманих покриттів дозволив зробити висновок, що формування шарів фаз проникнення відбувається в основному за рахунок вуглецю й азоту основи екстракцією останніх до

* Тут і далі склад елементів покриття наведено в % (за масою).

поверхні. Причому фазовий склад покриттів визначається попередньою обробкою й технологічними параметрами ХТО (див. таблицю).

Фазовий склад та властивості покриттів на твердому сплаві ВК8

Покриття	Вид ХТО, T, °C, τ, год	Зона покриття	Фазовий склад	Період кристалічної ґратки a, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	Титанування, 1050, 2	Зона сполук	TiC	0,4329	4,0	32,5
2	Титанування, 1050, 4	Зона сполук	TiC Co ₆ W ₆ C	0,4327 1,0897	4,0 5,0–5,5 0,5–1,0	31,5
3	Титанування, 1050, 6	Зона сполук	TiCo TiC Co ₆ W ₆ C	0,2986 0,4325 1,0895	0,5 5,5–6 0,5–1,5	31,0
4	Азототитанування, 1050, 2	Зона сполук	TiC TiN	0,4329 0,4226	3,0 5,0–5,5	32,0 21,5
5	Титаноалітування, 1050, 2	Зона сполук	AlCoTi ₂ TiC (Ti,Al)Co ₂	0,2950 0,4333	8,0 7,0 7,5	8,5–9,0 29,0 10,0
		Перехідна зона з підвищеним вмістом кисню	WC Al ₂ O ₃ Co ₆ W ₆ C		9,0	12,5
		Перехідна зона з підвищеним вмістом алюмінію	WC αAl		10,0	14,0
6	Азототитаноалітування, 1050, 4	Зона сполук	AlCoTi ₂ TiC TiN	0,2982 0,4319 0,4226	4,0 4,5 4,0	12,6 35,5 20,0
7	Азототитаноалітування, 1050, 2	Зона сполук	AlCoTi ₂ TiC TiN	0,2980 0,4320 0,4224	8,5 3,0 4,0	12,5 36,0 21,0

При титануванні можливе утворення покриттів з різним фазовим складом і з різною кількістю шарів (див. таблицю): однофазні покриття на основі сполуки TiC (покриття 1), двофазні на основі карбідів TiC, Co₆W₆C (покриття 2), трьохфазні на основі сполук TiC, Co₆W₆C, CoTi (покриття 3). Цілком зрозуміло, що на перших етапах титанування утворюється шар фази TiC, при зростанні товщини якого збільшується дефіцит вуглецю і вірогідність участі у формуванні сполуки TiC вуглецю карбіду WC. І тому можливе протікання наступної реакції: 6WC + 6Co – Co₆W₆C + 6C. Шар сполуки Co₆W₆C буде розташовуватись на границі з основою, а виділений вуглець дифундувати до поверхні і взаємодіяти з титаном.

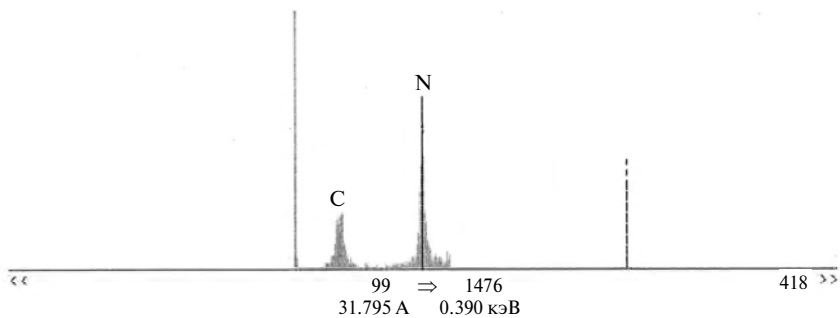
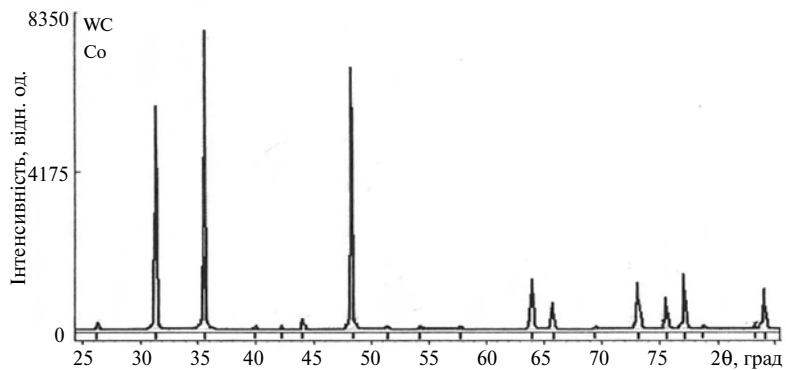
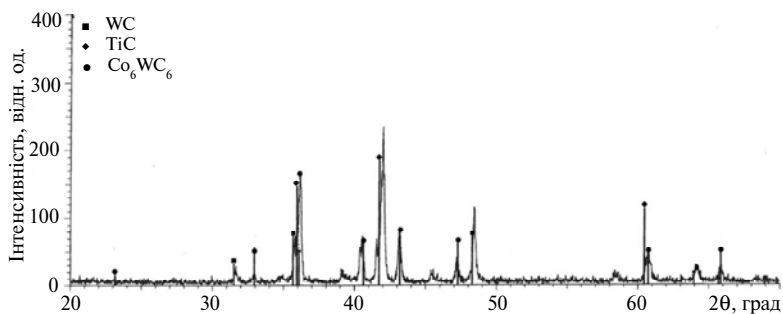


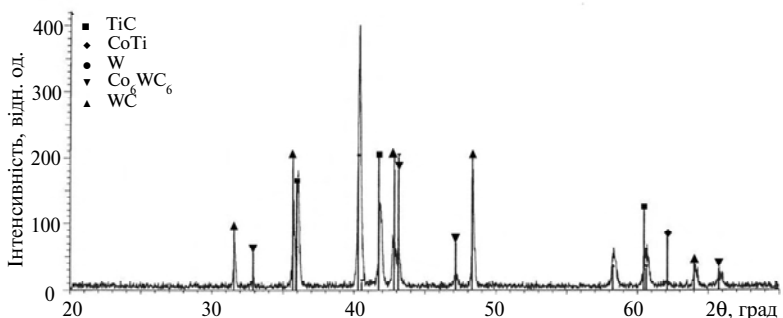
Рис. 1. Рентгенівські спектри поверхні твердого сплаву ВК8 після азотування: $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20$ год.



a



б



в

Рис. 2. Дифрактограми поверхні твердого сплаву після азотування, $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20$ год (*a*); після титанування, $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ (*б*) і 4 (*в*) год; після азототитаноалітування, $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год (*з*).

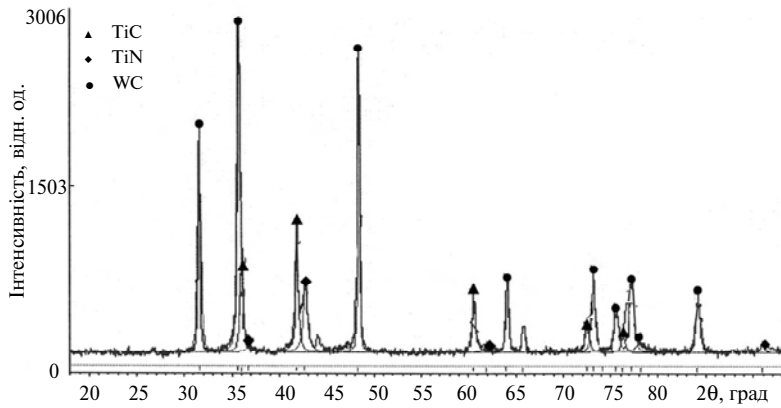


Рис. 2. (Продовження).

Дефіцит вуглецю, який проявляється в покритті при подальшому часі насичення (покриття 3) призводить до утворення на поверхні шару інтерметаліду $TiCo$. Відомо [2, 3], що сполука Co_6W_6C має досить високу твердість і крихкість, тому може знижувати експлуатаційні властивості твердих сплавів. Покриття 4, що утворено при титануванні азотованого сплаву, складається з шарів сполук TiC , TiN , останній примикає до основи і при титануванні утворюється першим. З кінетичних кривих росту шарів TiC , TiN видно, що залежність товщини покриттів від часу насичення близька до параболічної (рис. 3). Шар TiN гальмує дифузійний потік вуглецю до поверхні і таким чином уповільнює швидкість росту шару TiC , а також робить маловірогідним утворення шарів Co_6W_6C і $CoTi$.

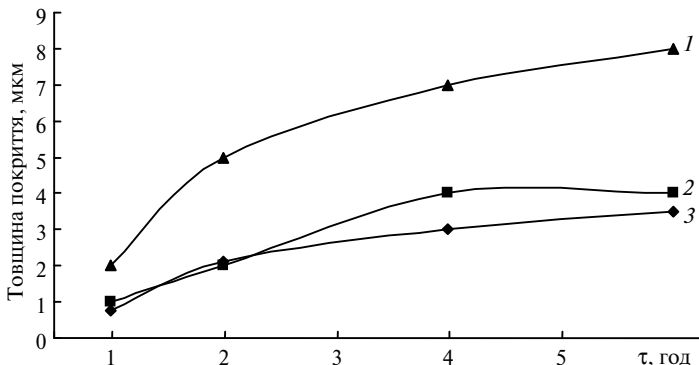


Рис. 3. Кінетика росту азототитаноалітних покриттів на сплаві ВК8, $T = 1050$ °C: $TiN + TiC$ (1), TiN (2), TiC (3); попереднє азотування за $T = 540$ °C, $\tau = 20$ год.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що комбінація шарів TiN , TiC на поверхні азототитаноалітованого твердого сплаву ВК8 має бар'єрні властивості, які визначають фазовий і хімічний склад, структуру покриттів.

Титаноалітовані покриття на твердому сплаві (покриття 4) складаються із зони сполук і перехідної зони з очікуваними низькими механічними властивостями (рис. 4). Остання формується за рахунок проникнення в основу кисню й алюмінію. Азототитаноалітовані покриття (покриття 6, 7) мають в структурі бар'єрну композицію з шарів TiC , TiN , яка при ХТО повністю припиняє проникнення кисню й алюмінію в основу. За такої умови утворюється бага-

тошарове покриття: TiN, TiC, AlCoTi₂, Al₂O₃. Розподіл елементів за товщиною титаноалітованих і азоттитаноалітованих покриттів наведено на рис. 4, 5. Особливістю розподілу елементів в титаноалітованих покриттях є присутність в зовнішньому шарі AlCoTi₂ певної кількості азоту, що приводить до збільшення мікротвердості цієї сполуки (див. таблицю). Крім того, характер розподілу азоту в основі дає можливість зробити висновок, що азот розчиняється в кобальті.

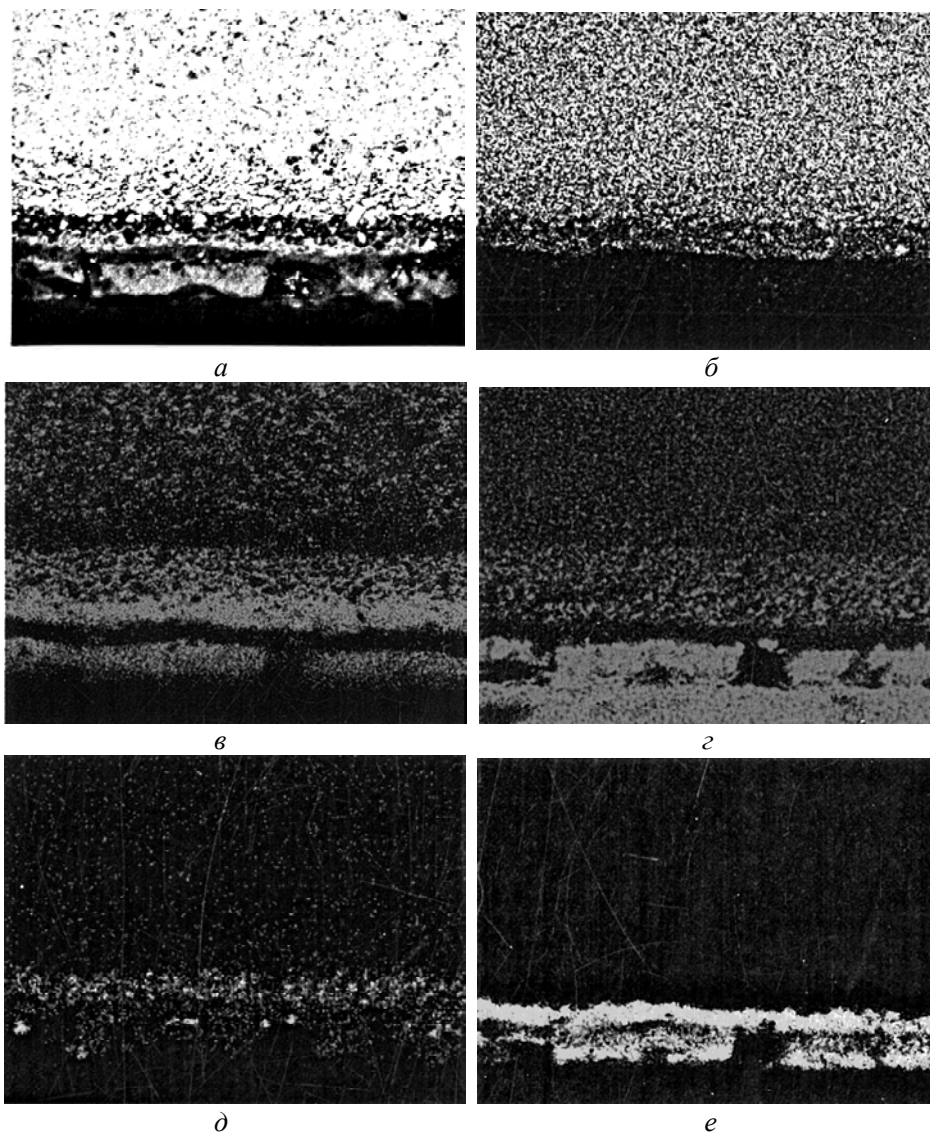


Рис. 4. Мікроструктура у відбитих електронах (а) і карта розподілу елементів в покритті на сплаві ВК8: характеристичне рентгенівське випромінювання у вторинних електронах W (б), Co (в), Al (г), O (д), Ti (е) після титаноалітування; $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год, Ti – 95 %, Al – 5 %.

Мікроструктурним аналізом встановлено, що отримані покриття після травлення реактивом Мураками на поперечному зрізі виглядають як світлі й світло-сірі смуги з чіткою слабозвиненою границею між окремими шарами

й основою (див. рис. 3, 4). В оптичному мікроскопі шар нітриду титана TiN має характерний для даної сполуки склад, близький до стехіометричного, жовто-золотавий колір і легко ідентифікується. В покриттях після завершення ХТО й охолодження виробів до кімнатної температури не виявлено пор, сколів, відшарувань. Злами шарів TiC в покриттях 1–3, як показали результати досліджень (див. рис. 4), мають крихкий міжкристалічний характер. Зерна в покриттях TiC практично однакові за розмірами по всій товщині (0,1–0,5 мкм). Злами шарів CoTi, Co₆W₆C є транскристалічними (покриття 2, 3).

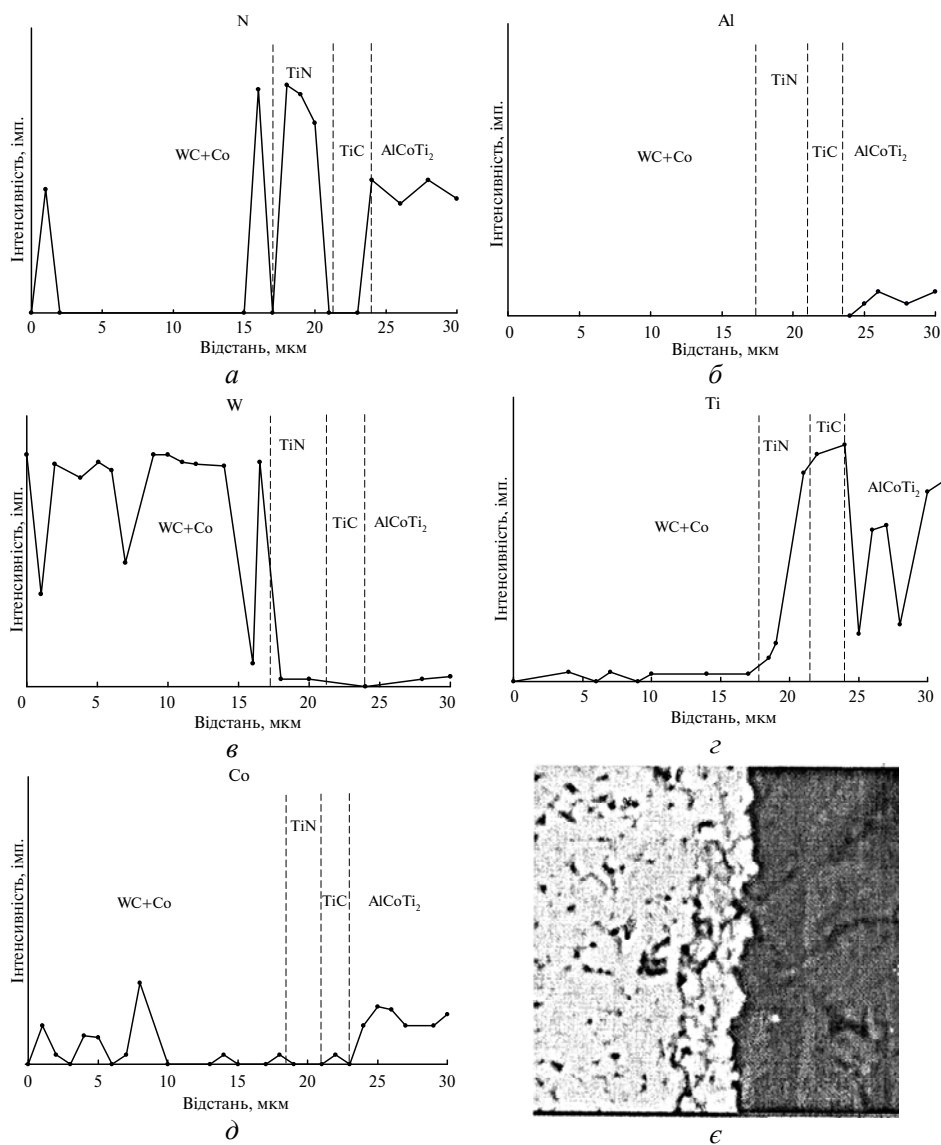


Рис. 5. Розподіл елементів в азототитаноалітованому покритті (а–д), мікроструктура покриття (е).

До позитивних властивостей отриманих покриттів можна віднести високу мікротвердість (див. таблицю). В першу чергу це стосується шарів TiC, для яких мікротвердість досягає 36,0 ГПа (покриття 7), нітриду TiN – 21,5 ГПа (покриття 4, 7), а також шарів інтерметаліду AlCoTi₂ – 12,6 ГПа. Потрібно

відзначити присутність на зовнішній стороні шару сполуки Al_2O_3 , яка має високу твердість, сприяє зростанню жаростійкості і виконує бар'єрні функції.

Також було проведено випробування на стійкість БНТП зі сплав ВК8 з покриттям при різанні сталі У8А. Ріжучі властивості БНТП з покриттями порівнювали з ріжучими властивостями пластин без покриттів. При цьому визначали коефіцієнт підвищення стійкості, як відношення часу стійкості пластин з покриттями до часу стійкості пластин без покриттів. Пластини для експерименту було вибрано з однієї партії. Оцінку зношування пластин проводили по розмірам лунки на поверхні за певний час випробувань. Максимальний розмір лунки становив 0,8 мм (рис. 6). Результати досліджень показали, що методи ХТО за позитивним впливом на стійкість БНТП при точінні сталі У8А розташовуються наступним чином: титаноалітування, титанування, азототитанування, азототитаноалітування (рис. 7).

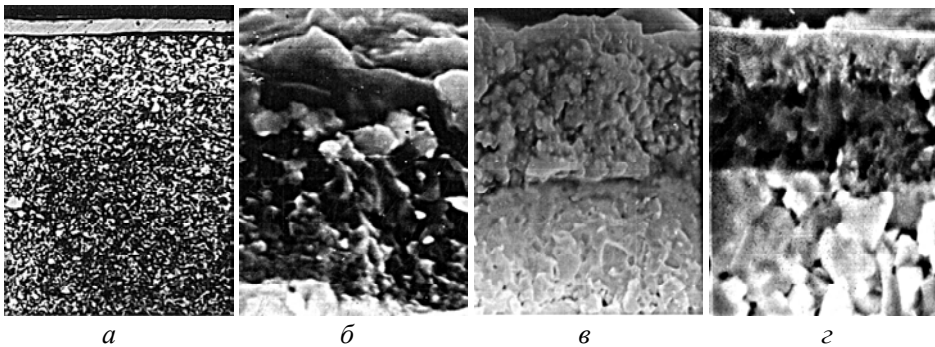


Рис. 6. Мікроструктура дифузійних покриттів на твердому сплаві ВК8: покриття 1 – титанування, 1050 °С, 2 год, оптичний мікроскоп, $\times 350$ (а); покриття 2 – титанування, 1050 °С, 4 год, растровий мікроскоп, $\times 12000$ (б); покриття 3 – титанування, 1050 °С, 6 год, растровий мікроскоп, $\times 3000$ (в); покриття 4 – азототитанування, 1050 °С, 2 год, азотування, 360 °С, 20 год, растровий мікроскоп, $\times 10000$ (з).

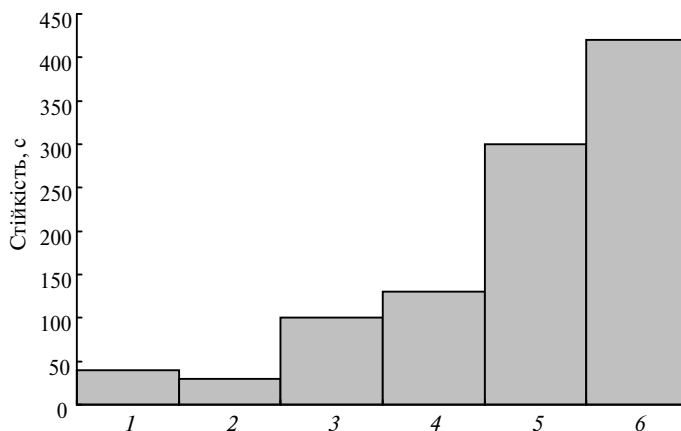


Рис. 7. Гістограма стійкості БНТП зі сплаву ВК8 з покриттями при точінні сталі У8А ($v = 1,73$ м/с, $S = 0,43$ мм/об, $t = 1,0$ мм): вихідний сплав (1), сплав ВК8 з покриттям 5 (2), з покриттям 3 (3), з покриттям 1 (4), з покриттям 4 (5), з покриттям 7 (6).

Високий рівень зносостійкості БНТП з покриттям визначається високою мікротвердістю окремих шарів, позитивними особливостями структури покриттів: присутністю вторинних структур, які формуються в зоні контактної

взаємодії твердий сплав–оброблювана сталь. Відомо [3, 23], що на поверхні шарів TiC, TiN при різанні утворюється шар оксиду TiO₂, який ефективно захищає інструмент від налипання стружки. Крім того, на азототитаноалітованих покриттях під час ХТО формується шар Al₂O₃ з високими бар'єрними властивостями. Шар сполуки AlCoTi₂ при високих температурах контактної взаємодії є джерелом оксидів Al₂O₃ і TiO₂. Можна зробити висновок, що основною структурною складовою азототитаноалітованого покриття, яка сприяє зростанню зносостійкості твердості сплаву, є композиція шарів TiC, TiN.

ВИСНОВКИ

Показано можливість отримання на поверхні твердого сплаву BK8 наступних покриттів:

- при титануванні за температури 1050 °C і часу ХТО – TiC (2 год), TiC і Co₆W₆C (4 год), TiC, TiCo і Co₆W₆C (6 год);
- при азототитануванні за температури 1050 °C і часу ХТО 2 год – TiC і TiN;
- азототитаноалітуванні за температури 1050 °C і часу ХТО 2 год – TiC, TiN, AlCoTi₂.

Композиція шарів TiN, TiC, що формується при азототитаноалітуванні, виконує при ХТО бар'єрні функції: повністю перешкоджає проникненню кисню й алюмінію в основу, які натомість утворюють Al₂O₃ на поверхні і таким чином сприяють зростанню бар'єрних властивостей покриттів.

Отримані покриття добре зчеплені з основою, дрібнозернисті та практично безпористі. Злами покриттів TiC мають міжкристалічний характер, розміри зерен сполуки TiC – 0,1–0,5 мкм.

Серед отриманих покриттів максимальну мікротвердість мають шари TiC – 31,0–32,5 ГПа (при титануванні), 32,0 ГПа (при азототитануванні), 35,5–36,0 ГПа (при азототитаноалітуванні); шари TiN – 20–21,5 ГПа; шари AlCoTi₂ – 8,5–12,6 ГПа. Твердість сполуки AlCoTi₂ в азототитаноалітних покриттях зумовлена присутністю азоту.

Зносостійкість азототитаноалітних БНТП BK8 при обробці різанням сталі У8А зросла в порівнянні з вихідною в 10,5 разів.

Исследован фазовый и химический состав, структура, толщина, микротвердость, эксплуатационные свойства твердого сплава BK8 с многослойными покрытиями, полученными методами диффузного титанирования, титаноалитирования, азототитанирования, азототитаноалитирования. Последние два метода сочетают азотирование при температуре 540 °C в течение 20 ч с последующим титанированием или титаноалитированием. Установлено, что полученная при азототитаноалитировании композиция слоев TiN, TiC выполняет при химико-термической обработке барьерные функции. Образованный барьер полностью тормозит проникновение алюминия и кислорода в основу и способствует формированию на поверхности соединения AlCoTi₂, микротвердость которого благодаря растворению азота достигает 12,6 ГПа. Максимальная микротвердость для слоев TiC составляет – 31,0–35,5 ГПа, для TiN – 20,0–21,5 ГПа. Стойкость азототитаноалитированных многогранных неперетачиваемых твердосплавных пластин BK8 при обработке резанием стали У8А выросла по сравнению с исходной в 10,5 раз.

Ключевые слова: многослойные покрытия, титанирование, титаноалитирование, азототитанирование, азототитаноалитирование, нитрид, структура, микротвердость, износостойкость.

The phase and chemical compositions, structure, thickness, microhardness, operational properties of the BK8 hard alloy with multilayer coatings produced by the methods of diffusion titanizing, titanoalitzing, nitriding, nitridotitanoalitzing have been studied. The last

two methods combine the nitriding at a temperature of 540 °C for 20 h followed by titanizing or titanonitriding. It has been established that the composition of TiN, TiC layers formed at the nitrotitanoalizing fulfils barrier functions at the chemically thermal treatment. The produced barrier fully slows down the penetration of aluminium and oxygen into the basis and promotes the surface of the formation on the AlCoTi₂ compound, the microhardness of which due to dissolution of nitrogen, reaches 12.6 GPa. The maximum microhardness of the TiC layers is 31.0–35.5 GPa and of TiN layers 20–21.5 GPa. The stability of the nitrotitanoalitized polyhedral disposable carbide plates VK8 during cutting U8A steel grew by 10.5 times as compared with the initial stability.

Keywords: multilayer coatings, titanizing, titanoalizing, nitrotitanizing, nitrotitanoalizing, nitride, structure, microhardness, wear resistance.

1. Ворошин Л. Г., Менделева О. Л., Сметкин В. А. Теория и технология химико-термической обработки. – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А., Кундрачук М. В. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техніка, 1991. – 168 с.
3. Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
4. Lin N.-M., Xie F.-G., Zhou J., Zhong T., Wu X.-G., Tian W. Microstructure and wear resistance of chromium coatings on P110 steel fabricate by pack cementation // J. Cent. South University Technol. – 2010. – 17, N 6. – P. 1155–1162.
5. Luo Y., Ge Sh., Jin Z., Fisher J. Formation of titanium carbide coating with micro-porous structure // Appl. Phys A. – 2010. – N 98. – P. 765–768.
6. Блинков И. В., Волхонский А. О., Аникин В. Н., Петраник М. И., Деревцова Д. Е. Фазовый состав и свойства износостойких Ti–Al–Cr–Zr–Nb–N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 4. – С. 37–43.
7. Chang H.-W., Huang P. K., Yeh J.-W., Davison A., Tsau Ch.-H., Yang Ch. Ch. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multiprincipal-component (Al,Cr,Mo,Si,Ti)N coatings // Surf. Coat. Technol. – 2008. – 202. – P. 3360–3366.
8. Zhuo-Silva J., Ortis-Dominquez M., Keddam M., Elias-Espinosa M., Damian-Mejia. O., Cardosa-Legorreta E., Abrue-Quijano M. Boriding kinetics of Fe₃B layers formed on aisi 1045 steel // J. Min. Metall. Sect. B – Metall. B. – 2014. – 50(2). – P. 101–107.
9. Campos-Silva I. The boriding process: growth kinetics and mechanical characterization of boride layers // JESTECH. – 2012. – 15(2). – P. 53–61.
10. Хижняк В. Г., Калашиных Г. Ю., Харченко Н. А., Говорун Т. П., Хижняк О. В., Долгих В. Ю., Голишевский О. О. Структура, склад та властивості азотованих сплавів після дифузійної металізації // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – 7, № 4. – 04033 (6).
11. Дегула А. І., Говорун Т. П., Харченко Н. А., Хижняк В. Г., Карпець М. В., Мисливченко О. М., Степанін Р. С. Дослідження фазового та хімічного складу комплексних карбідних покриттів // Металлофізика і новітні технології. – 2015. – 37, № 11. – С. 1461–1476.
12. Boring H. I., Hinterman H. E. Design with new materials // JPAT Workshop: Wear resistant coating, Amsterdam, 26–27 May, 1988. – Edinburg, 1988. – P. 85–106.
13. Bhat G., Woermer P. Coatings for cutting tools // J. Metals. – 1986. – 38. – P. 68–69.
14. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High entropy alloys – a new era of exploitation // Mater. Sci. Forum. – 2007. – 560. – P. 1–9.
15. Харченко Н. А., Хижняк В. Г., Сігова В. І. Ультрадисперсні дифузійні покриття на сталях та твердих сплавах. – Суми: СОІППО, 2011. – 112 с.
16. Хижняк В. Г. Механізм утворення та деякі характеристики двокомпонентних карбідних покриттів на сталях та твердих сплавах. – Металознавство та обробка металів. – 1997. – № 2. – С. 38–40.
17. Хижняк О. В., Курдибайло Р. А., Хижняк В. Г. Зносостійкі багатоконпонентні карбідні Ti,V,Cr покриття на сталі У10А та твердому сплаві Т15К6 // Проблеми тертя та зношування. – 2015. – № 2(67). – С. 34–41.
18. Борисенко Т. В., Васильев Л. А., Ворошин Л. Г. Химико-термическая обработка металов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.

19. *Кайдаш Н. Г.* Структура и состав жаростойких диффузионных покрытий на стали // Неорганические и силикатные покрытия. – Ленинград: Наука, 1975. – С. 184–189.
20. *Коняшин И. Ю., Костяков В. И., Нарамовский И. В.* Структура и свойства твердых сплавов после газового азотирования // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1976. – Вип. 22. – С. 69–73.
21. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. – М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. – 608 с.
22. *Бондарь В. Т.* Азотирование спеченого твердого сплава // Порошк. металлургия. – 1975. – № 2. – С. 38–43.
23. *Ковальчук Т. Н., Шаповалов В. П., Горбунов Н. С.* Применение титаноазотированных покрытий для повышения стойкости твердосплавного инструмента // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1976. – Вип. 10. – С. 107–108.

Надійшла 20.03.17