

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Исследование состава и физико-механических свойств карбо-нитридных
покрытий SiC-ALN**

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки

28.03.03 Наноматериалы
очной формы обучения,
группы 07001416
Диаз Янез Давид Алехандро

Научный руководитель:
к.ф-м н., Колесников Д. А.

БЕЛГОРОД 2018

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	6
1.1 Формование керамических изделий методом литья	6
1.2 Многослойные покрытия для защиты режущего инструмента	7
1.2.1 Покрытия для режущего инструмента.....	7
1.2.2 Принцип формирования многослойного покрытия	9
1.2.3 Нанесение износостойких покрытий	11
1.2.3.1 Материалы применяемые в качестве покрытий и их требования.	12
1.2.3.2 Подготовка поверхности перед нанесением покрытий	16
1.2.3.3 Методы нанесения износостойких покрытий	19
1.2.4 Механические свойства многослойных покрытий.....	25
1.2.4.1 Фрикционные свойства инструментальных материалов с износостойким покрытием	25
1.2.4.2 Окисляемость инструментальных материалов с покрытиями	27
1.2.4.3 Прочность инструментальных материалов с покрытием	28
1.2.4.4 Механизмы износа инструмента	29
Глава 2 Материал и методики эксперимента	33
2.1 Методика получения образцов и их исследования	33
2.1.1 Методика приготовления керамического композитного катода на основе SiC-AlN.	33
2.1.2 Методика приготовления подложек.....	35
2.1.3 Методика проведения физическое осаждение покрытия.....	35
2.1.4 Методика проведения фазово-структурный анализ	36
2.1.5 Микроструктурные исследования	36
2.1.6 Определение элементного состава	37
2.1.7 Определение микротвёрдости.....	37
2.1.8 Определение адгезионной и когезионной прочности	38
2.2 Техника безопасности.....	38

Глава 3 Результаты исследования и их обсуждение	41
3.1 Анализ экономической целесообразности проведения работ.....	52
Выводы	55
Список использованной литературы.....	57

Введение

Современное высокоскоростное металлообрабатывающее оборудование предъявляет повышенные требования к качеству режущего инструмента. Из большого многообразия методов повышения работоспособности режущих инструментов следует выделить методы нанесения износостойких покрытий, которые в последние годы находят все более широкое применение.

Нанесение жаро- и износостойких покрытий на металлообрабатывающий инструмент помогает существенно увеличить срок его эксплуатации, увеличить скорость обработки материала, что существенным образом сказывается на себестоимости обрабатываемых изделий. Кроме того, нанесение покрытий помогает уменьшить налипание материалы на режущий инструмент в случае обработки вязких, плохо отводящих тепло материалов, как титановые, никелевые сплавы, нержавеющей стали аустенитного класса. В последние годы были разработаны покрытия для обработки таких сплавов на основе многокомпонентных растворов нитридов металлов переходной группы, воридов и силицидов, благодаря которым существенно повысились эксплуатационные свойства режущего инструмента.

Несмотря на существенные достижения в данной области, разработка новых одно- и многослойных покрытий, получаемых методами химического и физического осаждения, является актуальной научной и прикладной задачей. К сожалению, в настоящее время отсутствует научно обоснованная теория, четко описывающая принципы формирования жаро- и износостойких покрытий. Последнее приводит к тому, что часто покрытия одного состава или строения рекомендуют использовать для различных методов механической обработки и, следовательно, для различных условий резания и, наоборот – для одного и того же вида обработки рекомендуют разные покрытия.

Исследования процесса резания инструментом с износостойкими покрытиями показывают, что выбор состава и конструкции покрытия должен проводиться исходя из условий, в которых работает режущий инструмент, и требований, которые к нему предъявляются в данных условиях резания. Для этого необходимо иметь данные о механизме износа режущего инструмента и разрушения покрытий в процессе резания, сведения о тепловом и напряженном состоянии режущего клина инструмента с покрытием.

В настоящее время не существует универсальных материалов, которые с равным успехом могли бы обрабатывать различные по физическим и механическим свойствам инструментальные материалы. Кроме того, даже при обработке одного и того же материала могут применяться различный инструмент, например, в случае чернового, обдирочного точения, когда инструмент работает в прерывистом режиме и испытывает сильные ударные нагрузки, или же в случае чистовой обработки. В этом случае область применения современных обрабатывающих инструментов определяется их физико-механическими свойствами и режимами обработки. Особое значение для эксплуатационных характеристик инструмента в целом имеют свойства контактных площадок (режущих кромок). Повышение износостойкости контактных площадок режущего инструмента может быть обеспечено применением различных методов поверхностной упрочняющей обработки (химико-термической, деформационной, нанесением износостойких покрытий, модификацией свойств поверхностного слоя инструмента и другими способами). В работе рассмотрены физические и технологические основы современных методов нанесения покрытий, поверхностного легирования, термической обработки, показано их влияние на физико-механические свойства поверхностного слоя и эксплуатационные показатели режущего инструмента. Работа предназначена для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами исследования, разработки технологии нанесения, и практического применения износостойких покрытий для обработки труднообрабатываемых материалов.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ФОРМОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

Шликерное литье основано на способности керамических порошков образовывать в воде устойчивые суспензии. Если осадить такую суспензию на поверхности материала, который будет вытягивать влагу из суспензии (гипс), после высыхания благодаря действию капиллярных сил, на поверхности гипса будет осаждаться слой керамического материала, который в последствии спекают с целью получения фигур сложной формы. Скорость набора толщины керамического изделия зависит от скорости поглощения влаги из суспензии порами гипсовой формы. После высыхания гипсовая форма, в которую выливается шликер, разрушается и керамическое изделие спекается в печи. Обычно метод шликерного литья применяется для изготовления изделий сложной формы.



Рис. 1.1 Заливка шликера в формы

Также этот метод можно использовать для изготовления тонких керамических пластин. В этом случае шликер выливается не в объемную форму, а на движущийся лист, а шликер быстро теряет влагу благодаря подогреву листа и малой толщине выливаемого слоя суспензии на поверхность листа.

1.2 МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

1.2.1 ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Одними из наиболее важных характеристик режущего инструмента являются температурная стойкость, которая непосредственно связана со скоростью обработки материала, а также его твердость и износостойкость.

Улучшение выше перечисленных характеристик неизбежно приведет к значительному улучшению эксплуатационных свойств инструмента, что, в свою очередь увеличит производительность механизированного труда, и позволит уменьшить временные затраты, затраты на энергию и прочие сопроводительные технологические составляющие.

В ходе эксплуатации режущего инструмента, основная нагрузка передаётся на его рабочую часть, что, как правило, приводит к частичному износу или полному разрушению режущих кромок и плоскостей, соприкасающихся с обрабатываемой деталью. Одним из наиболее эффективным и наиболее распространенным на сегодняшний день методом упрочнения режущих кромок и контактных поверхностей режущего инструмента является нанесение на поверхность режущего инструмента защитных покрытий из керамических жаро - и износостойких материалов.

Физико-механические, теплофизические и кристаллохимические свойства инструментального материала оказывают сильное влияние на условия обработки и эксплуатационные характеристики режущих инструментов. Варьирование этими свойствами позволяет в известных пределах управлять контактными процессами, термомеханическими напряжениями, изнашиванием инструмента, характеристиками формируемой поверхности изделия.

Например, при постоянных значениях геометрических параметров инструмента и режимов обработки, рост таких свойств инструментального материала как твердость, теплостойкость, прочность, химическая пассивность по отношению к обрабатываемому материалу и активным реагентам из окружающей среды, приводит к росту износостойкости контактных площадок инструмента, и соответствующему увеличению его работоспособности. Однако большинство физико-механических и теплофизических свойств инструментального материала неоднозначны, так как улучшение одних, как правило, ведет к ухудшению других, что является основной причиной узкой области их технологического применения [1].

Поэтому при создании покрытий необходимо учитывать следующие характеристики: теплопроводность и механические свойства обрабатываемого материала и материала покрытия, способность вступать в химические реакции обрабатываемого материала и покрытия, коэффициент трения между материалом изделия и покрытия. Так алмазоподобные покрытия, которые имеют очень низкий коэффициент трения с большинством материалов, рекордные значения твердости и износостойкости, прекрасно работают по алюминиевым и медным сплавам совершенно не пригодны для обработки сталей и титановых сплавом, поскольку материал покрытия при высоких температурах будет растворяться в обрабатываемом изделии. Поэтому для конкретного материала разрабатываются покрытия, которые будут обладать комплексом свойств, необходимым для максимально эффективной работы покрытия.

Одним из перспективным и инновационным направлением улучшения эксплуатационных характеристик износостойких покрытий является разработка многослойных покрытий, позволяющих в полной степени учитывать сложные технологические условия процесса резания.

Нанесение инновационных покрытий на режущий инструмент является стратегической задачей. По ряду требований, технологическое покрытие, в

конечном счете, должно соответствовать высокой степени износостойкости. Следовательно, оно должно быть термически стойким и прочно сцепляться с телом инструмента. Покрытие выбирается с учётом типа обрабатываемого материала и технологии использования конкретного инструмента.

Разработка и использование многослойных покрытий позволяет значительно расширить спектр применения уже известных материалов, которые в виде однослойных покрытий не обладают необходимым комплексом свойств для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик.

1.2.2 ПРИНЦИП ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ

Проведенные исследования последних 5-7 лет показали, что многослойных покрытия, в особенности если толщины слоев имеют размер порядка 10 нм или даже менее, обладают эксплуатационными свойствами, значительно превышающими свойства материалов, составляющих отдельные слои.

В процессе резания в режущем клине инструмента возникают эквивалентные напряжения, которые неравномерно распределены в направлении длины контакта стружки с передней поверхностью. Высокий уровень данных напряжений у вершины режущего клина является причиной разрушения режущей кромки и образования площадки износа на задней поверхности. Действие данных напряжений вызывает упругопластические деформации режущего клина, в результате чего образуются трещины на участке пластического контакта. Время работы инструмента до образования таких трещин определяется величиной эквивалентных напряжений и напряжений, действующих в покрытии в процессе резания [2].

Более высокие эквивалентные напряжения характерны для инструмента с одноэлементными покрытиями по сравнению с

многоэлементными. Отсюда формоустойчивость режущего клина инструмента с многоэлементными покрытиями выше чем с одноэлементными, так же подтверждается большей величиной опускания вершины режущего клина инструментов с одноэлементными покрытиями по сравнению с многоэлементными.

Более низкая сопротивляемость режущего клина инструмента с одноэлементными покрытиями упругопластическим деформациям уменьшает время до образования трещин как на участке пластического, так и упругого контакта по передней поверхности.

Повышению времени работы инструмента до образования трещин в многоэлементных покрытиях способствуют более высокие нормальные сжимающие напряжения, возникающие в них в процессе резания, по сравнению с одноэлементными.

Причиной этого являются более высокие нормальные сжимающие напряжения, для многоэлементных покрытий на основе нитридов и карбонитридов этого не наблюдается, так как уровень нормальных сжимающих напряжений для них отличается незначительно, а эквивалентные напряжения в режущем клине инструмента с нитридными покрытиями ниже.

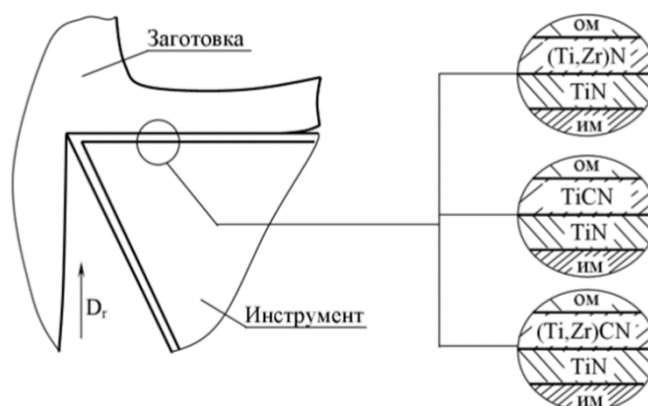


Рис. 1.2 Схемы конструкций многослойных покрытий TiN-TiCN и TiN-TiZrN, которые сравнивали с покрытием TiCN-TiN

Многослойные износостойкие твердые покрытия обладают повышенной трещиностойкостью, улучшенной адгезией, высокой ударной прочностью, меньшим уровнем внутренних напряжений и напряжений на границе «покрытие — подложка» вследствие выравнивания коэффициентов термического расширения. Например, покрытие TiCN имеет многослойную двухфазную структуру TiN–TiCN, что увеличивает прочностные и вязкостные характеристики по сравнению с покрытием TiN [3, 4].

На основе вышесказанного, можно сформулировать требования к износостойким покрытиям для инструмента, работающего в условиях непрерывного течения. Во-первых, покрытие должно обеспечить максимальное снижение эквивалентных напряжений в режущем клине инструмента для повышения его формоустойчивости за счет создания благоприятных условий контактного взаимодействия на передней поверхности.

Выполнение данного требования приведет к увеличению времени работы инструмента до начала образования трещин в покрытии. Во-вторых, покрытие должно иметь высокий уровень остаточных сжимающих напряжений, способствующих возникновению в них в процессе резания высоких сжимающих нормальных напряжений. Это также будет способствовать повышению времени работы инструмента до образования трещин и снижению интенсивности процесса трещинообразования. В-третьих, покрытие должно иметь высокую прочность сцепления с инструментальной основой, что позволит увеличить время работы инструмента до полного разрушения покрытия на контактной площадке на передней поверхности.

1.2.3 НАНЕСЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Одним из наиболее эффективных способов достижения оптимальных технологических параметров для защитных покрытий – это нанесение

многокомпонентных покрытий. Современные технологические методы позволяют наносить на поверхность режущего инструмента покрытия, состоящие из нитридов, карбидов, оксидов, боридов и силицидов тугоплавких металлов IV - VI групп Периодической системы элементов. Возможно в одном процессе получать твердые растворы этих материалов, а также многофазные покрытия, причем получать как однослойные, так и многослойные структуры. Толщина слоев в многослойных покрытиях может достигать единиц нанометров, что позволяет получать довольно толстые покрытия, с одной стороны и во многих случаях реализовать эффект сверхреши. Этот эффект проявляется при очень малых толщинах слоев и заключается в значительном увеличении твердости покрытия в целом по сравнению с твердостью отдельных слоев. Обычно этот эффект проявляется при толщине слоев менее 20 нм. Использование инструментов с такими покрытиями позволяет во многих случаях отказаться от некоторых технологических операций, таких как шлифование, что влечет за собой повышение производительности труда при сохранении точности и качества обработки, снижение расхода дорогих алмазных или керамических шлифовальных инструментов, а также возможность обработки многих материалов без применения СОЖ.

1.2.3.1 МАТЕРИАЛЫ ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ И ИХ ТРЕБОВАНИЯ.

Исходя из общих эксплуатационных требований можно определить ряд свойств, которые покрытие, наносимое на режущий инструмент должно в себе сочетать. С одной стороны, это общие свойства, такие как: устойчивость к коррозии и окислению; термическая устойчивость (желательно сохранение свойств до температуры выше 1000°С; структурная однородность; высокий предел выносливости и высокая теплопроводность. С другой стороны, это свойства, связанные с характеристиками обрабатываемого материала: твердость покрытия должна в 1,5–2 раза превышать твердость

обрабатываемого материала; во избежание налипания обрабатываемого материала на покрытие, оно должно иметь низкую склонность к адгезии с обрабатываемым материалом; способность растворения покрытия в обрабатываемом материале и наоборот должна быть минимальной, низкий коэффициент трения между покрытием и обрабатываемым материалом. Адгезия же самого покрытия с материалом режущего инструмента должна быть хорошей. Это возможно, если физические свойства, такие, как КТР, кристаллическая структура, химические свойства материала покрытия и режущего инструмента похожи. В наибольшей степени выше перечисленным требованиям к покрытиям для режущего инструмента удовлетворяют соединения переходных металлов IV-VI группу Периодической системы элементов. Это связано с особенностями их кристаллической структуры и физико-химическими свойствами.

Для соединений этих металлов характерно образование устойчивых в достаточно широком интервале температур соединений с элементами внедрения (B, C, N, O). Эти соединения обладают многими из перечисленных выше свойств необходимыми для материала покрытий. Среди этих соединений есть материалы, с достаточно простой кристаллической структурой, во основном это металлы IV группы (Ti, Zr, Hf). Металлы V группы (V, Nb, Ta) и VI группы (Cr, Mo, W) образуют соединения более сложной кристаллической структуры, причем имеют склонность к политеизму (образованию большого числа фаз при одних и тех же внешних условиях). Практически все соединения металлов IV-VI групп имеют чрезвычайно высокую термодинамическую устойчивость, тугоплавкость, твердость (особенно нитриды, карбиды, бориды и их смеси за исключением нитридов Mo и W). Нанесение таких материалов на поверхность режущего инструмента позволяет улучшить его эксплуатационные характеристики [5, 6].

Кроме того, в отличие от многих других материалов перечисленные соединения с металлами переходной группы могут иметь высокую степень

нестехиометри по (B, C, N, O), оставаясь термодинамически устойчивыми. Это часто меняет в значительной степени свойства этих материалов, что дает возможность варьирования свойствами покрытий в зависимости от условий применения режущего инструмента, меняя технологические параметры нанесения покрытий. Различные соединения тугоплавких металлов, получившие наибольшее распространение в качестве покрытий и их отдельных слоев, можно условно разделить на три группы в зависимости от типа химической связи между атомами: металлической, ковалентной или ионной. Бориды, карбиды и нитриды переходных металлов – TiN, CrN, ZrN, TiC, ZrC, WC, TiB₂, имеют преимущественно металлическую связь; B₄C, BN, SiC, Si₃N₄, AlB₂, AlN представляют собой материалы с ковалентной связью; оксиды Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ имеют ионную связь.

Таблица 1.1

Качественное сравнение свойств боридов, карбидов и нитридов.

Сравниваемое свойство увеличение →	Тип соединения		
	нитриды	карбиды	бориды
Твердость	нитриды	карбиды	бориды
Хрупкость	бориды	карбиды	нитриды
Температура плавления	нитриды	бориды	карбиды
Стабильность	бориды	карбиды	нитриды
Коэффициент термического расширения	бориды	карбиды	нитриды
Прочность адгезионной связи с инструментальной матрицей	нитриды	карбиды	бориды
Склонность к взаимодействию с обрабатываемыми материалами	нитриды	карбиды	бориды

Тугоплавкие карбиды, бориды и нитриды сильно отличаются между собой по физическим и химическим свойствам. По сравнению с нитридами карбиды и бориды являются более твердыми и хрупкими, они более термостойкие и обладают лучшей устойчивостью к коррозии и высокотемпературному окислению. Однако карбиды и бориды легче растворяются при высоких температурах в таких материалах, как стали,

титановые сплавы. В отличие от них нитриды характеризуются более высокой пассивностью по отношению к большинству обрабатываемых материалов (более низкой склонностью к твердо- и жидкофазным диффузиям). Необходимо отметить, что нитриды более близки к обрабатываемым материалам по кристаллохимическому строению, что обеспечивает лучшую адгезию.

Кроме этого, нитриды, как менее хрупкие материалы менее подвержены сколам, что позволяет им работать при ударных нагрузках. Поэтому они используются в качестве покрытий при необходимости прерывистого течения, например, при обдирке или обработке сплавов с большим количеством упрочняющей фазы в виде выделений, например, силумины. Можно сделать общий вывод, что твердые материалы с ионной связью ввиду их высокой стабильности и слабой склонностью к физико-химическому взаимодействию, лучше всего подходят в качестве материалов покрытия для инструмента, предназначенного для финишной обработки поверхности [7, 8].

Таблица 1.2

Качественное сравнение характеристик материалов твердых покрытий с различными типами связи.

Сравниваемое свойство → <i>увеличение</i>	Тип химической связи между атомами		
	ионная	металлическая	ковалентная
Твердость	ионная	металлическая	ковалентная
Хрупкость	металлическая	ковалентная	ионная
Температура плавления	ионная	металлическая	ковалентная
Стабильность	ковалентная	металлическая	ионная
Коэффициент термического расширения	ковалентная	металлическая	ионная
Прочность адгезионной связи с инструментальной матрицей	ковалентная	ионная	металлическая
Склонность к взаимодействию с обрабатываемыми материалами	ионная	ковалентная	металлическая
Многослойная совместимость	ковалентная	ионная	металлическая

Твердые материалы с ковалентными связями возможно применять в тех случаях, когда инструмент эксплуатируется при отсутствии ударных нагрузок, но в условиях повышенных термических нагрузок, когда особенно важна высокая поверхностная твердость и теплостойкость; твердые материалы с металлической связью обладают универсальным комплексом свойств, в наибольшей степени подходящим для покрытия, наносимого на металлообрабатывающий инструмент, а также имеют необходимые характеристики для формирования композиционных и многослойных покрытий.

В настоящее время в практике производства режущих инструментов все чаще используют многослойные покрытия на основе одинарных, двойных и тройных соединений тугоплавких металлов IV-VI групп Периодической системы элементов (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и их смеси). Данные покрытия достаточно хорошо удовлетворяют комплексу требований к покрытию, рассмотренных выше. Многослойно-композиционное покрытие содержит несколько слоев, каждый из которых имеет собственное функциональное назначение.

1.2.3.2 ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

Важным фактором, влияющим на эксплуатационные характеристики покрытий, является сила адгезионной связи покрытия с поверхностью инструмента, на который покрытие наносится. Одним из ключевых факторов в технологическом процессе нанесения покрытий является качественная очистка поверхности подложки. В идеале, подложка должна быть максимально гладкой и очищена от загрязнений, как макроскопических, так и от тонких пленок, адсорбированных на ее поверхности. Состояние поверхности во многом определяет свойства покрытий в целом. Необходимость многоступенчатой очистки поверхности продиктована тем, что для образования устойчивых связей, как химического характера, так и

адгезионного, необходимо образовать на поверхности подложки разорванные связи, которые будут замкнуты на атомы материала покрытия, а не на атомы адсорбционной пленки, которая образуется в результате чистки поверхности различными растворителями или в результате естественного окисления

В основу каждого способа очистки положен один из трех принципов удаления загрязнений с поверхности: механическое удаление частиц загрязнителя потоком жидкости или газа, растворение в воде и химическая реакция.



Рис. 1.3 Классификация методов очистки поверхностей режущего инструмента

Кроме очистки к подготовке поверхности инструмента перед нанесением покрытий можно отнести шлифовальные и доводочные операции. От качества шлифования и заточки и производящейся после этих операций очистки будет существенно зависеть работоспособность режущего инструмента. Это связано с тем, что при доводке уменьшается средняя шероховатость поверхности, что уменьшает количество загрязнителя,

которое накапливается между возвышениями неровностей поверхности. Кроме того, общая поверхность изделия также уменьшается, что приводит к уменьшению количества адсорбируемых загрязнений.

Обычно очистка проводится в несколько этапов. На первом этапе поверхность заполировывается, используя механические или химические методы, затем промывается последовательно водой, затем спиртом, иногда используя ультразвук для удаления макрозагрязнений. Промывка спиртом производится очень тщательно, обычно 2-4 раза. После этого поверхность изделий, на которые наносится покрытие, сушится. Сушка очищенных режущих инструментов является очень важным этапом в их подготовке перед нанесением покрытий. На этой стадии возможно повторное загрязнение поверхности, если не принимать соответствующих мер предосторожности. Сушку проводят в паровом очистителе или в чистой печи горячим отфильтрованным воздухом или азотом. Приспособления и кассеты, используемые при очистке и транспортировании режущих инструментов, должны быть абсолютно чистыми, а окружающая атмосфера – свободной от загрязнений, обычно присутствующих в воздухе [9].

Последняя ступень при очистке – промывка в деионизированной воде, из которой режущий инструмент необходимо извлекать таким образом, чтобы на поверхности оставалось минимальное количество жидкости. Остающиеся на поверхности режущего инструмента капли воды при высыхании образуют видимые пятна, изменяющие свойства формируемого покрытия; Режущие инструменты, не удовлетворяющие этим требованиям, подвергаются повторной очистке.

Последняя стадия подготовки поверхности покрытия перед нанесением покрытия является ионная очистка. Она осуществляется непосредственно в камере напыления. Ионы аргона, бомбардируя поверхность режущего инструмента, физически атом за атомом удаляют такие загрязнения поверхности, как остатки растворителя, адсорбированного на ней. В случае необходимости, при более длительной обработке способны удалять окисные

пленки, которые могут в многих случаях ухудшают адгезию покрытия с поверхностью режущего инструмента.

1.2.3.3 МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

На мировом рынке технологий по упрочнению существуют два принципиально разных метода нанесения износостойких покрытий: химическое (CVD) и физическое (PVD) осаждение. При разработке инструментального материала с покрытием необходимо решать следующие задачи:

1. Выбор состава покрытия должен осуществляться, исходя из условия максимального снижения вероятности схватывания между обрабатываемым материалом и покрытием. Мерой снижения склонности к адгезии может служить термодинамический критерий, в соответствии с которым изобарный потенциал реакции ΔG° , протекающей в двухмерном моноатомном пространстве пограничного слоя между покрытием и обрабатываемым материалом, должен иметь положительное значение. Теоретическую оценку адгезии между покрытием и обрабатываемым материалом можно осуществить также с помощью энергетического критерия, согласно которому минимизация прочности адгезии может произойти при минимальном значении величин средних значений энергии единичных связей пары «покрытие – инструментальный материал».

2. При выборе состава покрытия необходимо обеспечивать достаточно высокое значение прочности адгезии между материалами покрытия и инструмента. Высокая прочность адгезии в системе «покрытие – инструментальный материал» возникает при отрицательном значении изобарного потенциала реакции ΔG° в двухмерном моноатомном пограничном слое между ними или при максимальном значении величин средних энергий единичных связей между ними. При этом, материалы покрытия и инструмента не должны образовывать хрупких интерметаллидов при термомеханических нагрузках, возникающих при резании.

3. Удовлетворительная работоспособность инструмента с покрытием может быть обеспечена при оптимальных значениях основных параметров покрытия (толщина, соотношение толщин слоев, микротвердость, фазовый состав, структура и т.д.). Поэтому при разработке инструмента с покрытием необходимо решать задачи оптимизации параметров покрытия в зависимости от условий процесса резания.

Наиболее эффективно свойствами композиционного инструментального материала с покрытием можно управлять за счет варьирования химическим составом покрытия, его структурой и типом связи с инструментальным материалом. В свою очередь, указанные параметры сильно зависят от метода нанесения покрытия и технологических условий формирования исходных свойств инструментального материала. В частности, сильное влияние на структуру и дефектность покрытия, тип связи с инструментальной основой может оказать субструктура, загрязненность и дефекты приповерхностных слоев инструментального материала [10].

Чрезвычайно важной задачей разработки инструментального материала с покрытием является выбор метода нанесения покрытий.

ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Процесс химического осаждения был впервые применен компанией Sandvik Coromant (Швеция) в 1969 году и вызвал прямо-таки техническую революцию в машиностроении. Тим методом ими был нанесен на поверхность твердосплавных пластин TiB_2 . Покрытие, полученное этим методом, имело очень гладкую поверхность, было однородным по структуре и составу. Его стали применять для обработки титановых сплавов, с которыми это покрытие имеет низкий коэффициент трения. Это покрытие обладает высокой твердостью и износостойкостью. Однако, несмотря на кажущиеся преимущества, данный метод сегодня используется крайне редко по двум причинам:

1. Первая причина заключалась в том, что покрытие обладало не очень высокой адгезией с подложкой. Поэтому режущий инструмент с таким покрытием мог применяться только для чистовой обработки, при высоких нагрузках происходило отслаивание покрытия и полная деградация инструмента;

2. Вторая причина заключалась в том, что неоднородность нанесения покрытия на плоские поверхности и режущие кромки приводила к тому, что на кромках покрытие росло быстрее, и в последствие приходилось заполировывать режущую кромку алмазным инструментом.

Процессы химического осаждения покрытий основаны на гетерогенных термохимических реакциях, приводящих к формированию соединений, образующих покрытие как в парогазовой среде, окружающей инструмент, так и непосредственно на его рабочих поверхностях. Исходными продуктами служат газообразные галогениды металлов MeГ, при взаимодействии которых с другими компонентами газовых смесей (H₂, N₂, CH₃, Ar и др.) синтезируется покрытие [11].

Последние годы качество покрытий, полученных методом химического осаждения заметно выросло, и проблемы с неоднородностью их толщины на режущих кромках были в большей степени решены. Проблемы с адгезией пытаются решать благодаря использованию переходных слоев между подложкой и покрытием. В этом случае адгезионные свойства в значительной мере определяются выбором подслоя. Технологической проблемой является то, что в основном материалы подслоев осаждаются не химическими, а физическими методами, о которых речь пойдет в следующей главе. В результате на рабочих поверхностях инструмента формируется покрытие, имеющее высокую плотность и гомогенность; высокую прочность сцепления с инструментальной основой; высокую равномерность толщины даже на поверхностях инструмента, имеющих сложную форму.

ПРОЦЕССЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Методы физического осаждения покрытий заключаются в испарении материала покрытия под действием тепловой энергии или в результате бомбардировки поверхности испаряемого материала заряженными частицами. Эти методы можно разделить на две группы. Первый метод – термического испарения, когда в результате нагрева испаряемый материал из твердого состояния переходит в жидкую фазу и в вакууме происходит его испарение либо происходит сублимация твердых тел с последующим осаждением паров на более холодной поверхности. Вторая группа методов – методы ионно-плазменного распыления. При ионно-плазменном распылении поверхность мишени бомбардируют атомами, ионами, молекулами или электронами, имеющими энергию, превышающую энергию связи атомов мишени [12].

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСПЫЛЕНИЯ

При бомбардировке поверхности твердого тела (мишени) ускоренными ионами, атомами или молекулами, имеющими энергию, большую энергии связи атомов тела, происходит распыление мишени. Продукты распыления в виде атомарного или молекулярного потока можно конденсировать на подложке. В зависимости от параметров создаваемой плазмы различают следующие основные разновидности ионно-плазменного распыления: катодное, магнетронное, высокочастотное, распыление в несамостоятельном газовом разряде.

МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

В настоящее время для нанесения твердых покрытий широко используют магнетронный метод распыления. Этот метод является наиболее эффективным из существующих методов ионно-плазменного распыления и

поэтому используется большинством компаний, выпускающих оборудование для нанесения износостойких твердых покрытий.

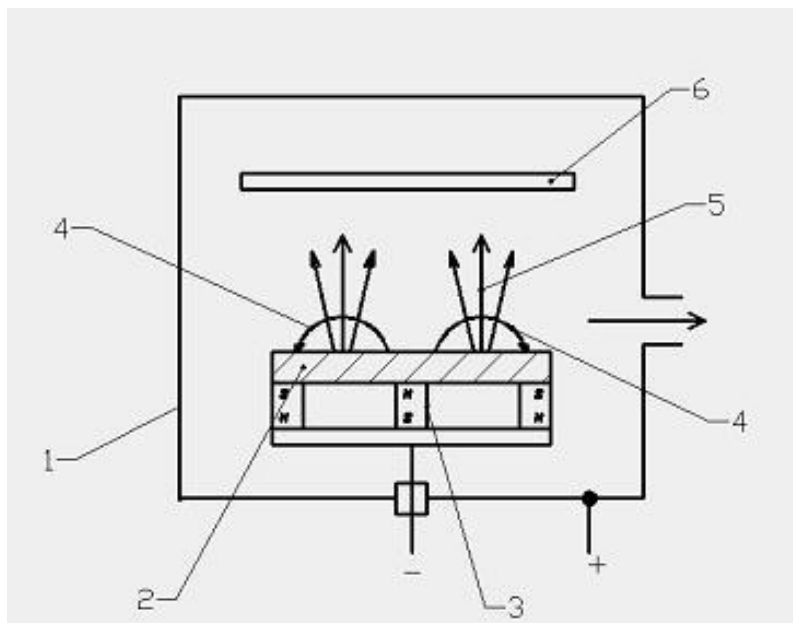


Рис. 1.4 Схема магнетронного распылительного устройства:

1 – корпус вакуумной камеры, 2 – распыляемая мишень, 3 – магнитная система, 4 – силовые линии магнитного поля арочного типа, 5 – поток распыляемого материала мишени, 6 – подложка

Магнетронное распыление является разновидностью диодного катодного распыления. Схема магнетронной системы распыления приведена на рис. 3 Распыление материала мишени 2 осуществляется ионами рабочего газа, чаще всего аргона. На мишень подается отрицательный потенциал порядка 300 – 1000 В относительно корпуса вакуумной камеры 1, который обычно заземляется. Система магнитов 3 обеспечивает получение магнитного поля арочного типа 4, которое локализует аномальный тлеющий разряд у поверхности мишени. Электроны плазмы замагничены, и могут свободно передвигаться только вдоль силовых линий магнитного поля, что существенно увеличивает степень ионизации плазмы. Высокая скорость распыления материала мишени обусловлена высокой плотностью ионного

тока, приходящего на мишень. Степень ионизации материала мишени не превышает нескольких процентов, что является недостатком этого метода распыления, так как не позволяет эффективно ускорять распыляемый материал мишени. Кроме того, коэффициент распыления некоторых материалов, в частности графита, очень низок, что определяется высокой энергией сублимации графита и, кроме того, малым отношением массы атома углерода к массе иона аргона.

ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

Вакуумно-дуговое распыление - это физический метод нанесения покрытий в вакууме, путём конденсации на подложку материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электрода. Известны несколько названий этого метода: катодно-дуговое осаждение или Arc-PVD, метод КИБ - катодно-ионной бомбардировки или метод конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности.

Исследования и разработки вакуумно-дугового метода и оборудования с целью использования в промышленности были начаты в Харьковском физико-техническом институте (ХФТИ) в конце 60-х годов XX века и успешно продолжают в настоящее время. Была разработана и запатентована установка «Булат». С конца 70-х годов началось интенсивное международное сотрудничество в направлении развития этой технологии на Западе.

Необходимо отметить, что в случае нанесения материалов методом магнетронного распыления степень ионизации металлической плазмы намного ниже, чем в случае вакуумно-дугового распыления. Это приводит к тому, что покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом, обычно являются более стехиометрическими по N, C, O. Для улучшения стехиометрии часто в случае магнетронного нанесения покрытий в

технологической камере устанавливаются высокочастотные генераторы газовой плазмы, которые максимально ионизируют реакционный газ (N, C или O), что облегчает взаимодействие металлической плазмы с реакционными газами. Это приводит к тому, что покрытия также становятся стехиометрическими [13].

1.2.4 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

1.2.4.1 ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИЗНОСОСТОЙКИМ ПОКРЫТИЕМ.

Трение на контактных площадках передней и задней поверхностей инструмента является чрезвычайно сложным, стохастичным процессом, который во многом определяется кристаллохимическим строением материалов пары трения. Известно, что интенсивность схватывания резко возрастает при трении металлов, имеющих аналогичное строение кристаллов. Например, для пары одноименных металлов с простой кубической решеткой сила трения возрастает, а при трении металлов с разным строением кристаллической решетки или металлов, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, она снижается.

Б. И. Костецкий рассматривает процесс схватывания при трении кристаллических тел, имеющих несовершенное кристаллическое строение, как диффузионный процесс с образованием металлических связей в местах фактического контакта контактирующих металлов. Согласно гипотезе, выдвинутой А. П. Семеновым, для возникновения схватывания между металлами кроме контакта чистых поверхностей материала необходимо достижение поверхностными атомами определенного для данного металла энергетического состояния (энергетический порог схватывания). При температуре, меньшей температурного порога рекристаллизации, схватывание является единственным механизмом получения прочного

соединения между поверхностями, находящимися в контакте. При температуре большей порога рекристаллизации процесс схватывания сопровождается диффузией, роль которой усиливается с повышением температуры и длительности контакта под давлением [14].

Нанесение покрытий на инструментальные материалы позволяет значительно снизить силу трения, причем этот эффект усиливается как для наиболее термодинамически устойчивых покрытий в виде оксидов некоторых металлов, так и для покрытий, имеющих гетерофазные структуры и склонных к диссоциации при температуре, соответствующей 600...700 °С. Зависимость кинетической силы трения образцов из инструментальных материалов с покрытием по конструкционным сталям от температуры носит экстремальный характер, что можно объяснить следующим образом. Интенсивность схватывания определяется числом активных центров, образующихся на единице площади контакта, и фактической площадью контакта, которая зависит от размера микронеровностей, модуля упругости контактируемых пар трения, нормального напряжения, энергии термической активации, частоты собственных колебаний валентных атомов и т. д.

С ростом температуры увеличивается частота собственных колебаний валентных атомов, растет пластичность материала и снижается его сопротивляемость пластическому деформированию, что приводит к увеличению активных центров и площади фактического контакта. Кроме того, рост температуры инициирует процессы разрушения адсорбционных пленок, что способствует образованию химически чистых («ювенильных») поверхностей. Это является необходимым условием схватывания. Описанные процессы увеличивают интенсивность трения с ростом температуры. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит как к разупрочнению «узлов» схватывания, так и сильному окислению трущихся поверхностей. Это вызывает снижение силы трения при дальнейшем росте температуры.

Изменение состава многоэлементных покрытий позволяет в значительных пределах варьировать кинетическую силу трения и, таким образом, регулировать фрикционные свойства инструментального материала.

1.2.4.2 ОКИСЛЯЕМОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЯМИ

Сопротивляемость инструментального материала высокотемпературному окислению и коррозии в значительной мере влияет на работоспособность инструмента, особенно в условиях формирования дискретных стружек и прерывистого резания, резко усиливающих вероятность проникновения активных реагентов из окружающей среды на контактные площадки инструмента. Покрытия, нанесенные на рабочие поверхности инструмента, обладают значительно большей термодинамической устойчивостью и лучшей сопротивляемостью высокотемпературным окислению и коррозии, чем инструментальный материал. Отсюда следует, что сопротивляемость окислению композиции «покрытие–инструментальная основа» также будет значительно выше обычного инструментального материала.

Влияние толщины покрытия на окисляемость твердых сплавов проявляется следующим образом. При малой толщине покрытий (1 мкм) окисляемость твердых сплавов изменяется незначительно, что свидетельствует о достаточно интенсивном доступе кислорода к поверхности твердого сплава через покрытие (поры, кратеры, межзеренные границы и т. д.).

С увеличением толщины покрытия сопротивляемость сплава окислению значительно увеличивается. При толщинах покрытия свыше 10 мкм нагрев при температуре 900...1200 °С приводит к значительным повреждениям покрытий. Вакуумно-плазменные покрытия на основе одноэлементных нитридов тугоплавких металлов IV-VI групп в целом хуже, чем карбиды этих металлов, сопротивляются высокотемпературному

окислению из-за более низкой термодинамической устойчивости. Повышенной стойкостью к коррозии и окислению характеризуются многоэлементные нитриды тугоплавких металлов, которые образуют в результате полной растворимости двух-трехфазные системы, за небольшим исключением состоящие из тесно переплетенных между собой областей, доменов с самой различной последовательностью упаковки атомных слоев, а не четко ограниченных кристаллов с чисто кубической или чисто гексагональной структурой [15].

Такие системы обладают высокой термодинамической устойчивостью, а также достаточными прочностью и вязкостью, поэтому использовать такие системы в качестве покрытий более предпочтительно, чем хрупкие окислы, силициды и бориды.

1.2.4.3 ПРОЧНОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОКРЫТИЕМ

Прочность режущего инструмента является его важнейшей характеристикой, определяющей способность режущей части инструмента сопротивляться хрупкому и вязкому разрушению под воздействием эксплуатационных термомеханических нагрузок. При недостаточной прочности режущей части инструмента существует большая вероятность ее разрушения вследствие хрупкого скалывания и выкрашивания (недостаточный запас хрупкой прочности) или в результате пластического деформирования и последующего среза (недостаточный запас пластической прочности).

Для покрытий, получаемых методами ХОП, характерно снижение предела прочности при изгибе до 20...30 %, но при этом несколько стабилизируются показатели прочности (повышается коэффициент однородности). Снижение предела прочности при изгибе при нанесении покрытий методами ХОП объясняется наличием между покрытием и твердосплавной основой хрупкой переходной зоны (η -фазы). При толщине

покрытий 1,0...2,0 мкм прочность и их вариационные разбросы зависят главным образом от параметров ионной бомбардировки. Однако по мере роста толщины покрытий их влияние сказывается все больше. При толщине этих покрытий свыше 8,0... 9,0 мкм разброс прочности увеличивается (снижается коэффициент однородности). Увеличение толщин покрытий, получаемых высокотемпературными методами ХОП, приводит к заметному снижению прочности и росту разбросов прочности.

1.2.4.4 МЕХАНИЗМЫ ИЗНОСА ИНСТРУМЕНТА

Механизмы износа, при которых оправдано применение износостойких покрытий, имеют место преимущественно при высоких скоростях обработки. В случае применения покрытий для данного типа инструмента можно говорить о предотвращении ими окислительного изнашивания, обусловленного взаимодействием кислорода с материалом инструмента. В свою очередь, сверхтвердый алмазный инструмент, режущая оксидная керамика, кубический нитрид бора и т.п. используются в основном для финишной обработки. Покрытия здесь, как правило, не наносят, так как их твердость, трибологические свойства и химическая стойкость не превосходят аналогичные свойства материала инструмента [16].

Износ режущего инструмента может быть уменьшен предварительным нанесением износостойких покрытий только в том случае, если изначально в технологический процесс механической обработки не заложены следующие механизмы фатального разрушения материала самого инструмента:

- Пластическая деформация, возникающая при неправильном подборе соотношения нагрузки на инструмент и твердости материала инструмента;
- Макроскалывание, возникающее при неправильно подобранном соотношении нагрузки и вязкости (пластичности) инструмента;

- Трещинообразование, возникающее в результате несоответствия нагрузки на инструмент его ударной вязкости.

Эффективность применения износостойких покрытий также существенно снижается при использовании несовершенного станочного оборудования или же при режимах обработки, предопределяющих ударное механическое разрушение инструмента. К сожалению, изношенность станочного парка многих металлообрабатывающих предприятий сводит преимущества такого инструмента к минимуму.

Режущий инструмент, на который наносится покрытие, должен быть сам по себе достаточно прочным, вязким и теплостойким, а также обладать высокой твердостью режущей кромки, превышающей твердость обрабатываемого материала, плюс высокой адгезионной и абразивной износостойкостью.

Предлагаются как оригинальные способы напыления покрытий, так и разнообразные архитектуры, и химические составы самих покрытий, межфазных границ «покрытие — подложка» и границ между различными слоями, если покрытие многослойное.

Для определения эффективности использования режущего инструмента с износостойким покрытием необходимо определить механизмы износа, присущие конкретному процессу обработки. Износ рабочих поверхностей режущего инструмента зависит от физико-механических и химических свойств покрытия и обрабатываемого металла.

Можно выделить три основных механизма деградации инструмента, протекающих непосредственно в зоне контакта с обрабатываемой поверхностью.

Абразивное изнашивание боковой поверхности твердыми включениями (карбиды, зерна цементита, интерметаллиды, оксиды), воздействующими на поверхность инструмента.

Диффузионное изнашивание, определяемое процессами взаимной диффузии инструментального и обрабатываемого материалов.

Сопровождается растворением карбидов (в основном карбидов вольфрама) с последующим прямым диффузионным растворением элементов диссоциации в обрабатываемом материале. При повышенных температурах материал инструмента «растворяется» в стружке и «вымывается» в виде кратера в месте контакта с ней.

Так называемое адгезионно-усталостное изнашивание, определяемое типом обрабатываемого материала и коэффициентом трения в зоне контакта. Локальная сварка в зоне контакта инструмента с обрабатываемой поверхностью в значительной степени соотносится с механизмом диффузионного износа [17].

Нанесение защитного покрытия препятствует образованию прочной диффузионной связи и протеканию взаимной диффузии обрабатываемого и инструментального материалов, при которой происходит диссоциация карбидов вольфрама и последующая диффузия продуктов распада в обрабатываемый материал.

Развиваются два подхода к решению этой проблемы. Первый — создание новых жаропрочных керамических материалов (в том числе многослойных и композиционных, на основе кубического нитрида бора и др.).

Второй подход заключается в использовании высокопрочных твердых покрытий, обеспечивающих снижение температуры в зоне резания за счет уменьшения коэффициента трения и хорошего теплоотвода.

Улучшенные трибологические свойства и повышенная окислительная стойкость этих покрытий обеспечиваются тонким поверхностным слоем оксида алюминия.

Преимущество данных покрытий состоит в том, что они, сохраняя высокую твердость при повышенных температурах, обладают пониженным (по сравнению с покрытием нитрида титана) коэффициентом трения, а также стойкостью к окислению при повышенных температурах (до 700 °С) и

относительно высокой теплопроводностью, что при непрерывном режиме резания обеспечивает улучшенный теплоотвод и предотвращение отслаивания покрытия.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1.1 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО КАТОДА НА ОСНОВЕ SiC-ALN

Композитный катод на основе SiC-ALN изготавливался из смеси порошков SiC и AlN методом шликерного литья.

Для этого порошки SiC и AlN в равных весовых пропорциях смешивались и подвергались совместному помолу в планетарной шаровой мельнице в течение 18 часов. Стаканы и шары мельницы были из SiC. Скорость вращения около 450-460 оборотов в минуту с добавлением небольшого количества изопропилового спирта.

Далее в однородную массу смешанных порошков добавлялись органические составляющие шликера, а именно: водный раствор полиэфир целлюлозы и латекс. Латекс и обезвоженная полиэфир целлюлоза брались в соотношении 1:2 - 1:3, добавлялось немного дистиллированной воды. Потом в смесь порошков и органических добавок добавлялась дистиллированная вода, так, чтобы получить консистенцию жидкой сметаны. Полученную смесь еще дополнительно перемешивали с помощью электрической мешалки в течение 10-15 мин.

Полученный шликер медленно выливался на полированную прозрачную ленту, которая медленно двигалась. Под лентой были встроены мощные галогеновые лампы, которые, с одной стороны, просвечивали ленту и движущуюся по ней керамическую пленку, с другой стороны подсушивали ее. Скорость подачи ленты и скорость подачи шликера подбирались так, чтобы обеспечить однородность структуры керамической композитной пленки (однородность цвета и отсутствие разводов), а также однородность толщины, которую старались поддерживать около 1 ± 0.05 мм. Далее

керамическая пленка досушивалась в сушильной камере до полного высыхания. После высыхания из керамической пленки вырезалось острым ножом 3 диска диаметром 150-160 мм. Бралась пластина из AlN (спеченная), покрывалась тонким слоем порошка гексагонального BN. Для этого в порошок BN добавлялся спирт, чтобы получить эмульсию. Потом мягкой кисточкой эта эмульсия наносилась на поверхность пластины из AlN. После испарения спирта получалась пластина с покрытием из гексагонального BN. Далее на пластину выкладывались друг на друга 3 диска из нашей композитной керамики, на них сверху клали еще одну пластину из AlN, покрытую слоем гексагонального BN.

Обычно при спекании тонкие пластины под воздействием температуры изгибаются, поэтому сверху всей этой конструкции из пластин и дисков мы клали груз массой около 3 кг из графита. Спекая таким образом, наши 3 диска припекались друг к другу под действием груза и температуры так, что практически невозможно было обнаружить границы раздела, а слой BN сверху и снизу препятствовал припеканию наших дисков к элементам печи и пластинам из AlN.

Спекание проводили в печи с возможностью реализации режимов отжига как в вакууме, так и в инертном газе с небольшим избыточным давлением порядка 50 мбар.

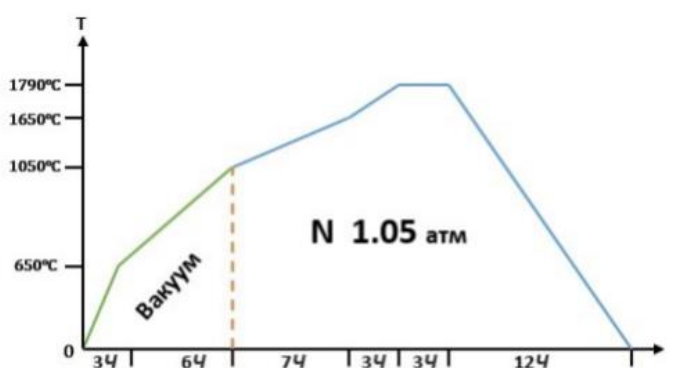


Рис. 2.1 Режим обжига керамического композитного катода на основе SiC-AlN.

Из спеченного диска вырезался алмазным инструментом диск диаметром 99 мм (катод для магнетрона).

2.1.2 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖЕК

В качестве подложек были использованы пластины из нержавеющей стали размером 20x20 мм, а также монокристаллы кремния. Монокристаллы кремния использовались для определения толщины покрытия на поперечном сколе.

Подготовку подложек для осаждения, на первом этапе проводили при помощи установки Struers LaboPol – 5 в следующей последовательности:

1. Шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости;
2. Полировка образцов с использованием алмазных паст с размером абразивных частиц 3 и 1 мкм;
3. Финальная полировка образцов с использованием коллоидной суспензии на основе SiC (0,05 мкм).

2.1.3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРИТИЙ

Перед нанесением покрытий поверхность подложек обрабатывалась пучком аргоновой плазмы с помощью ионного источника при напряжении $U=2,5$ кВ в течении 10 мин. с вращением 25 обр/мин. Расход аргона составил 1 л/ч.

Покрытия были получены магнетронного распыления композитной мишени были получены покрытия на поверхности нержавеющей стали и монокристаллического кремния на уникальной установке на базе «Ника 2012» производства ООО «Лаборатория вакуумных технологий (Beams & Plasmas)».

Были изготовлены 2 серии образцов при следующих параметрах: 100% Ar, 44,4% Ar + 55,6% N.

В первом случае нанесение покрытия SiC-AlN осуществлялось магнетроном при стабилизированном токе величиной 2,5А без вращения. Мощность магнетрона составила 1 кВт. Расход аргона составил 4 л/ч. Давление остаточного газа составило 0,4 Па.

Во втором случае нанесение покрытия SiC-AlN осуществлялось магнетроном при стабилизированном токе величиной 2,5А без вращения. Мощность магнетрона составила 0,8 кВт. Расход аргона составил 4 л/ч., азота 5 л/ч. Давление остаточного газа составило 0,5 Па.

Время нанесения покрытий для обоих образцов составило 60 мин. Расстояние от мишени до образца составило около 85 мм.

2.1.4 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении Cu-k с помощью рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV фирмы RIGAKU. Съемка проводилась, используя фокусировку по Брегу-Брентано в интервале углов 2θ от 30 до 120°. Разделение профилей на составляющие осуществлялось при помощи программного обеспечения для количественного анализа изображения пакета программ «New Profile».

2.1.5 МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологию поверхности покрытий изучали при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA-AURA (компания NT-MDT, г. Зеленоград), а также растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG в режиме обратно-рассеянных электронов. СЗМ-изображения были

получены в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием кантилеверов серии CSG11.

Для математического описания рельефа поверхности используется функция распределения высоты профиля. Функция распределения определяет вероятность того, что случайно выбранная точка имеет высоту Z .

Статистическая обработка полученных АСМ-изображений производилась при помощи программного пакета «Image Analysis P9» (NT-MDT). Программный пакет позволяет рассчитывать S -параметры или 3D-параметры, характеризующие структуру в трехмерном пространстве.

Толщина покрытий определялась на поперечном шлифе при помощи растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG в режиме обратно-рассеянных электронов.

2.1.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Элементный состав покрытий определялся путем анализа спектров характеристического рентгеновского излучения с помощью спектрометра встроенного в растровый электронный микроскоп. Количественный и качественный элементный анализ проводился при помощи программы GENESIS фирмы EDAX, предоставленной вместе с рентгеновским спектрометром.

2.1.7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЁРДОСТИ

Использовался метод измерения микротвёрдости по Виккерсу. В качестве индентора используется правильная четырёхгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° . Исследование определялось из анализа кривых нагрузка-перемещение полученных с помощью ультрамикротвердомера фирмы SHIMADZU. Число твёрдости HV

определяют делением нагрузки в килограммах на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка:

$$HV = (2P \sin\alpha/2)/d^2 = 1,854P/ d^2$$

2.1.8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ И КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

Адгезионная прочность покрытий определялась по результатам склерометрических испытаний с помощью скретч-тестера «REVETEST» фирмы CSM Instruments.

Испытания были проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 50 Н, скорость - 1 мм/мин, длина царапины составила 12 мм, скорость нагружения – 4 Н/мин. Для получения достоверных результатов, проведено нанесение трех царапин на каждый образец. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения.

В результате испытаний были определены минимальные (критические) нагрузки: LC1 соответствует началу проникновения индентора в покрытие, LC2 – появлению скоплений трещин, LC3 – сколу покрытия или его пластическому истиранию до подложки.

2.2 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Все виды установок и агрегатов на участке нанесения покрытий работают от электрической энергии. Она является источником потенциальной опасности, которая при несоблюдении безопасности может привести к тяжелым последствиям.

Даже в традиционных видах электрических аппаратов существует очень большое их многообразие по принципу действия, функциональным характеристикам, назначению, конструктивному исполнению и т. д. Конечно, все они не могут быть охвачены единой системой конкретных требований, а, следовательно, и единой методикой их испытаний. Как правило, эти требования и методики оговариваются для каждого вида и типа аппарата соответствующими регламентирующими документами.

Согласно требованиям нормативных документов, безопасность электроустановок обеспечивается следующими основными мерами:

1. недоступностью токоведущих частей;
2. надлежащей, а в отдельных случаях повышенной (двойной) изоляцией;
3. заземлением или занулением корпусов электрооборудования и элементов электроустановок, могущих оказаться под напряжением;
4. надежным и быстродействующим автоматическим защитным отключением;
5. применением пониженных напряжений (42 В и ниже) для питания переносных токоприемников;
6. защитным разделением цепей;
7. блокировкой, предупредительной сигнализацией, надписями и плакатами;
8. применением защитных средств и приспособлений;
9. проведением планово-предупредительных ремонтов и профилактических испытаний электрооборудования, аппаратов и сетей, находящихся в эксплуатации;
10. проведением ряда организационных мероприятий (специальное обучение, аттестация и переаттестация лиц электротехнического персонала, инструктажи и т.д.).

К основным мерам защиты относятся:

- средства коллективной защиты;

- защитное заземление, зануление, отключение;
- использование малых напряжений;
- применение изоляции.

Защитное заземление – это преднамеренное электрическое соединение с землей или ее эквивалентом металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением. Оно защищает от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим корпусам оборудования, металлическим конструкциям электроустановки, которые вследствие нарушения электрической изоляции оказываются под напряжением. Различают 2 типа заземления: выносное и контурное. Выносное заземление характеризуется тем, что его заземлитель (элемент заземляющего устройства, непосредственно контактирующий с землей) вынесен за пределы площадки, на которой установлено оборудование. Контурное заземление состоит из нескольких соединенных заземлителей, размещенных по контуру площадки с защищаемым оборудованием.

Зануление – это преднамеренное электрическое соединение с нулевым защитным проводником металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением. Оно считается основным средством обеспечения электробезопасности в трехфазных сетях. Смысл зануления состоит в том, что оно превращает замыкание фазы на корпус в однофазное короткое замыкание, в результате которого срабатывает защита (перегорает предохранитель), отключая поврежденный участок сети

Малое напряжение - напряжение не более 42 В, применяется в целях уменьшения опасности поражения электрическим током. Малые напряжения переменного тока получают с помощью понижающих трансформаторов. Его применяют при работе с переносным электроинструментом, при использовании переносных светильников во время монтажа, демонтажа и ремонта оборудования, а также в схемах дистанционного управления.

Изолирование рабочего места – это комплекс мероприятий по предотвращению возникновения цепи тока человек-земля и увеличению

значения переходного сопротивления в этой цепи. Данная мера защиты применяется в случаях повышенной опасности поражения электрическим током.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав покрытий определялся путем анализа спектров характеристического рентгеновского излучения с помощью спектрометра встроенного в растровый электронный микроскоп. Спектры характеристического рентгеновского излучения и элементный состав покрытий представлены на рис. 3.1.

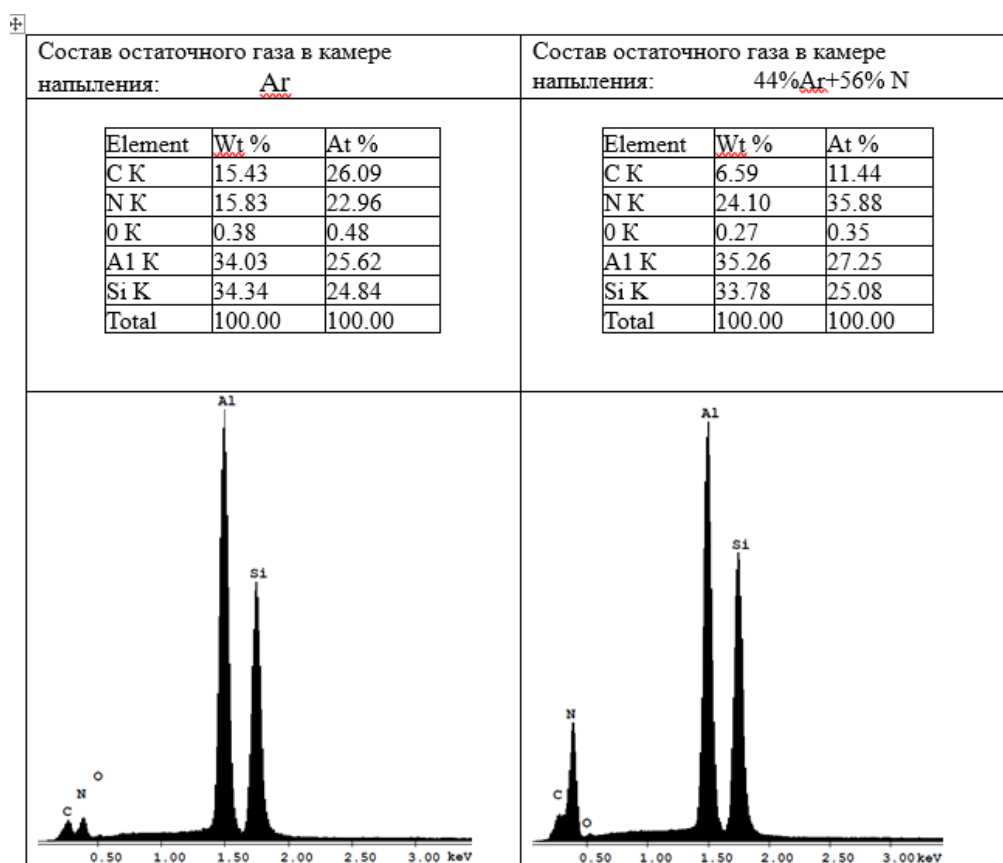


Рис. 3.1 Элементные составы покрытий, полученных с помощью спектрометра, встроенного в растровый электронный микроскоп

Как видно из результатов исследования при подаче в камеру дополнительного азота концентрация азота в покрытии возрастает с 23% до 35%, а содержание углерода падает от 26% до 11%. Содержание алюминия и кремния в покрытии не меняется. Необходимо отметить, что соотношение атомов кремния и алюминия в покрытии примерно 1:1, т.е. такое же какое и было заложено в мишени, причем оно не зависит от состава остаточного газа в камере и от мощности магнетрона. Это свидетельствует о том, что скорости эрозии различных компонентов композиционной мишени близки, что дает возможность точного регулирования состав покрытий, меняя состав мишени при необходимости.

Морфология полученных покрытий исследовалась с помощью зондового микроскопа NTEGRA-AURA (компания NT-MDT, г. Зеленоград). На рисунках 3.2-3.5 представлены 2-D и 3-D изображения поверхности исследуемых образцов, профиль неровности на поверхности образца.

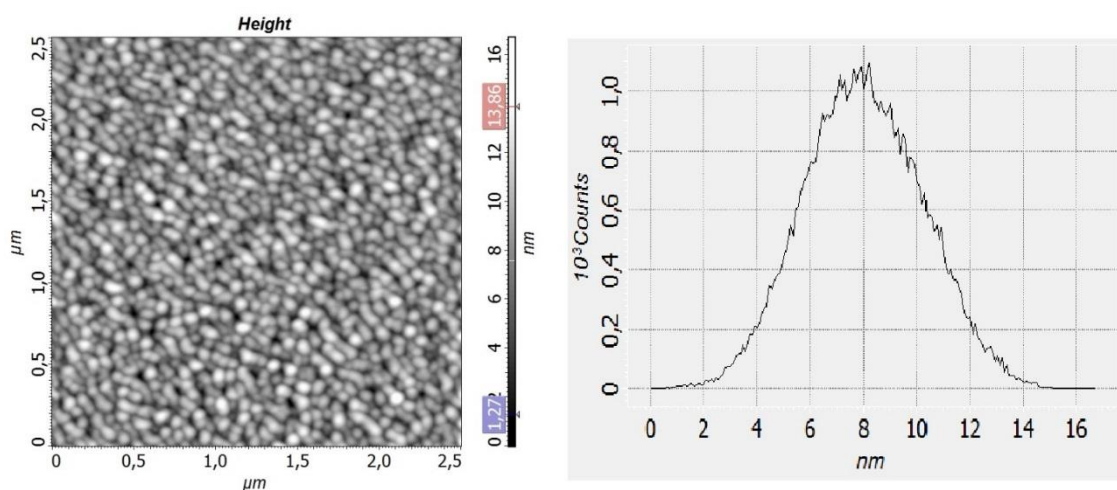


Рис. 3.2 Морфология и функции распределения высот профиля поверхности покрытия (SiC-AlN)

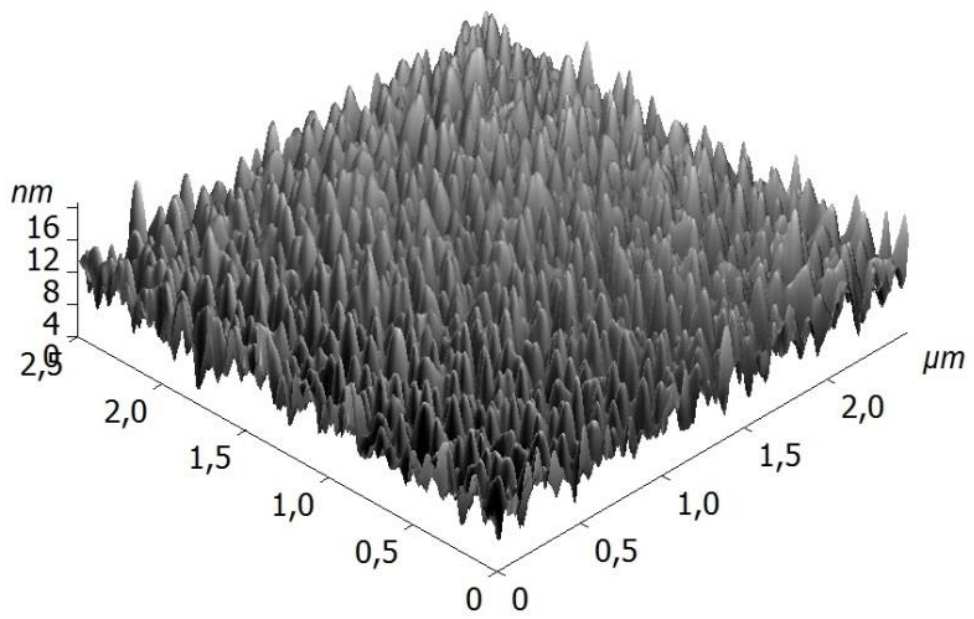


Рис. 3.3 3D морфология поверхности покрытия (SiC-AlN)

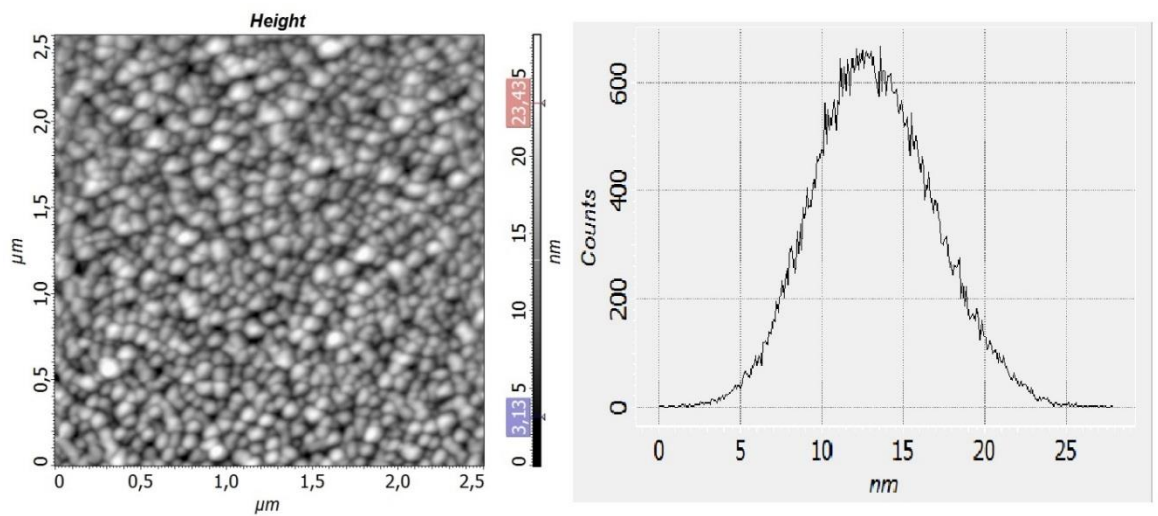


Рис. 3.4 Морфология и функции распределения высот профиля поверхности покрытия (SiC-AlN)_N

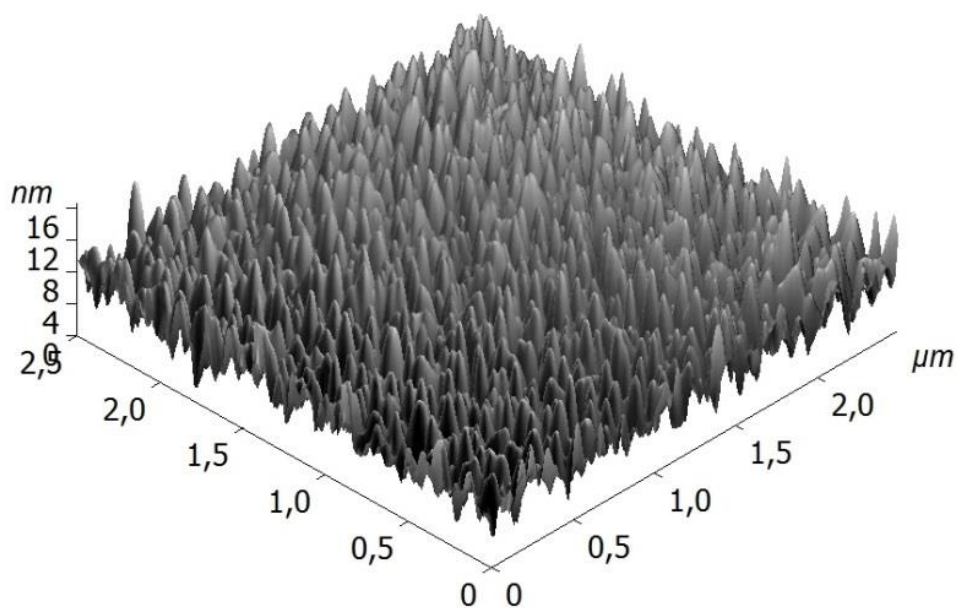


Рис. 3.5 3-D морфология поверхности покрытия (SiC-AlN) N

Из анализа АСМ изображений можно сделать вывод, что покрытия состоят из зерен размеров в несколько десятков нанометров. На рис. 3.6, 3.7 представлен анализ зерен по размерам. Установлено, что дополнительный азот в вакуумной камере приводит к незначительному увеличению среднего диаметра зерен с 67,7 нм до 72,5 нм.

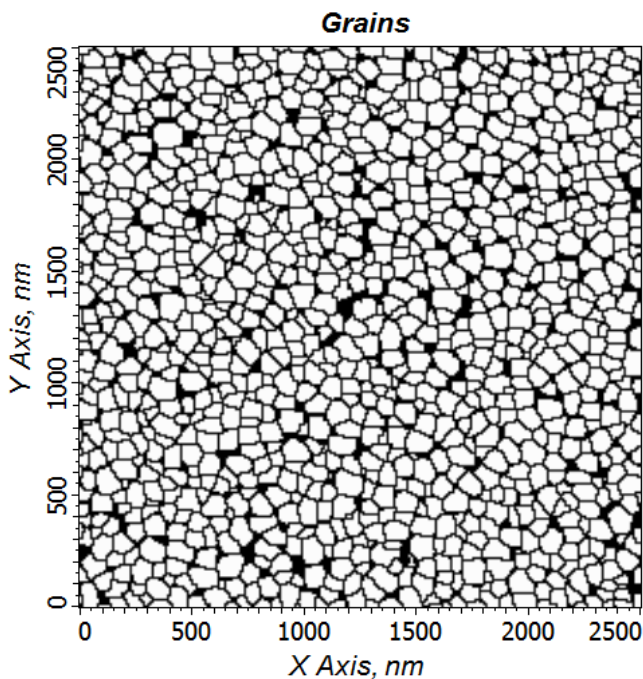


Рис. 3.6 Статистическая обработки топография поверхности SiC-AlN по зернам

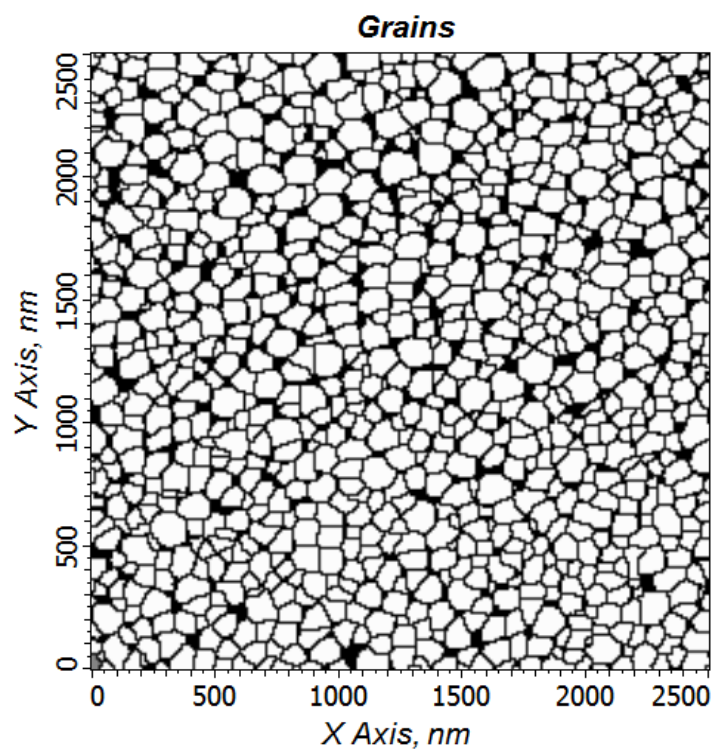


Рис. 3.7 Статистическая обработка топография поверхности (SiC-AIN)N

Результаты статистической обработки полученных методом АСМ изображений представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1

Полученные результаты

Образец	Шероховатость поверхности					Характеристики зерен
	S_{10z} , макс. высота кластеров, нм	S_a , средняя шерохов., нм	S_q , средняя квадр. шероховатость, нм	S_{dr} , коэфф. поверх. площади, %	S_{ds} , плотность локальных макс., $1/\mu\text{м}^2$	d , средний диаметр кластера, нм
SiC-AIN	15,2	1,8	2,2	1,1	160	67,7
(SiC-AIN)N (мой №1)	26	2,9	3,7	2,2	138	72,5

По результатам статистической обработки установлено, что дополнительный азот в вакуумной камере приводит к увеличению высоты и среднего диаметра зере в покрытии (SiC-AlN)N. Также происходит увеличение средней квадратичной шероховатости S_q с 2,2 нм до 3,7 нм.

Морфология поверхности покрытий исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных электронов с сильно выраженным фазовым и кристаллографическим контрастом. Изображение поверхности покрытий показаны на рис. 3.8 и 3.9.

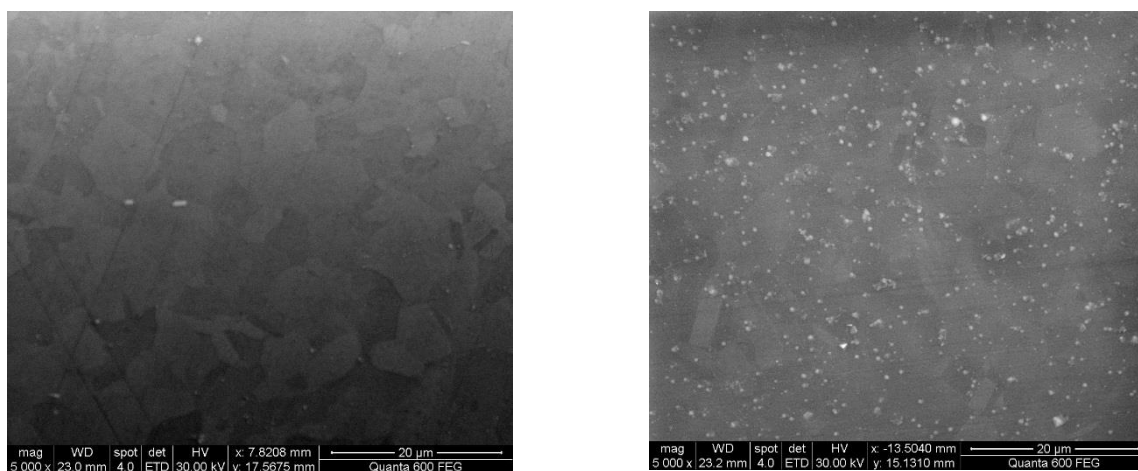


Рис. 3.8 Изображение поверхности покрытий (SiC-AlN) слева и (SiC-AlN) N справа, полученных методом растровой электронной микроскопии

Как видно из анализа поверхности покрытий (SiC-AlN) и (SiC-AlN) N методом растровой электронной микроскопии, при увеличении содержания азота в остаточном газе в камере количество капельной фракции на поверхности покрытия возрастает. Кроме того, следует заметить, что на изображении поверхности видны зерна размером около 10-15 мкм. Необходимо учесть, что при толщине покрытия в несколько микрометров зеренная структура подложки обычно не видна, поскольку, с одной стороны, размер зерна покрытий обычно не превышает 100 нм. С другой стороны, удвоенная толщина покрытия гораздо превышает глубину проникновения электронов в материале. Берется удвоенная толщина, поскольку электроны должны дойти от поверхности покрытия до подложки и вернуться обратно.

Поэтому тот факт, что мы наблюдаем зерна на поверхности, может быть связано с тем, что покрытие наследует кристаллографическую структуру подложки. Т.е. размер зерен в покрытии, как было измерено методом зондовой микроскопии, составляет 60-70 нм, однако кристаллографическая ориентация их повторяет крупные зерна подложки.

Исследование толщины покрытий проводилось методом растровой электронной микроскопии на поперечных шлифах.

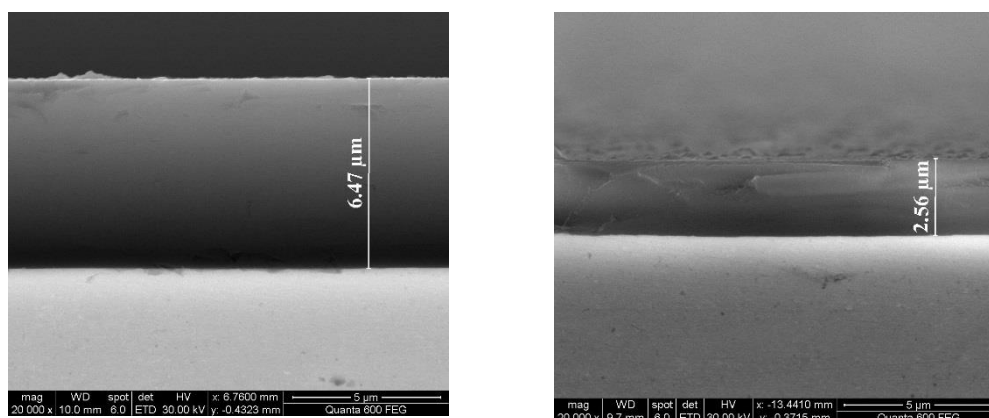
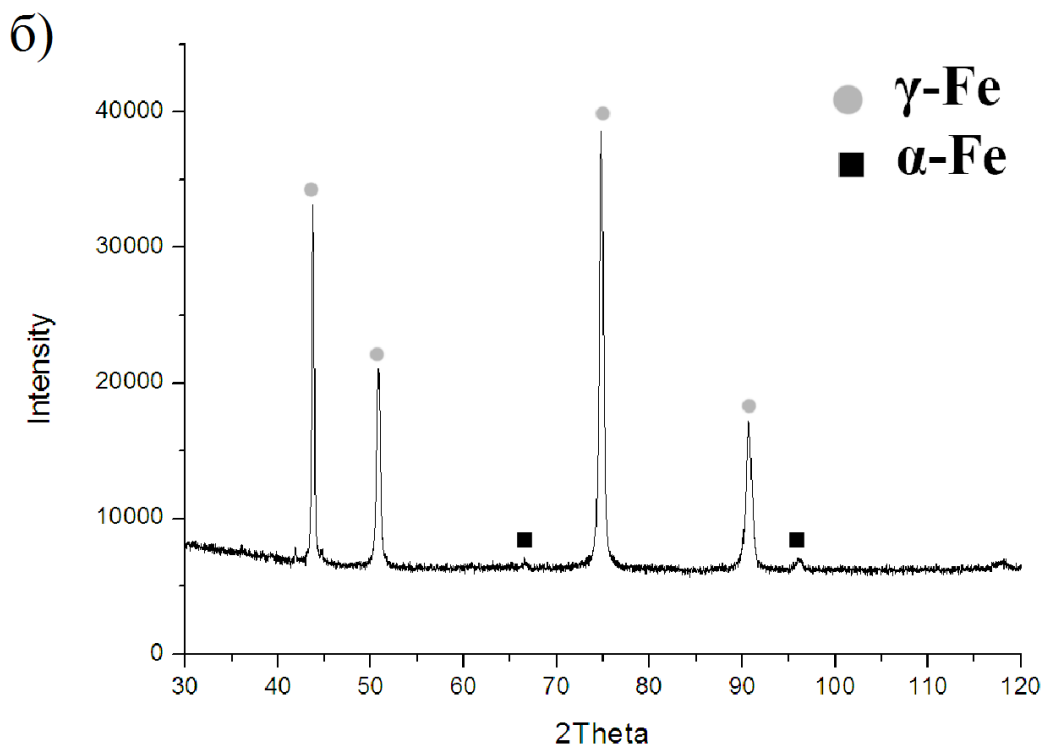
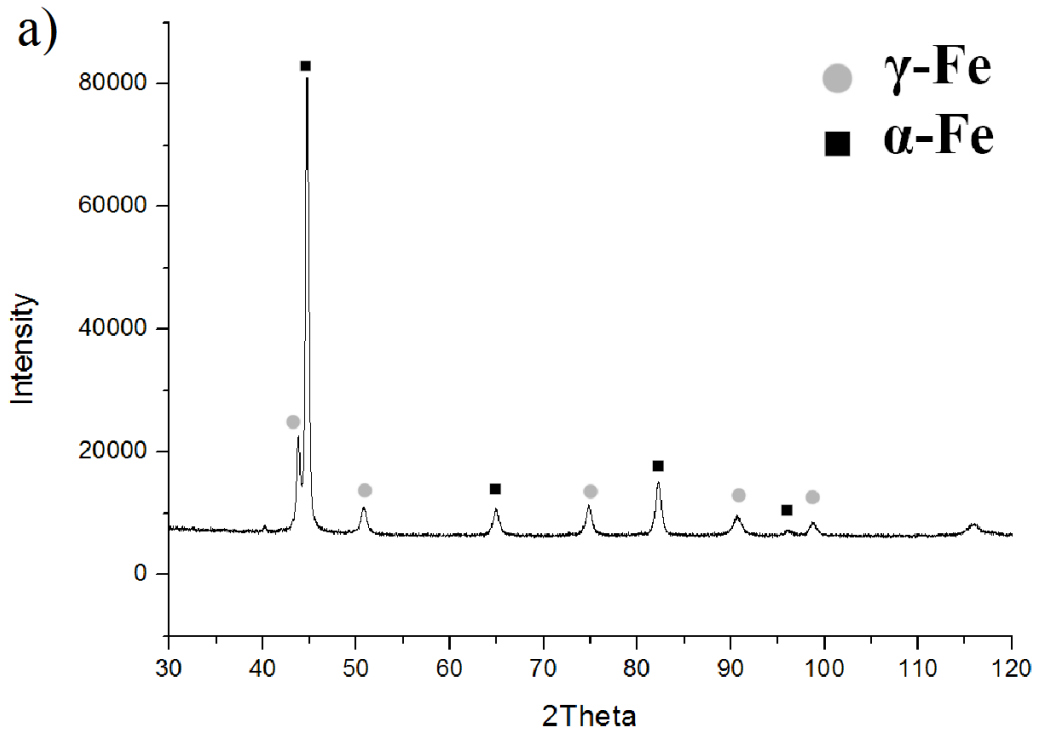


Рис. 3.9 Изображение поперечного сечения покрытий (SiC-AlN) слева и (SiC-AlN)N справа, полученных методом растровой электронной микроскопии

Из анализа толщин покрытий можно сделать вывод, что повышение концентрации азота в аргон-азотной смеси приводит к уменьшению скорости нанесения покрытия.

Исследование структурно-фазового состава покрытий проводилось методом рентгеновской дифрактометрии в излучении Cu-k с помощью рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV фирмы RIGAKU. На рисунке 3.10 а, б, в представлены дифрактограммы снятые с подложки из нержавеющей стали, а также с покрытий (SiC-AlN) и (SiC-AlN)N соответственно, осажденных на этой подложке.



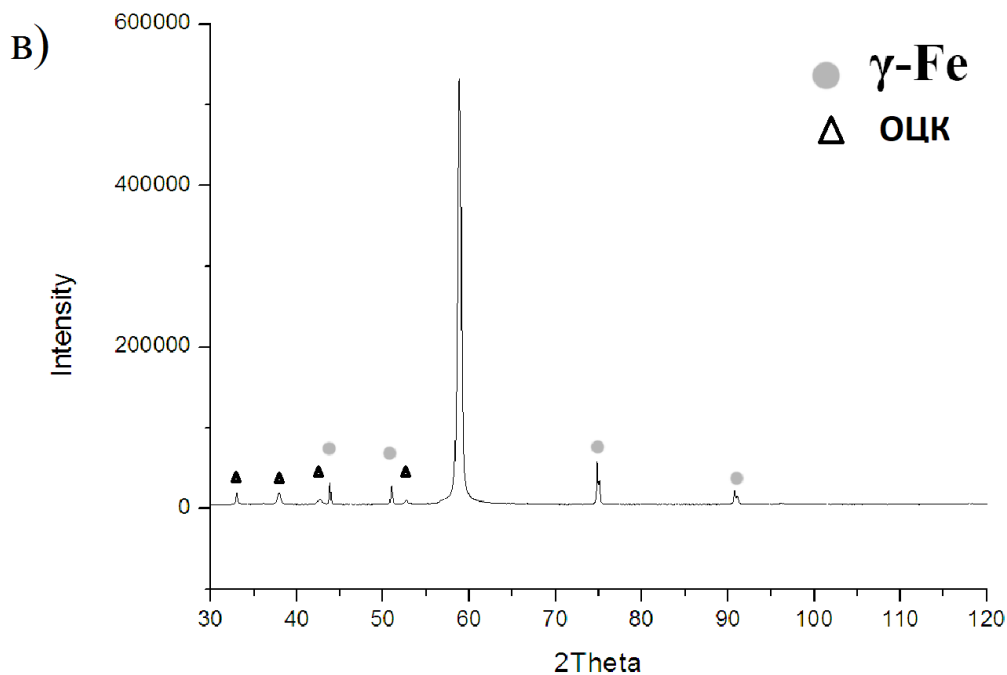


Рис. 3.10 Дифрактограммы снятые с: а) ложки из нержавеющей стали, б) с покрытия (SiC-AlN), в) с покрытия (SiC-AlN) N

Проанализировав выше представленные рентгенограммы, можно сделать следующие выводы: При распылении катода из композитного материала SiC-AlN, керамическое покрытие, составляющие которого при нормальных условиях имеют гексагональные решетки, кристаллизуются в ГЦК решетке, причем в процессе напыления реализуется эпитаксиальный когерентный рост керамических покрытий на стальной подложке. Добавление азота в состав газовой смеси (аргон + азот) приводит к появлению дополнительных фаз – в решетке ОЦК и третьей сильно текстурированной фазы, идентификация которой по одному рефлексу была невозможна.

Микротвердость покрытий определялись с помощью ультрамикротвердомера фирмы Shimadzu. Для измерения использовалась пирамидка Виккерса. Нагрузка на пирамидку была выбрана 50 мН, что обеспечило погружение пирамидки на глубину не более 1/5 от толщины покрытия, что исключило влияние подложки на измерение. Было

обнаружено, что при добавлении азота в вакуумную камеру в процессе напыления микротвердость падает с 3320 HV до 1600 HV.

Износостойкость покрытий определялась по результатам склерометрических испытаний с помощью скретч-тестера «REVETEST» фирмы CSM Instruments.

Испытания были проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 50 Н, скорость - 1 мм/мин, длина царапины составила 12 мм, скорость нагружения – 4 Н/мин. Для получения достоверных результатов, проведено нанесение трех царапин на каждый образец. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Результаты испытаний адгезионной и когезионной прочности экспериментальных образцов приведены на рисунках 3.11-3.13 ниже.

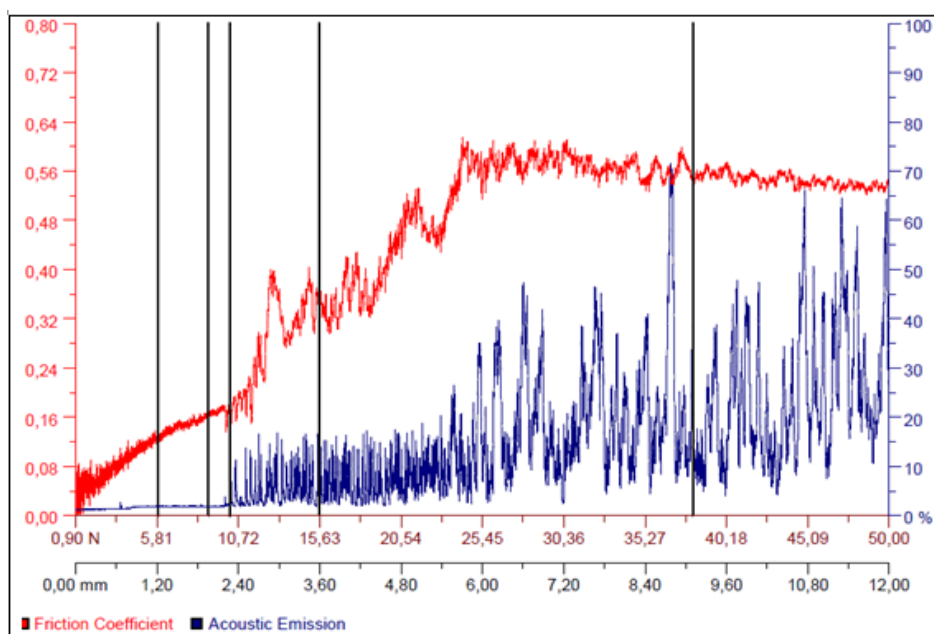


Рис. 3.11 Зависимости акустической эмиссии и коэффициента трения от приложенной нагрузки наноструктурных композитных покрытий SiCAlN

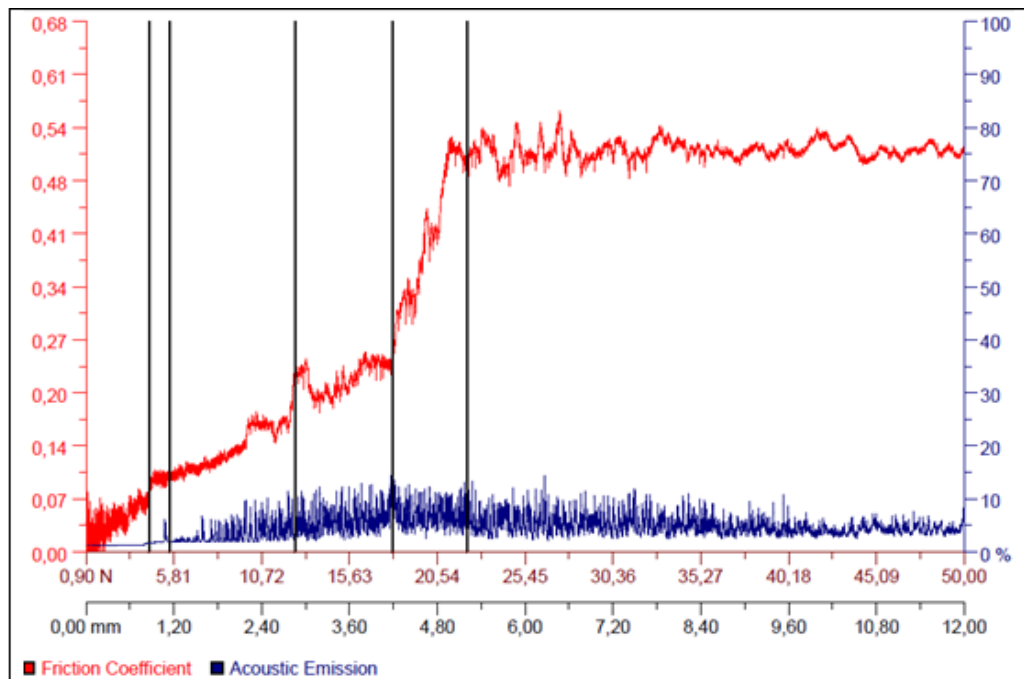
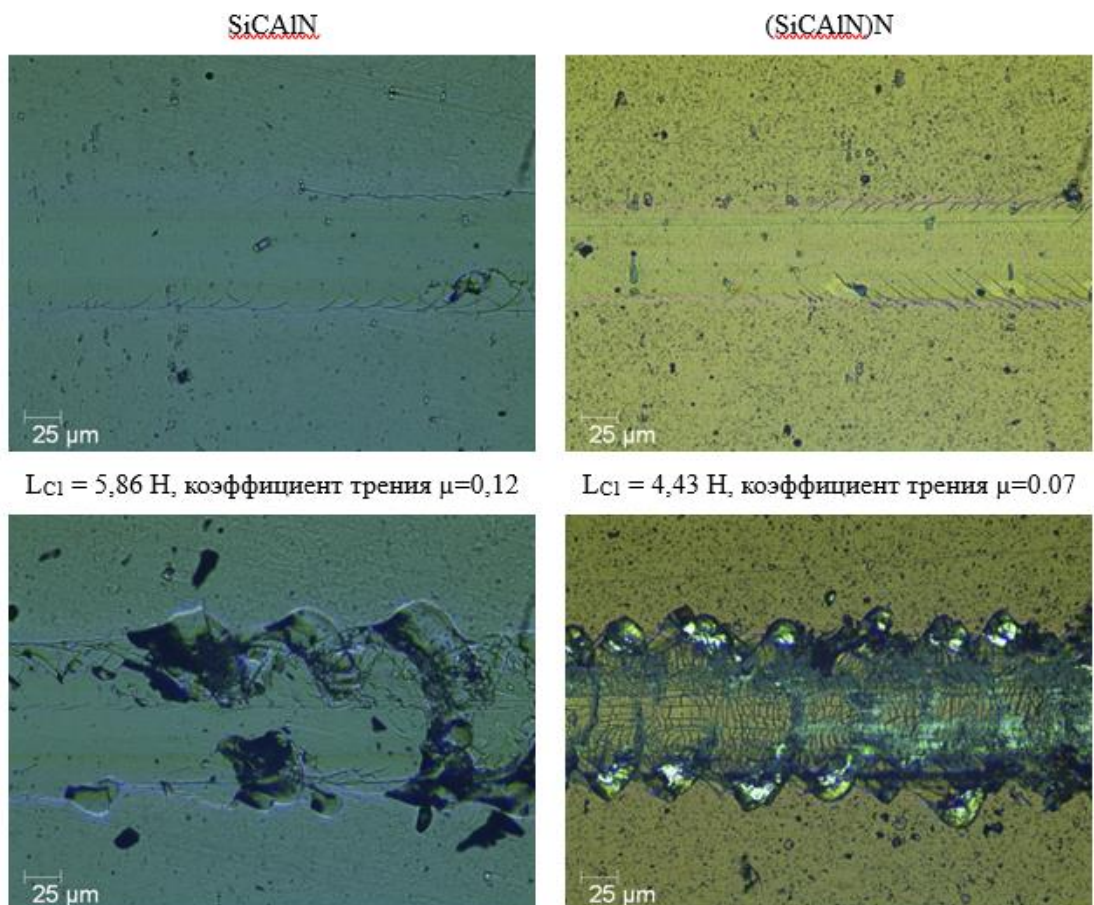


Рис. 3.12 Зависимости акустической эмиссии и коэффициента трения от приложенной нагрузки наноструктурных композитных покрытий (SiCAlN)N



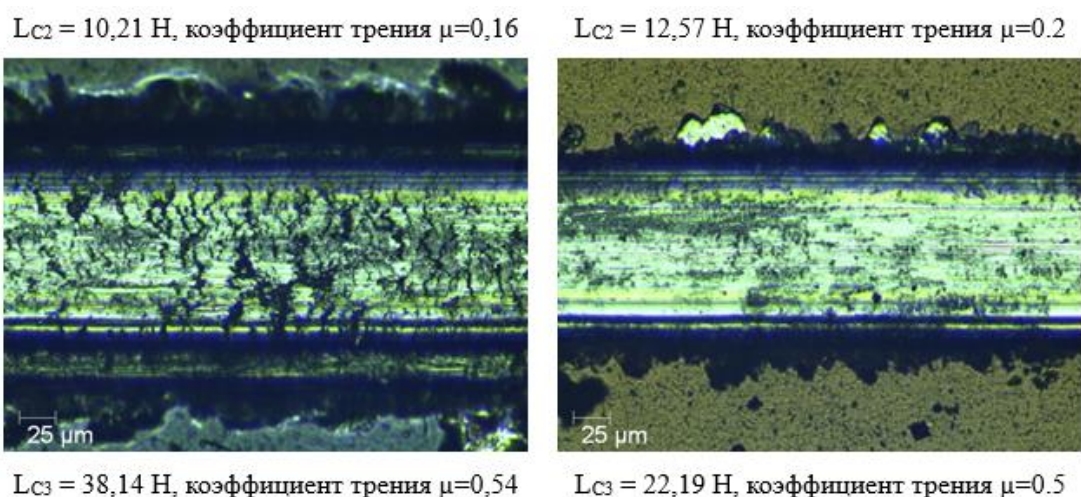


Рис. 3.13 Оптическое изображение структуры покрытий SiAlN и (SiAlN)N в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 0,9-50 Н

Из результатов склерометрических испытаний видно, что коэффициент трения для обоих покрытий при низких нагрузках невелики и достигают значения 0,16 и возрастают для обоих покрытий при появлении трещин и их отслаивании при больших нагрузках. Было обнаружено, что максимальная нагрузка, при которой происходит разрушение покрытия уменьшается при добавлении азота в камеру.

3.1 АНАЛИЗ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

При обработке материалов резанием актуальной остаётся проблема износа режущего инструмента. Повысить износостойкость позволяет нанесение на инструмент специальных покрытий. Наиболее распространёнными покрытиями, наносимыми на поверхность режущего инструмента, являются покрытия из нитрида титана и двухкомпонентные нитридные покрытия на их основе. Они выполняют сразу несколько важных функций – увеличение износостойкости инструмента, защита их от скалывания, уменьшение коэффициента трения между инструментом и обрабатываемой деталью. Эти покрытия хорошо зарекомендовали себя в

процессе эксплуатации. Однако современные условия производства ставят новые требования, которые превышают возможности вышеупомянутых покрытий.

Крупные предприятия стремятся к повышению скоростей обработки. Во-первых, увеличение скорости резанья ведёт к увеличению объёмов выпускаемой продукции, и как следствие, к росту прибыли. Во-вторых, предприятия всё чаще закупают дорогостоящие высокоточные станки с числовым программным управлением (ЧПУ). Стоимость часа работы на таких станках очень высока. Чтобы они окупались, предприятия готовы вкладывать крупные суммы в качественный инструмент, который позволит максимально сократить время на обработку одной детали. Но с увеличением скорости резанья возникает проблема разогрева режущего инструмента. Абсолютное большинство применяемых на сегодняшний день покрытий не справляется со столь высокими температурами. Кроме того износ инструмента ведёт к резкому снижению точности обработки.

В авиационной, космической и оборонной промышленности широко используются алюминиевые, никелевые и титановые сплавы. Они относятся к труднообрабатываемым материалам. Так, например, обрабатывать титан в 4-5 раз труднее, чем обычную сталь. Основные проблемы при обработке титана — это большая склонность его к налипанию и задиранию, низкая теплопроводность, а также то обстоятельство, что практически все металлы растворяются в титане, в результате чего обрабатываемая область представляет собой сплав титана и твёрдого материала режущего инструмента. Такая обработка вызывает быстрый износ резца.

Высокие скорости резания и особенности обрабатываемых материалов ставят новые требования к покрытиям:

- Высокая термическая устойчивость покрытий (более 1000°С)
- Повышение твёрдости и износостойкости
- Высокие адгезионные свойства покрытия к поверхности режущего инструмента.

- Низкий коэффициент трения поверхность режущего инструмента – обрабатываемый материал.

В ходе исследований нами был получен новый класс материалов - жаро- и износостойкие высокоэнтропийные покрытия на основе нитридов переходных металлов. Твердость и износостойкость наиболее перспективных из них на 20-30% превосходит все прочие применяемые на сегодняшний день покрытия, а температура работы достигает 1100 °С.

По нашим оценкам, износ инструмента с подобным покрытием должен в несколько раз быть снижен по сравнению с лучшими зарубежными аналогами. Если учесть, что себестоимость инструмента с подобным покрытием не должна значительно превышать себестоимость инструмента со стандартным покрытием, очевидна прямая экономическая выгода использования подобного инструмента.

Технология нанесения покрытий может быть легко адаптирована к условиям современного производства, поскольку для получения стандартных покрытий из нитрида титана чаще всего используется оборудование для магнетронного и вакуумно-дугового распыления, которое было использовано для нанесения наших покрытий.

Спрос на режущий инструмент неэластичен. Изменение цены не влечет за собой, как правило, сильных колебаний общего спроса. Если цена на инструмент поднимется, то предприятия вряд ли станут закупать его меньше, чем это им необходимо. Если цена упадет, то нет смысла закупать больше режущего инструмента, так как это приведет к возрастанию объемов складских помещений и т.д. В то же время, определяя поставщика, потребители будут исходить из предлагаемой цены. В качестве покупателей могут выступать как крупные инструментальные предприятия («Свердловский инструментальный завод», Группа компаний «Томский инструмент», ЗАО «Белгородский завод фрез и инструмента», Sandvik-MKTC), так и предприятия малого бизнеса.

Выводы

Методом мегнетронного распыления композиционной мишени в атмосфере аргона и газовой смеси Ar+N были получены покрытия SiC-AlN на поверхности нержавеющей стали и монокристаллического кремния.

1. Было обнаружено, что при нанесении покрытий в атмосфере рабочего газа 44%Ar+56%N концентрация азота в покрытии возрастает с 23% до 35%, а содержание углерода падает от 26% до 11%.
2. Соотношение алюминия и кремния при изменении состава остаточного газа не меняется.
3. Добавление в камеру к аргону 56% азота приводит к уменьшению твердости и адгезионной прочности полученных покрытий.
4. Исследование микроструктуры показало, что оба покрытия состоят из зерен размером в несколько десятков нанометров. Установлено, что добавление к аргону азота в вакуумной камере приводит к незначительному увеличению среднего диаметра зерен с 67,7 нм до 72,5 нм.
5. Измерение толщины покрытий обнаружило, что добавление в камеру к аргону 56% азота приводит к уменьшению скорости роста покрытия в 2,5 раза. Толщина покрытия, нанесенного в атмосфере разряженного аргона составляла 6,7 мкм., а с добавлением азота 2,7 мкм.
6. Исследование фазового состава покрытий с помощью метода рентгеновской дифрактометрии установило, что при распылении катода из композитного материала SiC-AlN, керамическое покрытие, составляющие которого при нормальных условиях имеют гексагональные решетки, кристаллизуются в ГЦК решетке, причем в процессе напыления реализуется эпитаксиальный когерентный рост керамических покрытий на стальной подложке. Добавление азота в состав газовой смеси (аргон+азот) приводит к появлению

дополнительных фаз с решеткой ОЦК и третьей сильно текстурированной фазы.

Таким образом, изменения микротвердости, износостойкости и адгезионных свойств, и структуры покрытий системы Si-C-Al-N при добавлении азота в камеру для напыления связано с изменением фазового состава и условий кристаллизации покрытий на поверхности подложки.

Список использованной литературы

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. –М: Издательский центр «Академия», 2005. –192с.
2. Верещака, А. С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака, И. П. Третьяков. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
3. Верещака, А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака. – М.: Машиностроение, 1993. – 336 с.
4. Табаков, В. П. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями на основе сложных нитридов и карбонитридов титана / В. П. Табаков. – Ульяновск: УлГТУ, 1998. – 123 с.
5. Табаков, В. П. Работоспособность торцовых фрез с многослойными износостойкими покрытиями / В. П. Табаков, М. Ю. Смирнов, А. В. Циркин. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 151 с.
6. Мацевитый, В. М. Покрытия для режущих инструментов / В. М. Мацевитый. – Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1987. – 128 с.
7. Блинков И.В., Челноков В.С. Покрытия и поверхностное модифицирование материалов. Критерии выбора покрытий, их свойства: Учеб. пособие МИСиС. -М.:Учеба, 2003.-76 с.
8. Григорьев С.Н., Метель А.С., Исайков А.Н, Мельник Ю.А. Осаждение упрочняющих покрытий с помощью универсальных источников ускоренных частиц // Упрочняющие технологии и покрытия. – № 9, 2005. - С. 36-40.
9. Григорьев С.Н., Волосова М.А., Боровский В.Г. Технологическое обеспечение качества поверхностного слоя керамического инструмента для повышения его работоспособности при обработке закаленных сталей // Станки и инструмент. – № 9, 2005, С 14 - 19.

10. Григорьев С.Н., Волосова М.А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента. Учебное пособие. М.: ИЦ МГТУ «СТАНКИН», Янус-К, 2007. –324с.
11. Егоров С.А. Электрофизические методы упрочнения поверхностей деталей машин и инструмента: Учеб. пособие. -Иваново, 2001.-129 с.
12. Беляев С.К., Боровский Г.В., Волосова М.А., Григорьев С.Н., Маслов А.Р., Молодык С.У., Якушева А.Б. Инструмент для современных технологий: Справочник/ Под общ. ред. А.Р. Маслова. -М.: Изд-во ИТО, 2005. -248 с.
13. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумнодуговые устройства и покрытия. Монография. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236с.
14. Лоладзе, Т. Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента / Т. Н. Лоладзе. – М.: Машиностроение, 1982. – 278 с.
15. Фрумин, Ю. Л. Высокопроизводительный резьбообразующий инструмент / Ю. Л. Фрумин. – М.: МАШГИЗ, 1963. – 163 с.
16. Кабалдин, Ю. Г. Структура, прочность и износостойкость композиционных инструментальных материалов. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 183 с.
17. Тушинский, Л. И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 200 с.