

ВОЛХОНСКИЙ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ  
РЕЖУЩЕГО ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА РАСШИРЕННОЙ ОБЛАСТИ  
ПРИМЕНЕНИЯ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор  
Блинков Игорь Викторович

Официальные оппоненты:

Панов Владимир Сергеевич  
доктор технических наук, профессор,  
НИТУ «МИСиС», ведущий эксперт  
кафедры порошковой металлургии и  
функциональных покрытий

Верещака Анатолий Степанович  
доктор технических наук, профессор,  
МГТУ «СТАНКИН», профессор кафедры  
технологии машиностроения

Ведущая организация

Российский государственный  
технологический университет  
им. К.Э. Циолковского (МАТИ), г. Москва

Защита диссертации состоится «16» мая 2012 г. в 16<sup>00</sup> в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Автореферат разослан «\_\_» апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Разработка износостойких покрытий по-прежнему остается сегодня основным направлением повышения надежности режущего инструмента для современной металлообработки в различных машиностроительных отраслях. В течение последних десятилетий двух, трех и четырех компонентные нитридные керамические покрытия, полученные методом PVD и CVD, нашли широкое применение в области защиты обрабатываемого инструмента от износа. Однако возрастание скорости обработки материалов, отказ от смазочно-охлаждающих технологических сред (СОТС), расширение областей применения инструмента с одними и теми же покрытиями, как на операции точения, так и фрезерования требуют от упрочняющих покрытий повышенных характеристик твердости, сочетающейся с вязкостью, прочной адгезией к подложке, теплостойкостью, жаростойкостью и другими. К таким покрытиям могут быть отнесены мультислойные наноструктурные покрытия (МНП) на основе различных нитридов. Изменяя параметры их нанесения, можно регулировать состав, структуру, морфологию, а также толщину и количество отдельных слоев в МНП, твердость которых может достигать значений 45 – 50 ГПа. При этом они сохраняют достаточно высокую вязкость в результате диссипации энергии хрупкого разрушения на межзеренных и межслойных границах раздела. Высокие значения твердости, стойкости к пластической деформации определяют повышенную прочность адгезии их с различными подложками по сравнению с покрытиями, где мультислойная архитектура отсутствует.

Однако серьезным недостатком ряда МНП на основе систем Ti-N/Cr-N; Ti-Al-N/Cr-N; Ti-N/Nb-N; Ti-N/V-N и других является взаимная растворимость фаз слоев при температурах ниже 1000 °С. Нагрев такой многослойной двухфазной системы во время нанесения покрытий и последующей эксплуатации приводит к огрублению границ раздела слоев, интенсивному диффузионному перемешиванию компонентов и, следовательно, выравниванию концентраций нитридообразующих металлов по толщине покрытий и образованию твердого раствора. Это в свою очередь сопровождается уменьшением твердости покрытий и ухудшением других свойств.

В связи с этим важной задачей является повышение термической устойчивости (стабильности) многослойной структуры таких покрытий, расширяющей область применения режущего инструмента с ними, и его использование в тяжелых условиях резания. Одним из путей решения проблемы стабилизации структуры при температуре выше 1000 °С может быть формирование дополнительного барьерного слоя на основе нитридов тугоплавких металлов, которые не обладают взаимной растворимостью с соседними слоями вплоть до более высоких температур.

В связи с вышеизложенным, данная работа по разработке и изучению МНП, направленная на повышение термической стабильности их структуры и состава, обеспечивающей повышение эксплуатационных характеристик, является актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по следующим проектам:

- Государственный контракт № 16.740.11.0028 «Разработка твердосплавного режущего инструмента с мультислойными наноструктурными покрытиями расширенной области применения» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»;

- Государственный контракт № 14.740.12.0434 «Разработка нового поколения многофункциональных керамических покрытий на основе пяти – шести компонентных нитридов» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

### **Цель работы**

Создание мультислойных наноструктурных покрытий с высокой термической стабильностью структуры и состава, высокими адгезионно-прочностными, трибологическими, механическими и эксплуатационными свойствами для режущего твердосплавного инструмента расширенной области применения как на операции прерывистого, так и непрерывного резания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния параметров нанесения на морфологию, структуру, состав и свойства покрытий;
- исследование термической стабильности мультислойной структуры покрытий;
- изучение закономерностей и механизма разрушения покрытий в процессе трения и износа;
- изучение особенностей разрушения покрытий в условиях эксплуатации;
- проведение испытаний на стойкость режущего инструмента с разработанными покрытиями в условиях прерывистого и непрерывного резания;
- разработка нормативно-технической документации на твердосплавный режущий инструмент с МНП.

**Методики исследования.** Покрытия наносились методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления на установке «Булат-ННВ 6.6-И1» с использованием трехкатодной распыляющей системы, включающей устройства для сепарации плазменных потоков от капельной фазы. Структура и состав покрытий исследовались методами: рентгенофазового структурного анализа; просвечивающей и растровой электронной микроскопии; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии. Для прецизионных исследований физико-механических и трибологических свойств поверхности использовалось оборудование фирмы CSM Instruments (Швейцария), предназначенное для анализа наноструктурных материалов и покрытий: микроиндентометр МНТ, скретч-тестер Revetest и машина трения Tribometer. Эксплуатационные свойства покрытий были исследованы с использованием токарных и фрезерных станков в соответствии с ISO 3685:1993.

**Достоверность результатов диссертационной работы** подтверждается большим количеством экспериментального материала, полученного с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также применением статистических методов обработки данных.

### **Научная новизна**

1 Экспериментально установлена связь между параметрами нанесения МНП и их составом, структурой и свойствами, выражающаяся в том, что при возрастании отрицательного электрического потенциала смещения на подложке происходит уплотнение покрытий и увеличение уровня микродеформаций кристаллической решетки, а при увеличении скорости вращения подложки относительно распыляемых катодов – утончение слоев мультислойной структуры и уменьшение размера кристаллитов.

2 Из экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты диффузии основных металлических элементов покрытия (Ti, Zr, Cr) в соответствующие нитридные слои

мультислоистой структуры на основе TiN, ZrN, Cr<sub>2</sub>N (CrN) при нагреве в интервале температур 800-1000 °С, величина которых свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаиморастворимыми TiN и Cr<sub>2</sub>N (CrN).

3 Установлена связь между структурой МНП и стойкостью при эксплуатации твердосплавного режущего инструмента с разработанными покрытиями, проявляющаяся в том, что с уменьшением размера кристаллитов и утончением нанослоев в покрытии наблюдается ее увеличение при условии стабильности структуры при реализуемых параметрах резания.

#### **Практическая ценность**

1 Получены ионно-плазменные вакуумно-дуговые МНП Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N, обладающие высоким комплексом физико-механических свойств (твердостью до 37 ГПа, адгезионной\когезионной прочностью более 100 Н, коэффициентом трения 0,45, работой пластической деформации до 61 %), делающими их перспективными для защиты от износа режущего инструмента, работающего в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок. Отработаны режимы их нанесения для получения покрытий заданной структуры, состава и эксплуатационных свойств.

2 Разработан способ нанесения износостойких многокомпонентных нитридных покрытий на режущий твердосплавный инструмент (Патент РФ № 2423547, 2011 г.). Созданы технические условия (ТУ 1960-002-02066500-2010) и комплект документов на технологический процесс изготовления пластин твердосплавных с разработанными износостойкими покрытиями (№ 01271.00001). Зарегистрирован каталожный лист продукции (код ЦСМ 200, группа КГС В56, регистрационный номер 109033).

3 Опытные-промышленные испытания по поперечному фрезерованию серого чугуна СЧ30 и продольному точению серого чугуна СЧ30, сталей 45 и 12Х18Н10Т сменными многогранными пластинами (СМП) ВК6, ВК6НСТ, ВРК15, ТТ10К8Б, с разработанными покрытиями, выполненные в производственных условиях на ОАО «Московский инструментальный завод», ФГУП «ВНИИТС», ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», ООО «АЛНА-инструмент» и др. показали, что нанесение данных МНП приводит к увеличению стойкости твердосплавных СМП до 5-6 раз, как на операциях точения, так и фрезерования.

4 Разработанный способ нанесения покрытий внедрен на малом инновационном предприятии ООО «Прочность», созданном на базе НИТУ «МИСиС».

#### **На защиту выносятся:**

- установленные закономерности влияния параметров нанесения на состав, структуру и физико-механические свойства МНП;
- результаты исследований термической стабильности МНП на основе нитридов титана и хрома с использованием барьерного слоя и без него;
- результаты сравнительных трибологических и эксплуатационных исследований свойств разработанных и традиционных покрытий, применяемых в металлообрабатывающей промышленности.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались на IX Международной конференции «Пленки и покрытия - 2009», г. Санкт-Петербург, 2009 г.; Международном форуме по нанотехнологиям (Rusnanotech), г. Москва, 2009 г., 2010 г.; 5-ой Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их

получения», г. Волгоград, 2010 г.; 7-ой Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2010 г.; XXII и XXIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, г. Черноголовка, 2010 г., 2011 г.

**Публикации.** Содержание диссертационной работы отражено в 14 публикациях. Из них 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных источников и девяти приложений. Диссертация имеет объем 140 страниц, включая 9 таблиц и 55 рисунков, список использованных источников состоит из 101 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором проанализировано современное состояние исследований в области упрочнения твердосплавного режущего инструмента, в том числе за счет нанесения износостойких покрытий, рассмотрены основные методы их получения. Анализ литературных источников показал, что, несмотря на активное развитие способов нанесения, и составов наноструктурных покрытий, большинство работ относятся к использованию магнетронного метода нанесения покрытий на модельные подложки. Недостаточное внимание в этих исследованиях отводится термической стабильности наноструктурных покрытий, а при выборе составов мультислойной структуры не учитывается фактор возможной взаимной растворимости фаз формируемых слоев.

Наиболее эффективным способом нанесения покрытий на режущий инструмент является метод ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления покрытий (Arc-PVD), который характеризуется высокой скоростью осаждения и высокой степенью ионизации испаряемого материала. При этом за счет изменения параметров процесса (потенциала смещения, тока дуги, давления реакционного газа) можно управлять составом и структурой покрытий для получения их оптимальных свойств.

Приведен обзор работ, касающихся современных подходов к формированию Arc-PVD покрытий с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Одним из таких направлений является получение наноструктурных нитридных покрытий на основе элементов, входящих в состав распыляемых катодов в атмосфере азота.

Эффективным способом управления их свойствами является формирование многослойных структур с наномасштабным размером слоев. При этом в структуре материала покрытия увеличивается доля поверхностей раздела. Это предопределяет высокую твердость таких покрытий одновременно с повышением их вязкости.

Однако следует отметить, что изучению фазовых превращений на межслойной границе слоев покрытий в процессе напыления и последующей эксплуатации уделено недостаточное внимание, что не позволяет получать их стабильно высокие физико-механические и эксплуатационные свойства.

Анализ известных данных выявил, отсутствие системных подходов к решению проблемы повышения термической стабильности мультислойных наноструктурных

покрытий и ее влияния на их эксплуатационные свойства, что позволило сформулировать цели и задачи проведенного исследования.

**Во второй главе** приводится описание материалов, методик исследований и используемого оборудования.

Нанесение покрытий осуществляли на установке вакуумного-дугового ионно-плазменного напыления Булат-ННВ 6.6-И1. Использовалась трехкатодная распыляющая система, включающая катоды: Ti-Al (сплав BT5), Zr-Nb (составной из циркониевой основы со вставкой из ниобия с отношением площадей  $Zr:Nb=3:1$ ) и Cr. Осаждение покрытий вели в атмосфере реакционного газа – азота. Меняющимися параметрами процесса были: скорость вращения покрываемых образцов относительно распыляемых катодов ( $n$ ); ток распыляющей дуги на цирконий-ниобиевом катоде ( $I_{ZrNb}$ ) и отрицательный электрический потенциал смещения ( $U_b$ ), подаваемый на подложку, которые изменялись соответственно от 1 до 3 об/мин, от 135 А до 170 А и от -80 до -160 В. Время напыления покрытий составляло приблизительно 60 минут. В качестве подложек использовались неперетачиваемые твердосплавные СМП марок ВК6, ВК6НСТ, ВРК15, ТТ10К8Б.

Толщину осажденных покрытий регулировали временем осаждения.

Исследование фазового состава и субструктуры сформированных покрытий осуществляли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 4. Съемку проводили на  $CoK\alpha$ -излучении с применением графитового монохроматора.

Химический состав и энергию связи элементов фаз покрытия исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе РНИ-5500 (Physical Electronics, США). Послойное распределение элементов в покрытии изучено при распылении их поверхности ионами аргона с энергией 2 кэВ. Дополнительно элементный состав, а также морфологию покрытий определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6700F (JEOL, Япония) с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония).

Структуру покрытий изучали на многофункциональном растровом электронном микроскопе высокого разрешения (РЭМ) Quanta FEG 3D (FEI, Нидерланды) и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-2100 (JEOL, Япония).

Шероховатость поверхности покрытий анализировали на профилометре Alpha-Step200 (Tencor, США).

Твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ) и работу пластической деформации ( $W_p$ ) покрытий определяли методом измерительного индентирования при малых нагрузках по методу Оливера и Фарра, которое осуществляли на микроиндентометре Micro-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария) при фиксированной нагрузке 300 мН. Глубина проникновения индентора контролировалась таким образом, чтобы она не превышала 10 – 20 % от толщины покрытия для исключения влияния подложки.

Оценку адгезионной/когезионной прочности в системе «покрытие-подложка» проводили методом царапания по результатам разрушения образцов при определенной нагрузке. Исследования осуществляли на приборе Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Изучаемую поверхность царапали алмазным индентором типа Роквелла с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке. Были определены критические нагрузки:  $L_{c1}$ , которая обозначает момент появления первой трещины, и  $L_{c3}$ , соответствующая полному истиранию покрытия до подложки. В процессе исследования

измеряли акустическую эмиссию (АЕ), силу трения индентора (FF), коэффициент трения ( $\mu$ ), глубину погружения индентора ( $h$ ), а после испытания проводили микроскопические наблюдения вдоль царапины. Экспериментальные кривые акустической эмиссии сглаживали с использованием сигмоидальной аппроксимации по 30 точкам экспериментальной кривой, усредненной по нескольким измерениям.

Сравнительные исследования трибологических свойств (износостойкости и коэффициента трения скольжения) МНП Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N, полученных при изменяющейся скорости вращения подложки, покрытий Ti-Al-N/Cr-N, Ti-Al-N/Zr-N и твердого сплава ВК6 без покрытия осуществляли по схеме «шарик-диск» при нормальной нагрузке 10 Н, линейной скорости 20 см/сек и радиусе бороздки износа 4 мм на воздухе с помощью прибора Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Диаметр пятна износа контртела – шарика из стали 100Cr6 (аналог ШХ15) диаметром 6 мм и ширину трека износа на образцах определяли с помощью оптического микроскопа Axiovert 25 (Carl Zeiss, Германия), а профиль сечения канавки – на оптическом профилометре WYKO NT1100 (VEECO, США).

Исследования режущих свойств при непрерывном резании (продольном точении) осуществляли на токарном станке в соответствии с ISO 3685:1993. Обрабатываемые материалы – цилиндрические заготовки диаметром 200 мм из серого чугуна СЧ30, сталей 45, 12Х18Н10Т и сплавов ЭИ787, ВТ20. Объектом исследования служили сменные многогранные пластины (СМП) из твердых сплавов по форме соответствующей SNUN 120408. Режимы резания: скорость резания  $V=150$  м/мин, подача  $S=0,2$  мм/оборот, глубина резания  $t=1,0$  мм при обработке серого чугуна и скорость резания  $V=250$  м/мин, подача  $S=0,3$  мм/оборот, глубина резания  $t=1,0$  мм при обработке сталей.

Испытания на стойкость при торцевом симметричном фрезеровании проводили на вертикально-фрезерном станке. Использовалась схема симметричного фрезерования, которая позволяла устранить влияние переменной толщины среза на процессы резания и изнашивания твердосплавной СМП. Обрабатываемый материал – серый чугун СЧ30. Для проведения экспериментальных исследований применяли торцевые фрезы диаметром 125 и 160 мм. В целях устранения влияния различных факторов, связанных с неравномерным расположением зубьев фрезы относительно оси (осевое и торцевое биение), использовали фрезы с одним зубом. Режим фрезерования: число оборотов  $n=500$  об/мин, подача минутная  $S_{\text{мин}}=100$  мм/мин, подача на зуб  $S_z=0,2$  мм/зуб, глубина резания  $t=1,0$  мм.

**В третьей главе** представлены результаты исследований закономерностей формирования структуры и состава МНП от параметров осаждения.

Широко исследованы и успешно применяются в промышленности МНП Ti-N/Cr-N вследствие комплекса их высоких физико-механических и трибологических свойств. В то же время наблюдается существенное снижение их износостойкости при высоких температурах резания, что связано с низкой термостабильностью этих покрытий. На основе анализа диаграмм состояния многокомпонентных систем нитридов тугоплавких металлов установлено, что нитрид ZrN имеет ограниченную растворимость в TiN и CrN, при температурах  $\sim 1580$  °С и  $\sim 1430$  °С соответственно. Использование ZrN в качестве барьерного слоя между взаиморастворимыми TiN и CrN может существенно влиять на диффузионные процессы, протекающие на межслоевых границах.

Для прогнозирования толщин отдельных слоев нитридов титана, циркония и хрома МНП с требуемыми параметрами структуры в условиях их получения методом ионно-



плазменного вакуумно-дугового распыления применена модель процесса послойного формирования МНП.

Исследование элементного состава осажденных МНП показало (Таблица 1), что в зависимости от параметров нанесения они содержали 25 – 28 ат. % Cr, 16 – 17 ат. % Ti, 7 – 12 ат. % Zr, 43 – 47 ат. % N, 1 – 2 ат. % Al и 1 – 2 ат. % Nb.

Таблица – 1 Химический состав МНП

Параметры получения		Содержание элементов в МНП, % ат.					
		Ti	Al	Cr	Zr	Nb	N
$I_{\text{ZrNb}} = 135 \text{ A}$	$U_{\text{b}} = -80 \text{ B}$	17	2	26	7	1	47
$I_{\text{ZrNb}} = 135 \text{ A}$	$U_{\text{b}} = -100 \text{ B}$	17	2	26	7	1	47
$I_{\text{ZrNb}} = 135 \text{ A}$	$U_{\text{b}} = -120 \text{ B}$	17	2	27	8	1	45
$I_{\text{ZrNb}} = 170 \text{ A}$	$U_{\text{b}} = -120 \text{ B}$	16	2	25	12	2	43
$I_{\text{ZrNb}} = 135 \text{ A}$	$U_{\text{b}} = -160 \text{ B}$	17	1	28	9	2	43

При увеличении тока дуги на цирконий-ниобиевом катоде от 135 до 170 А содержание ниобия и циркония в МНП возрастало с 1; 7 до 2; 12 % ат. соответственно при соответствующем уменьшении концентраций других элементов. Рост потенциала смещения на подложке от -80 до -160 В, приводящий к возрастанию энергии напыляемых ионов, вел к снижению содержания азота в МНП с 47 до 43 % ат., вследствие предпочтительного распыления его тяжелыми металлическими ионами, как самого легкого элемента МНП.

Методом рентгенофазового структурного анализа установлено присутствие в составе МНП фаз ZrN, TiN и Cr<sub>2</sub>N. Можно предполагать, что отсутствие в составе МНП фаз алюминия и ниобия является следствием их растворения в нитридах ZrN и TiN с образованием соответствующих твердых растворов.

Дополнительная информация о фазовом составе МНП была получена из анализа фотоэлектронных спектров высокого разрешения электронов Cr2p, Zr3d, Ti2p представленных на рисунке 1.

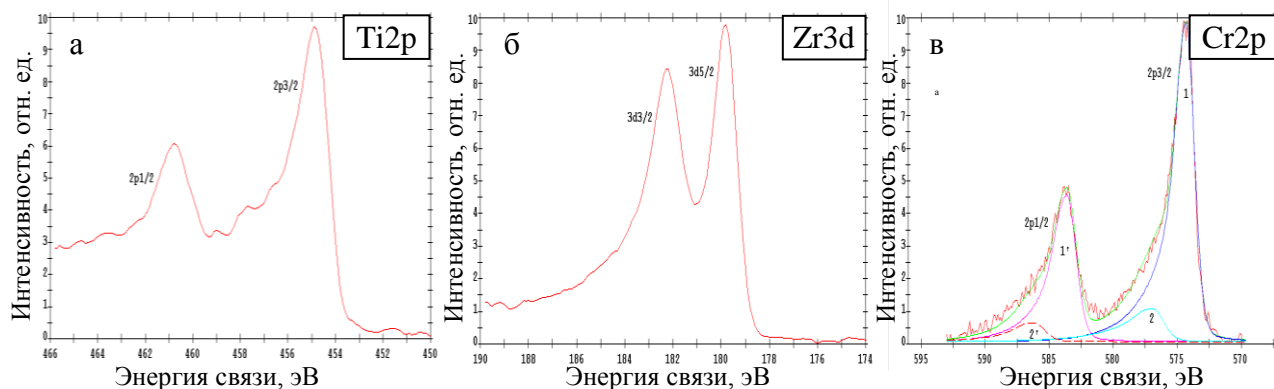


Рисунок 1 – Фотоэлектронные спектры высокого разрешения Cr 2p (а), Zr 3d (б), Ti 2p (в), Nb 3d (г) МНП

Локализация максимумов пиков  $Ti2p_{3/2}$  (рисунок 1а),  $Zr\ 3d_{5/2}$  (рисунок 1б) на энергиях связи 455,0 эВ и 179,9 эВ соответственно характерна для связи Ti в TiN и Zr в нестехиометричном нитриде циркония состава  $ZrN_{0,68}$ . Максимум пика  $Cr2p_{3/2}$  – 574,3 эВ (рисунок 1в) соответствует энергии связи металлического хрома, либо его связи с азотом в соединении  $Cr_2N$ . Наличием второго дублета пика  $Cr2p_{3/2}$  дает основание предполагать существование также фазы CrN.

Показано, что преимущественное образование нитрида хрома  $Cr_2N$  является предпочтительным, чем образование CrN, так как существование нанослоя из фазы  $Cr_2N$  обеспечивает более высокие физико-механических свойства МНП (трещиностойкость и твердость).

На всех образцах МНП имеют ярко выраженную текстуру по плоскости [111], перпендикулярной поверхности подложки, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей линий (111) и (200) на дифрактограммах МНП.

Напряженное состояние в МНП оценивали по величине микродеформаций кристаллической решетки соединений, образующих МНП ( $\epsilon$ ), которую рассчитывали методом аппроксимации по величине физического уширения ( $\beta$ ) соответствующих линий. Установлено, что с повышением потенциала смещения значения величин микродеформаций и периодов решеток нитридов изменяются немонотонно (рисунок 2, 3).

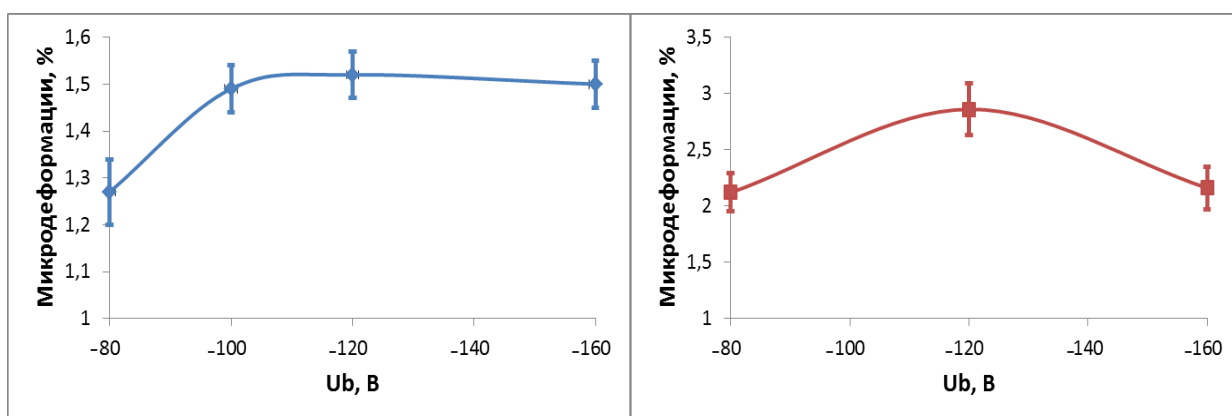


Рисунок 2 – Зависимость микродеформаций кристаллической решетки фаз МНП на основе TiN(слева) и ZrN(справа) от потенциала смещения на подложке

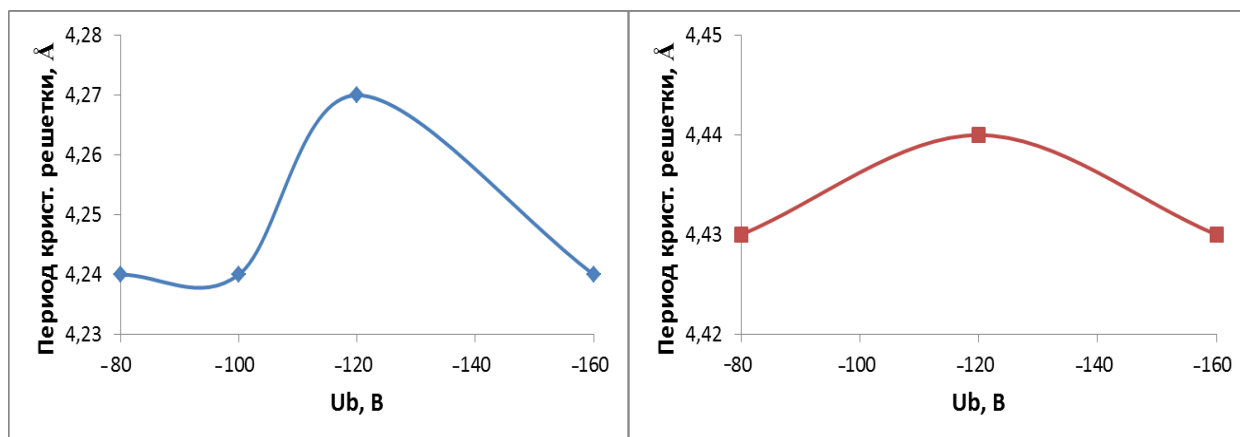


Рисунок 3 – Зависимость периода кристаллической решетки фаз МНП на основе TiN(слева) и ZrN(справа) от потенциала смещения на подложке

При повышении потенциала смещения на подложке от -80 до -120 В значения микродеформаций увеличиваются (рисунок 2), одновременно с этим растут и периоды решеток нитридов (рисунок 3). Это обусловлено возрастающей с увеличением потенциала смещения энергии бомбардирующей поверхность МНП ионов и повышением вероятности образования дефектов анти-Шоттки и пар Френкеля, обусловленных «эффектом ионного наклепа». При дальнейшем повышении потенциала смещения от -120 до -160 В микродеформации и периоды решеток нитридов уменьшаются, что связано с размытием границ раздела между отдельными нанослоями и образованием твердых растворов (Ti, Cr)N и (Zr, Cr)N [растворение металла в нитридах TiN и ZrN приводит к уменьшению периода их решетки].

Существенное влияние на характеристики структуры фаз, образующих МНП, оказывает скорость вращения подложки, определяющая время формирования каждого из нанослоев и их толщину. Показано, что физическое уширение ( $\beta$ ) линии (111) для ZrN и TiN растет с увеличением скорости вращения (рисунок 4). Это связано как с уменьшением размера кристаллита ( $D$ ), так и с увеличением уровня микродеформаций кристаллической решетки. Так, при увеличении скорости вращения подложки от 1 об/мин до 2 об/мин размер кристаллита изменяется в следующих пределах с  $11 \pm 2$  нм до  $6 \pm 2$  нм, а при дальнейшем увеличении ее скорости до 3 об/мин – не изменяется. Сохранение его размера, по-видимому, связано с уменьшением времени образования и роста зародышей фазы на основе компонентов каждого из катодов. Это происходит вследствие уменьшения времени нахождения подложки в области преимущественной конденсации компонентов одного из распыляемых катодов по мере пересечения ей плазменных потоков, генерируемых соответствующим катодом.

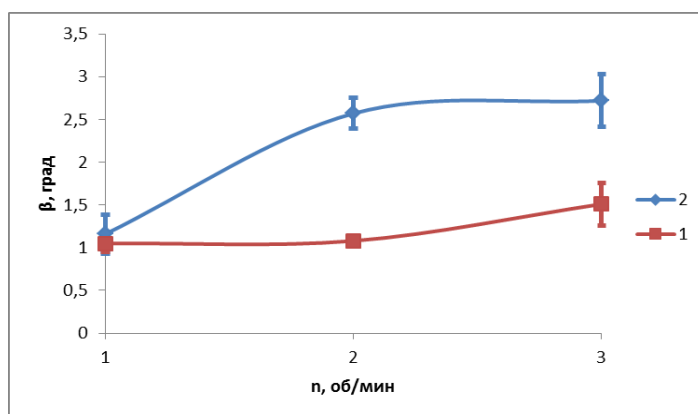


Рисунок 4 – Зависимость величины физического уширения линий рентгеновской дифракции фаз МНП на основе TiN(1) и ZrN(2) от скорости вращения подложки

Определение толщины нанослоев в МНП проводили методом РФЭС путем послойного травления поверхности МНП ионами аргона. При использованной энергии ионов аргона скорость травления составляет порядка 2 нм/мин. Установлено (рисунок 5), что элементы в МНП распределены неравномерно.

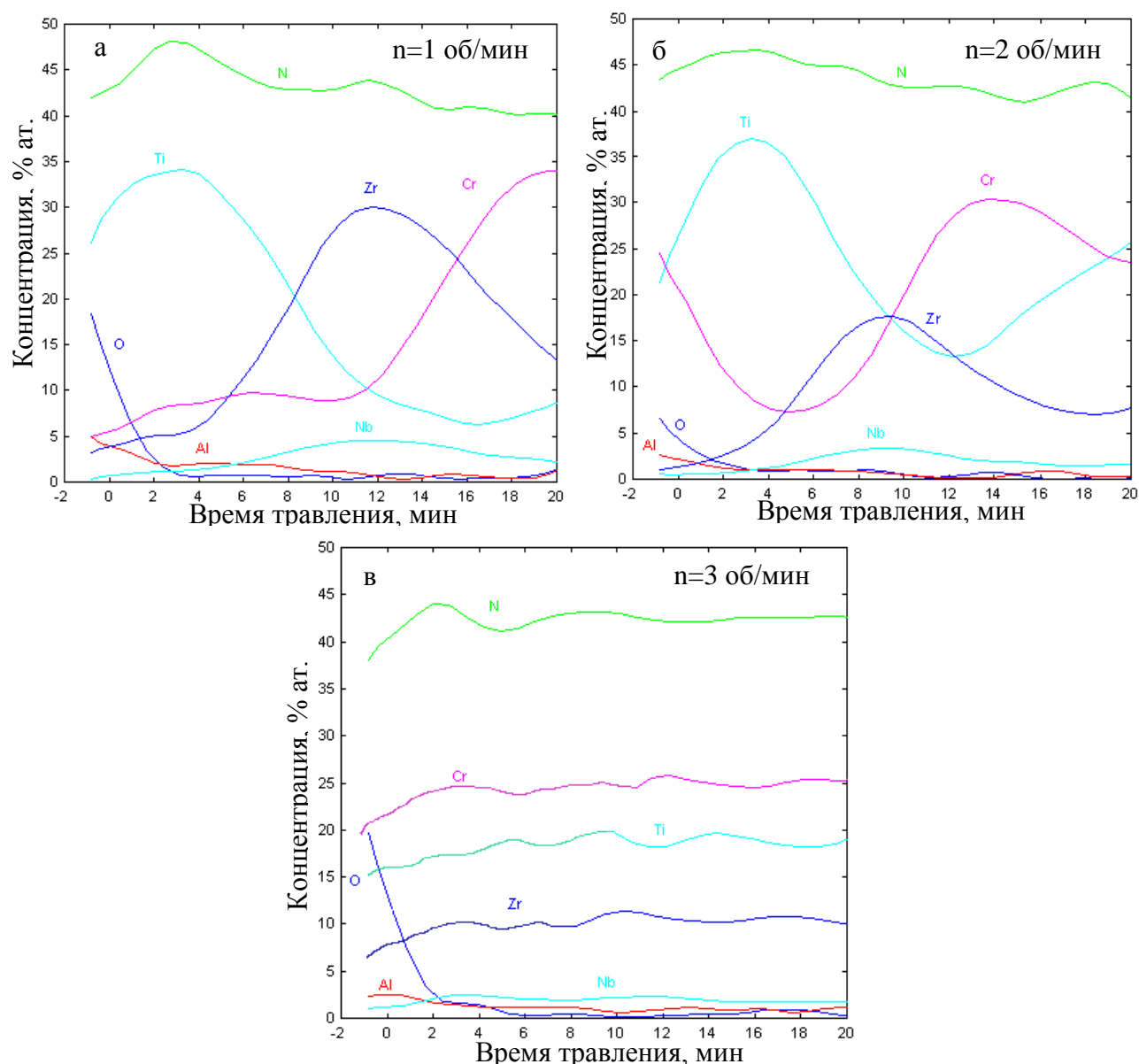


Рисунок 5 – Профили концентраций элементов в МНП, полученном при  $U_b = -120$  В и различной скорости вращения подложки [а) – 1 об/мин, б) – 2 об/мин и в) – 3 об/мин]

Видно, что увеличение скорости вращения образцов относительно распыляемых катодов с  $n=1$  об/мин до  $n=2$  об/мин приводит к уменьшению толщины слоев (например, для TiN с  $\sim 16$  нм до  $\sim 12$  нм) [рисунок 5а, 5б]. При  $n=3$  об/мин наблюдается гомогенизация состава покрытия, т.е. происходит вырождение мультислойной структуры в нем (рисунок 5в).

Аналогичные результаты получены при исследовании структуры МНП методом РЭМ высокого разрешения на торцевом шлифе (рисунок 6), из которой видно, что покрытие представляет собой слоистую структуру.

Средний размер кристаллитов внутри слоев, оцененный по темнопольным изображениям структуры МНП (рисунок 7), составляет приблизительно 5 – 10 нм, что согласуется с данными, полученными методом аппроксимации по величине физического уширения линий рентгеновской дифракции ( $D=6 \pm 2$  нм).

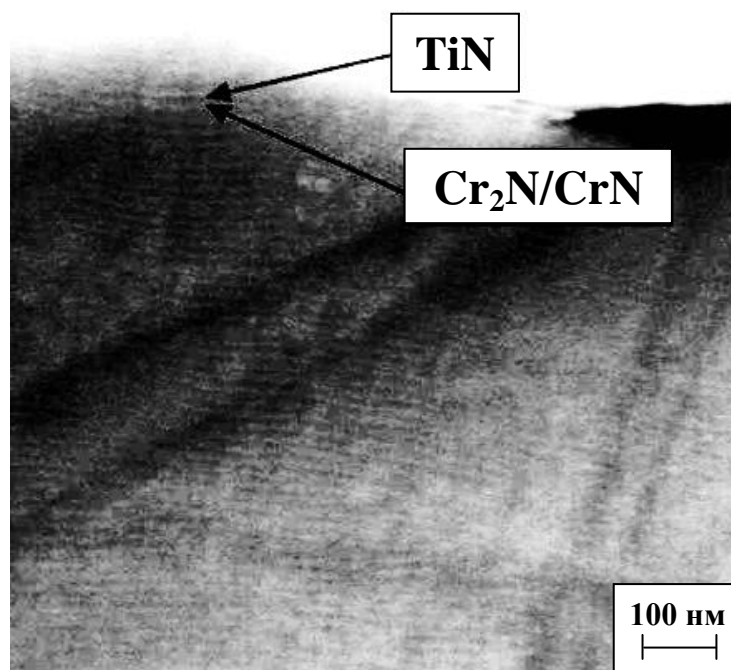


Рисунок 6 – Мультислойное наноструктурное МНП, полученное при  $U_b = -80$  В и  $n = 1$  об/мин

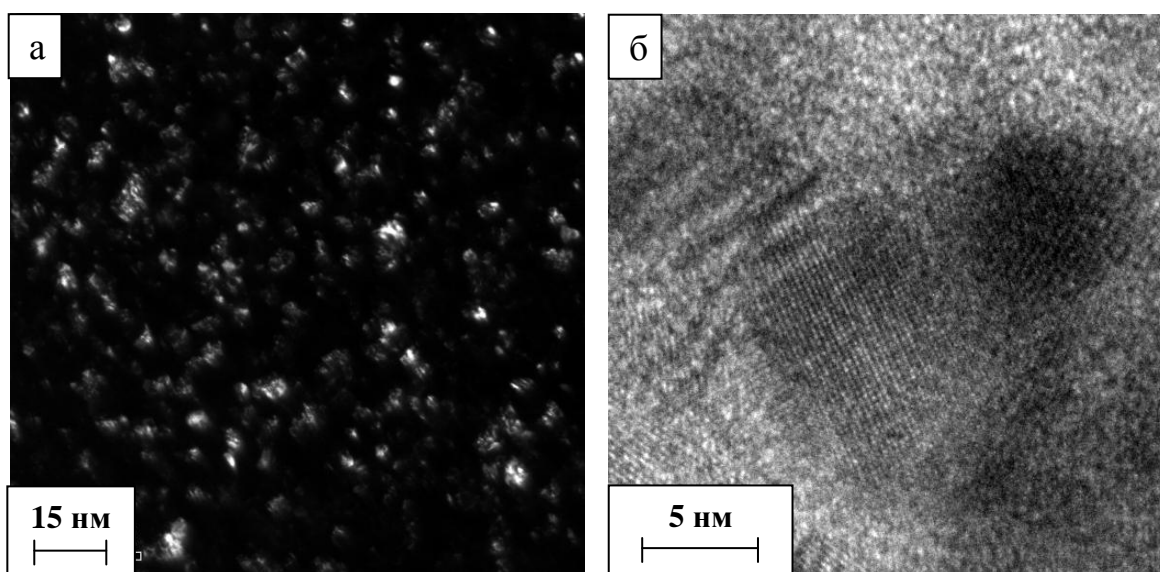


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические изображения МНП, полученного при  $U_b = -80$  В и  $n = 1$  об/мин: а) – темнопольное, б) – высокого разрешения

**В четвертой главе** описаны результаты исследований термической стабильности МНП.

МНП, полученные при  $U_b = -120$  В,  $n = 2$  об/мин  $T_{\text{подложки}} \approx 600$  °С, толщиной  $5,0 \pm 0,5$  мкм были отожжены в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па при температурах 800, 900 и 1000 °С в течении одного часа. Исследование распределения элементов проводили методом РФЭС с послойным травлением МНП ионами аргона.

Анализ концентрационных профилей основных металлических элементов (Ti, Zr и Cr) по толщине МНП, полученных при различных температурах их отжига, показал, что вплоть до температуры 1000 °С в МНП не происходит заметных изменений их состава и

структуры. При температуре 1000 °С наблюдается существенное диффузионное перемешивание слоев, о чем свидетельствует снижение интенсивности концентрационных пиков Cr и Ti. При этом происходит уменьшение и твердости МНП с 32,3 до 28,1 ГПа.

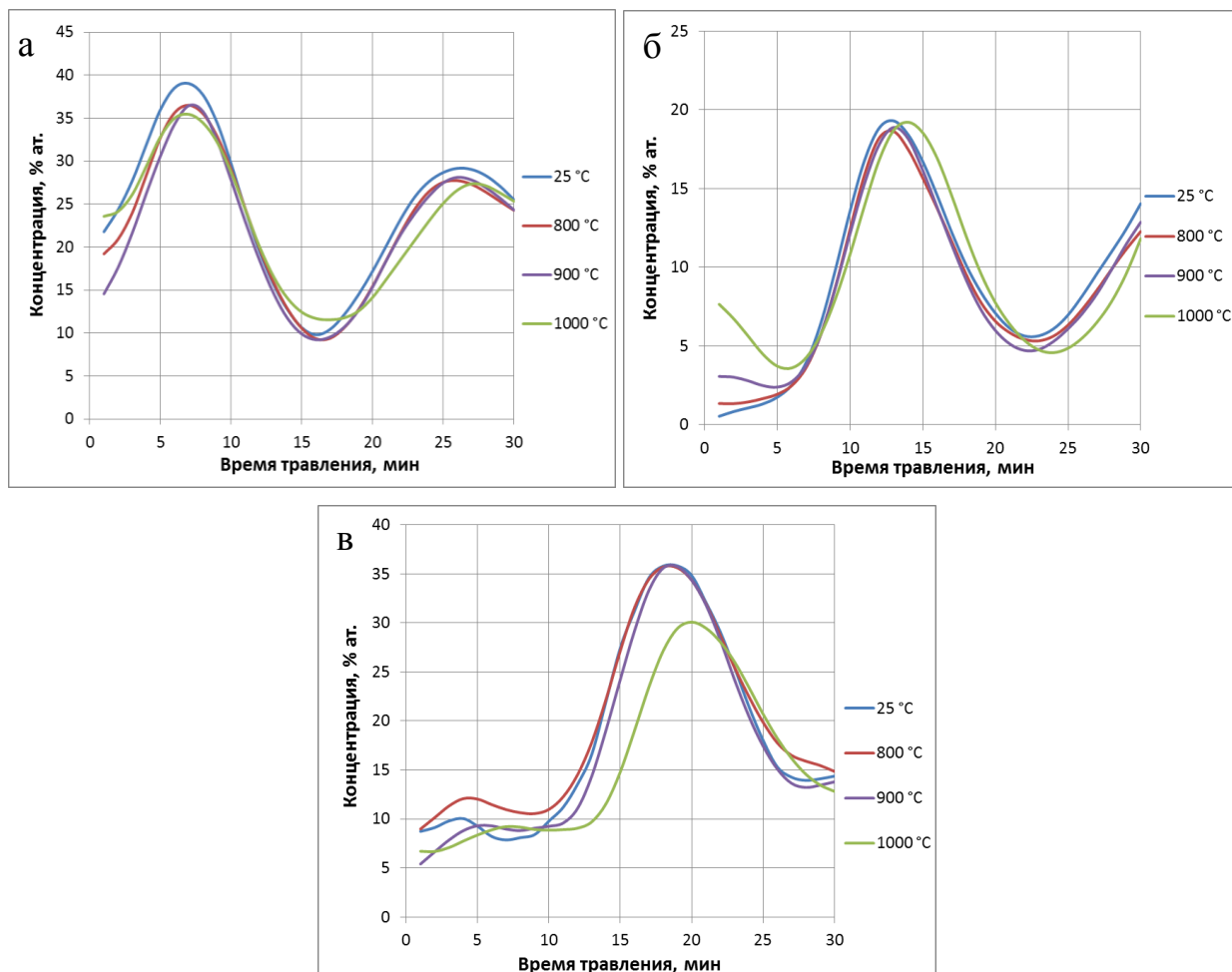


Рисунок 8 – Профили концентраций элементов в МНП, полученном при скорости вращения подложки 1 об/мин, при различных температурах отжига [а) – Ti, б) – Zr, в) – Cr]

Для оценки термической стабильности МНП и барьерных функций слоя на основе ZrN был проведен расчет коэффициентов диффузии в интервале температур 800-1000 °С.

Расчет коэффициентов диффузии проводили по первому уравнению Фика:

$$dq = -DS \frac{\partial c}{\partial x} dt, \quad (1)$$

которое в интегральной форме имеет вид:

$$D = - \frac{q}{St \frac{\partial c}{\partial x}}, \quad (2)$$

где  $\overline{\frac{\partial c}{\partial x}}$  – средний по времени градиент концентрации на границе между слоями;

$q$  – количество растворенного вещества в соседнем слое;

$t$  – время отжига;

$S$  – площадь поверхности.

Исходные толщины слоев определены в предположении постоянства концентрации элементов в них (рисунок 9) и составили ~12 и ~6 нм для слоев на основе TiN, Cr<sub>2</sub>N и ZrN соответственно.

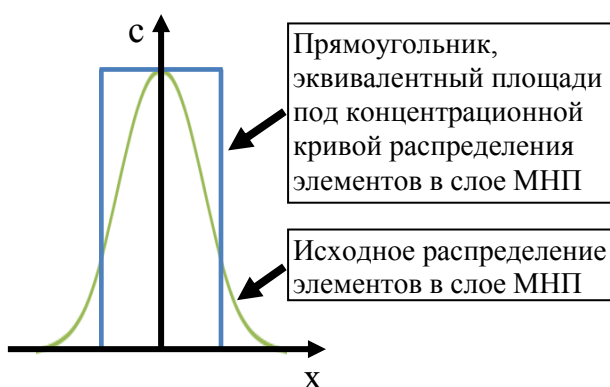


Рисунок 9 – Схема расчета толщины слоев МНП

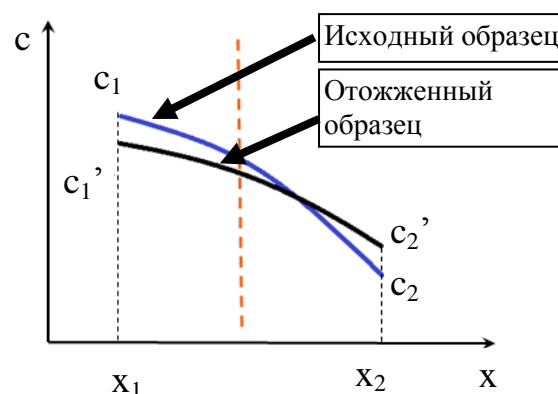


Рисунок 10 – Схема расчета среднего градиента концентрации элемента в области межслоевой границы МНП

Отношение  $\overline{\frac{\partial c}{\partial x}}$  принято как среднее арифметическое градиентов концентраций соответствующих элементов на границе между слоями в отожженном и исходном образцах (см. рисунок 10) и выражается уравнением:

$$\overline{\frac{\partial c}{\partial x}} = \frac{(c_2 - c_1) + (c_2' - c_1')}{2(x_2 - x_1)}, \quad (3)$$

где

$c_1, c_2$  – концентрация диффузанта перед и за границей слоя в исходном образце;

$c_1', c_2'$  – концентрация диффузанта перед и за границей слоя в отожженном образце.

Величина  $\frac{q}{S} = S_2 - S_1$  для каждого из диффундирующих элементов определялась как разница площадей под кривыми их концентрационной зависимости по толщине слоя в отожженном и исходном образцах (см. рисунок 11).

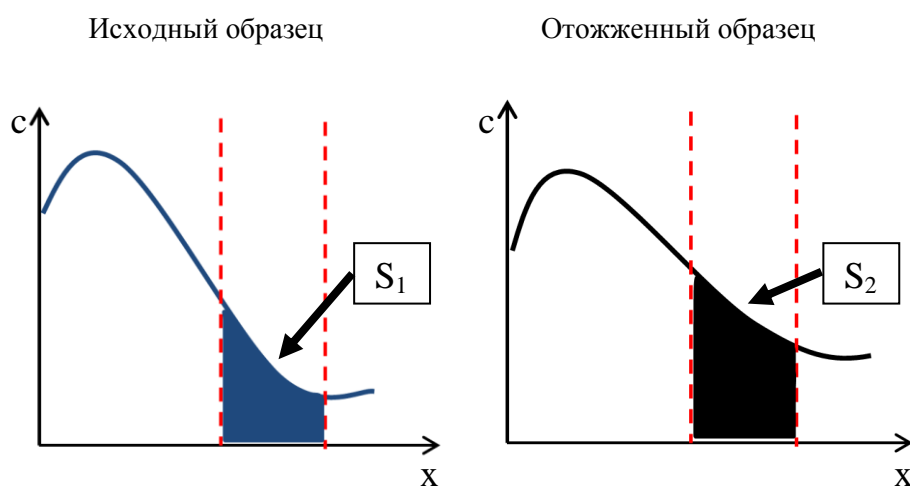


Рисунок 11 – Схема определения количества элемента через границу слоя МНП

Значения коэффициентов диффузии соответствующих элементов в соответствующие слои МНП также были рассчитаны из решения второго уравнения Фика для случая их диффузии из слоя конечной толщины ( $-a < x < a$ ) с постоянной концентрацией диффундирующего вещества ( $c_0$ ), которое имеет следующий вид:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[ \operatorname{erf} \frac{a-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{a+x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (4)$$

Поскольку концентрационное распределение элементов в слоях более строго характеризуется не постоянной, а переменной концентрацией, то при расчете был учтен период времени, необходимый для формирования исходного концентрационного распределения элементов. Кроме того при расчетах мы пренебрегали встречной диффузией от соседних слоев.

Приведенные расчеты с использованием уравнений 3 и 4 дали примерно одинаковые результаты (таблица 2).

Таблица 2 – Рассчитанные коэффициенты диффузии

Температура отжига	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с					
	Ti в ZrN	Zr в TiN	Zr в Cr <sub>2</sub> N	Cr в ZrN	Cr в TiN	Ti в Cr <sub>2</sub> N
800 °C	$2 \cdot 10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-18}$
900 °C	$2 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-18}$
1000 °C	$3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-17}$	$9 \cdot 10^{-18}$

Из данных таблицы видно, что при температуре 1000 °C коэффициент диффузии Cr в присутствии слоя ZrN уменьшается практически на порядок, что подтверждает эффективность его использования в качестве барьерного слоя.

На рисунке 12 приведены для сравнения концентрационные профили распределения элементов, полученные при послойном ионном травлении МНП Ti-N/Cr-N без барьерного слоя на основе ZrN после его отжига при температуре 900 °C в течение 1



часа. Относительно равномерное распределение металлических элементов в МНП Ti-N/Cr-N свидетельствует о вырождении мультислойной структуры.

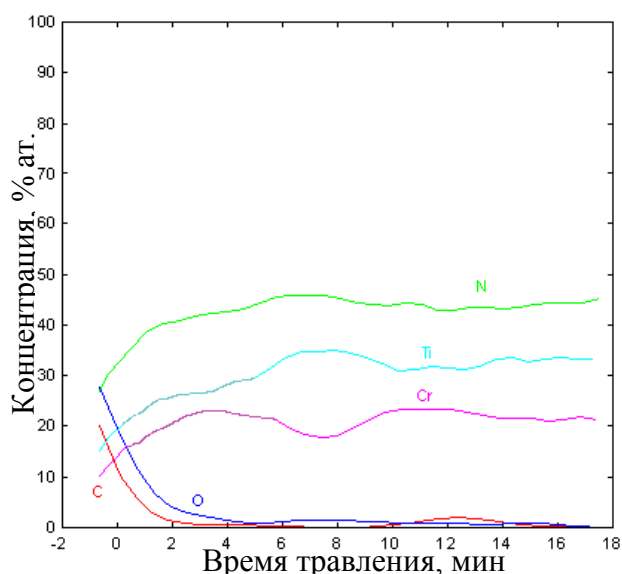


Рисунок 12 – Профили концентраций элементов в МНП Ti-N/Cr-N, полученного при  $n = 1$  об/мин и  $U_b = -80$  В, после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 часа

**В пятой главе** приведены результаты экспериментальных исследований влияния параметров получения МНП на их физико-механические, трибологические свойств и эксплуатационные характеристики СМП с разработанными МНП.

Установлена корреляция между изменением физико-механических свойств МНП и их структурой в зависимости от потенциала смещения и скорости вращения подложки в процессе вакуумно-дугового ионно-плазменного напыления. Показано, что изменения твердости и модуля упругости подчиняются тем же закономерностям, что и параметры структуры (микродеформации и размер кристаллитов). Максимальному уровню  $H$  и  $E$  соответствует утончение слоев, уменьшение размера кристаллитов и максимальный уровень микродеформаций (см. главу 3). Это не сопровождается потерей вязкости (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические свойства МНП

Параметры получения		$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$ , ГПа	$W_p$ , %
$U_b = -80$ В	$n = 1$ об/мин	28,1	440	0,06	0,11	58
$U_b = -100$ В	$n = 1$ об/мин	29,5	460	0,06	0,12	57
$U_b = -120$ В	$n = 1$ об/мин	32,3	490	0,07	0,14	55
$U_b = -160$ В	$n = 1$ об/мин	25,9	430	0,06	0,09	61
$U_b = -120$ В	$n = 2$ об/мин	36,6	580	0,06	0,15	56
$U_b = -120$ В	$n = 3$ об/мин	34,5	570	0,06	0,13	53

Из представленных результатов видно, что увеличение скорости вращения подложки выше 2 об/мин, приводящее к вырождению мультислойной структуры,

несущественно влияет на их твердость, которая в основном определяется размером кристаллитов.

При исследовании когезионной и адгезионной прочности МНП к подложке методом измерительного царапания выбраны три серии МНП, полученных при потенциале смещения, равном -80, -120 и -160 В, и  $n=1$  об/мин. На рисунке 13 для примера приведены результаты измерения FF,  $\mu$ , AE,  $h$  при непрерывном царапании образцов с МНП, полученным при  $U_b=-160$  В.

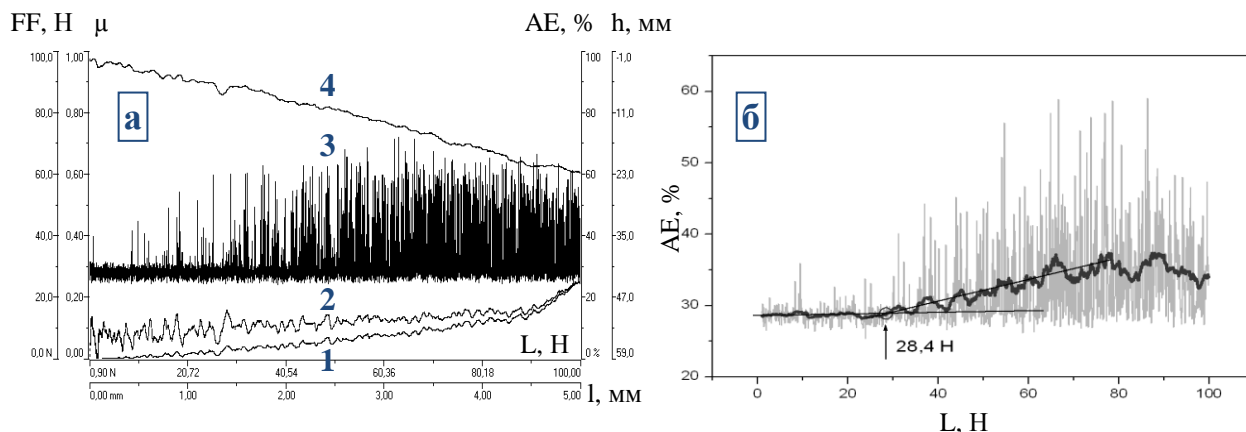


Рисунок 13 – Результаты измерительного царапания МНП, полученного при  $U_b=-160$  В, проведенного для изучения адгезионной/когезионной прочности  
а – кривые зависимостей FF (1),  $\mu$  (2), AE (3),  $h$  (4) от приложенной нагрузки на индентор и длины царапины, б – общий вид сглаженной по 30 точкам кривой акустической эмиссии

Показано, что с увеличением потенциала смещения, приводящим к вырождению мультислойной структуры, когезионная прочность МНП снижается, что проявляется в уменьшении нагрузки появления первой трещины:  $L_{c1}=49,7$  Н,  $L_{c1}=47,8$  Н и  $L_{c1}=28,4$  Н соответственно. Это сопровождается повышением уровня AE (рисунок 13б).

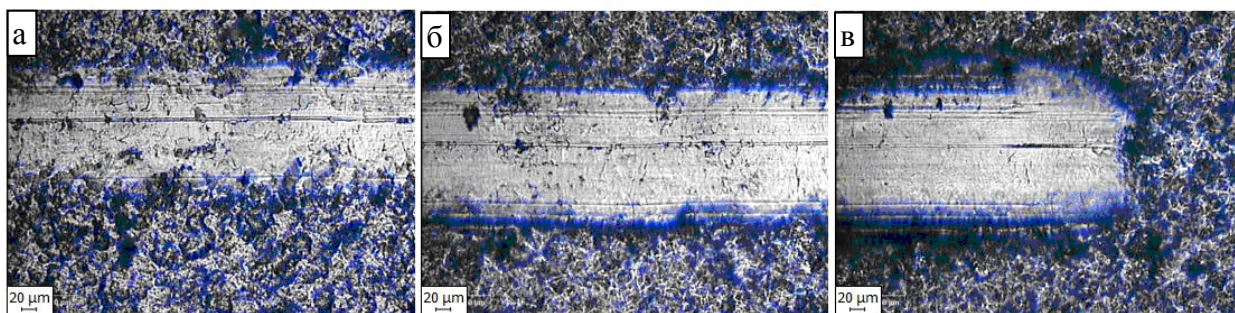


Рисунок 14 – Фотографии царапины образца, полученного при  $U_b=-160$  В, при нагрузках на индентор: 47,4 Н (а); 75,7 Н (б); 96,2 Н (в)

По мере нарастания нагрузки происходит интенсивное когезионное разрушение МНП, проявляющееся в образовании множества диагональных трещин на дне царапины, однако отслоения их от подложки не наблюдается (рисунок 14). При этом коэффициент трения растет, а при нагрузках  $L_{c3}>98,3$  Н ( $U_b=-80$  В),  $L_{c3}>100$  Н ( $U_b=-120$  В) и  $L_{c3}=89,5$  Н ( $U_b=-160$  В) соответственно наблюдается его резкий рост, что связано с полным разрушением МНП и достижением индентором материала подложки.

Наиболее высокие значения коэффициента  $L_{с3}$  показывают МНП, более устойчивые к пластической деформации. Так, параметр  $H^3/E^2$ , по величине которого можно судить о сопротивлении материала пластической деформации, равен 0,09; 0,11 0,14 ГПа для МНП, сформированных соответственно при  $U_b$  равном -160; -80 и -120 В.

Анализ совокупности полученных данных позволил сделать вывод о когезионном механизме разрушения МНП, сформированных во всем диапазоне использованных параметров осаждения.

Значения коэффициентов трения разработанных покрытий были сопоставлены с коэффициентами трения МНП других составов на твердосплавном режущем инструменте, используемыми для его упрочнения и нанесенными на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления и многокомпонентным однослойным покрытием (AlCrTaTiZr)N, полученным магнетронным напылением (см. рисунок 15).

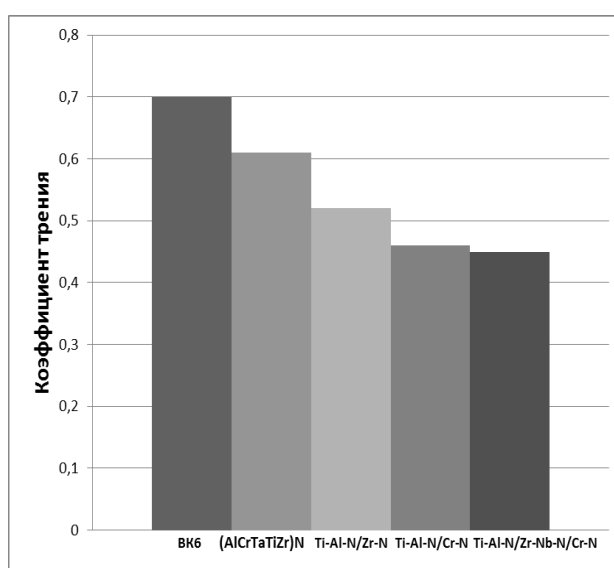


Рисунок 15 – Диаграмма зависимости коэффициента трения для различных покрытий

Из полученных результатов видно, что МНП Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N имеют более низкий коэффициент трения по сравнению с известными Ti-Al-N/Zr-N, Ti-Al-N/Cr-N, что может быть связано с их более высокой трибологической адаптируемостью, которая проявляется через образование в процессе трения, сопровождающегося нагревом, трибо-пленки, состоящей из оксидов алюминия, циркония и хрома, служащей защитой поверхности МНП и улучшающей смазывающую способность во время трения. Причем меньшие значения коэффициентов трения этих МНП, чем Ti-Al-N/Zr-N, свидетельствуют о существенном влиянии на их трибологические свойства оксидов хрома.

Важнейшим критерием для оценки работоспособности и эффективности режущего инструмента с покрытиями является достигаемая на практике стойкость (или наработка до отказа). Стойкостные испытания проводились при сухом точении и фрезеровании серого чугуна СЧ 30 во ФГУП «ВНИИТС» и при сухом точении стали 45 и 12Х18Н10Т на кафедре ВТО ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН».

Характер кривых «износ-время» для СМП с МНП Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N, полученными при различных условиях, является типичным для таких испытаний, т.е. фиксируется наличие периода приработки, стационарного и катастрофического износа

(рисунок 19). Показано, что для СМП с МНП изнашивание инструмента уменьшается по сравнению с СМП без покрытия в областях приработки и стационарного износа.

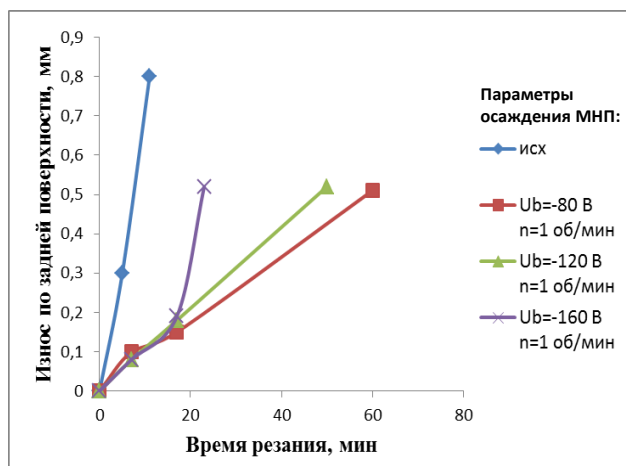


Рисунок 16 – Зависимость величины износа СМП ВК6 с МНП по задней поверхности от времени при продольном точении чугуна СЧ 30

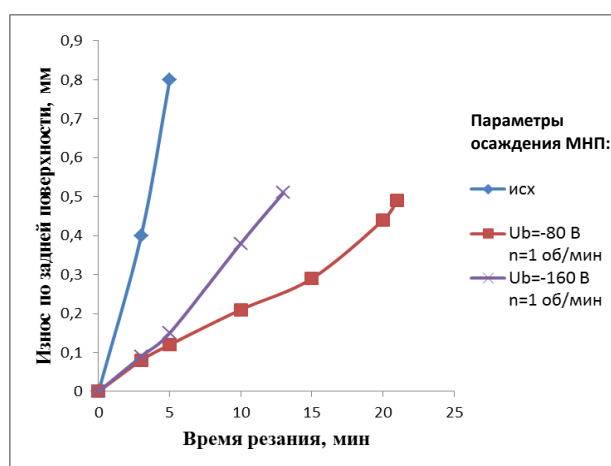


Рисунок 17 – Зависимость величины износа СМП ВК6 с МНП по задней поверхности от времени при продольном точении стали 45

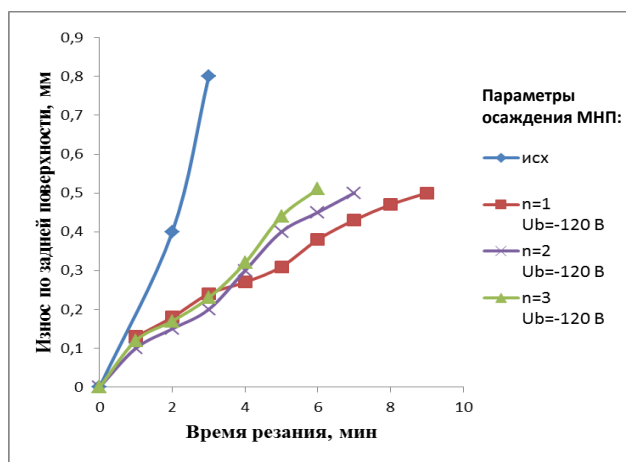


Рисунок 18 – Зависимость величины износа СМП ВК6НСТ с МНП по задней поверхности от времени при продольном точении стали 12Х18Н10Т

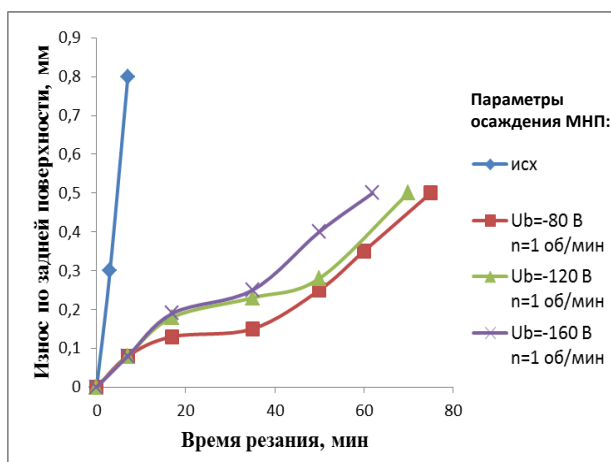


Рисунок 19 – Зависимость величины износа СМП ВК6 с МНП по задней поверхности от времени при поперечном фрезеровании чугуна СЧ 30

Коэффициент стойкости твердосплавного инструмента с разработанными МНП при непрерывном резании (продольном точении) серого чугуна СЧ 30, сталей 45 и 12Х18Н10Т имеет значения: 5,5, 6,0 и 3,3 соответственно. Этот показатель для прерывистого резания (поперечного фрезерования) серого чугуна СЧ30 характеризуется величиной более 5. При этом наилучший результат по стойкости показали СМП с МНП, сформированными при  $U_b = -80$  В,  $n = 1$  об/мин. Возрастание  $n$  более 1 об/мин и  $U_b$  до -120, сопровождающееся утончением мультислойной структуры МНП и измельчением кристаллитов фаз МНП, характеризующими рост их твердости, не приводит к максимальной стойкости режущего инструмента. Это связано, по-видимому, с тем, что при этих изменениях строения МНП, большее развитие могут получить процессы диффузионного перемешивания компонентов мультислойной структуры, приводящие к ее

исчезновению при нагреве в процессе эксплуатации. Об этом можно косвенно судить по тому, что только на начальных стадиях изнашивания износостойкость режущего инструмента с МНП, сформированными при  $n=2$  об/мин и  $U_b=-120$  В и имеющими твердость 36,6 ГПа несколько выше, чем МНП, осажденных при  $n=1$  об/мин и  $U_b=-120$  В с твердостью 32,3 ГПа (см. рисунок 18).

Дополнительно проведенное исследование при сухом точении титанового сплава ВТ20 в ГНЦ ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» показывают, что применение твердосплавного инструмента с разработанными МНП позволяет повысить его стойкость до 3 раз, при этом наблюдается снижение сил резания до 2 раз.

Полученные результаты позволяют говорить о расширении областей технологического применения СМП с разработанными МНП как для непрерывного, так и прерывистого резания.

## ВЫВОДЫ

1 Определены закономерности влияния параметров ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления МНП на их состав, структуру и свойства. Показано, что при увеличении скорости вращения покрываемых образцов относительно распыляемых катодов происходит утончение слоев мультислойной структуры и уменьшение размера кристаллитов фаз материала МНП, возрастание отрицательного потенциала смещения на подложке приводит к увеличению уровня микродеформаций и уплотнению МНП вследствие эффекта ионного наклепа. Полученные МНП характеризуются высокой твердостью до 37 ГПа, высокой стойкостью к пластической деформации до 0,14 ГПа, низким коэффициентом трения 0,45 и работой пластической деформации до 61 %.

2 Установлен когезионный механизм разрушения МНП и определены критические нагрузки, характеризующие появление в них первых трещин и полное истирание до подложки ( $L_{c1}$  и  $L_{c3}$ ), достигающие значений 49,7 и 100 Н соответственно. Показано, что  $L_{c3}$  возрастает с повышением коэффициента сопротивления пластической деформации ( $H^3/E^2$ ).

3 Установлено, что введение в мультислойную наноструктуру дополнительного барьерного слоя на основе ZrN между взаимнорастворимыми слоями Ti-Al-N и Cr-N, приводит к повышению ее термической стабильности. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии основных металлических элементов МНП в соответствующие нитридные слои при нагреве в интервале температур 800 – 1000 °С свидетельствуют об отсутствии заметного диффузионного размытия границ мультислоев при наличии барьерного слоя на основе ZrN между взаимнорастворимыми TiN и Cr<sub>2</sub>N (CrN). Так, их значения снижаются при введении барьерного слоя (при температуре 1000 °С  $D_{Cr/TiN}=5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{Cr/ZrN}=2 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с;  $D_{Ti/Cr_2N}=9 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{Ti/ZrN}=3 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с).

4 Исследованы эксплуатационные свойства твердосплавных СМП с МНП при прерывистом и непрерывном резании которые показали, что стойкость инструмента не однозначно зависит от твердости МНП, а определяется термической стабильностью мультислойной структуры.

5 В ФГУП «ВНИИТС», ОАО НПП «ЦНИИТМаш», ВТО ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», ООО «АЛНА-инструмент» проведены опытно-промышленные испытания СМП из сплавов ВК6, ВК6НСТ, ВРК15 и ТТ10К8Б с разработанными МНП по поперечному фрезерованию и продольному точению серого чугуна СЧ 30, стали 45,

12Х18Н10Т и сплавов ЭИ787, ВТ20, которые показали увеличение их стойкости до 5-6 раз как на операциях точения, так и фрезерования, что позволяет расширить области применения твердосплавного режущего инструмента с разработанными покрытиями.

6 Разработан способ нанесения износостойких многокомпонентных нитридных покрытий на режущий твердосплавный инструмент (Патент РФ № 2423547, 2011 г.), технические условия (ТУ 1960-002-02066500-2010) и комплект документов на технологический процесс изготовления пластин твердосплавных с мультислойными износостойкими нитридными покрытиями (№ 01271.00001). Зарегистрирован каталожный лист продукции (код ЦСМ 200, группа КГС В56, регистрационный номер 109033).

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

- 1 И.В.Блинков, А.О.Волхонский, В.Н.Аникин, М.И.Петржик, Д.Е.Деревцова / 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.
- 2 I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, V.N. Anikin, M.I. Petrzhik, D.E. Derevtsova / Phase Composition and Properties of Wear Resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N Coatings Manufactured by the Arc-Physical Deposition Method // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2. No. 3. P. 285-291.
- 3 A.O. Volkhonskii, I.V. Blinkov, A.V. Elyutin, and O.B. Podstyzhonok / High-performance wear-resistant ion-plasma coatings based on five-component nitrides for a hard-alloy cutting tool operating under constant loads // Metallurgist. 2010. Vol. 54. P. 374-377.
- 4 А.О. Волхонский, И. В. Блинков, А.В. Елютин, О.Б. Подстыжонков / Высокоэффективные износостойкие ионно-плазменные покрытия на основе пятикомпонентных нитридов для режущего твердосплавного инструмента, работающего в условиях постоянных нагрузок // Металлург. 2010. №6. С. 55-57.
- 5 I.V. Blinkov, A.O. Volkhonsky, O.B. Podstyzhonok / Structure and properties of multilayer coatings deposited with pvd-arc technology // Surface engineering. 2011. №2. P. 57-63.
- 6 И.В. Блинков, А.О. Волхонский, А.Г. Юдин / Многофазность материала покрытий как фактор, влияющий на формирование наноструктуры и их свойства // Физика и химия обработки материалов. 2011. №6. С. 18-25.
- 7 И.В. Блинков, А.О. Волхонский, В.Н. Аникин, Е.А. Скрылева / Мультислойные наноструктурные покрытия TiAlN/ZrNbN/CrN, получаемые методом Arc-PVD // Станки инструмент. 2012. №5. С. 18-24.
- 8 А.О. Волхонский, И.В. Блинков / Влияние параметров напыления мультислойных наноструктурных покрытий Ti-Al-N/Zr-Nb-N/Cr-N, полученных методом arc-PVD, на их структуру и состав // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2012. №2. С. 53-58.
- 9 Патент RU 2423547 С2 Российская Федерация, МПК С23С 14/24, С23С 14/06. Способ получения износостойкого покрытия для режущего инструмента / И.В. Блинков, В.Н. Аникин, А.О. Волхонский, Кратохвил Р.В., Фролов А.Е. - № 2009135097; Приоритет 22.09.2011.
- 10 И.В. Блинков, А.О. Волхонский. Получение и свойства вакуумных дуговых мультислойных покрытий TiN/ZrN/CrN. // Сборник трудов третьего международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва, 1-3 ноября 2010 г., С. 382-383.

- 11 И.В. Блинков, А.О. Волхонский. Термическая стойкость фазового состава и структуры многокомпонентных покрытий Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N, полученных методом Arc-PVD // Материалы 5-ой международной конференции. Новые перспективные материалы и технологии их получения. Волгоград, 14-16 сентября 2010 г., С. 120.
- 12 А.О. Волхонский. Влияние параметров нанесения на механические и эксплуатационные свойства износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов, полученных методом Arc-PVD // Сборник материалов 7-ой российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. Москва, 8-11 сентября 2010 г., С. 452-453.
- 13 А.О. Волхонский, И.В. Блинков, Н.В. Швындина, Е.А. Скрылева. Термическая стабильность мультислойных покрытий с наноразмерными слоями // Тезисы докладов 17 российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. г. Черноголовка, июнь 2011 г., С. 117-118.
- 14 И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Делян В.И., Деревцова Д.Е. Получение и свойства плазменно-дуговых вакуумных износостойких покрытий на основе высокоэнтропийных многокомпонентных нитридов // Материалы IX Международной конференции «Пленки и покрытия -2009». г. Санкт-Петербург, 26-29 мая 2009 г., С. 69-71.