

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ ПЕТРА ВАСИЛЕНКА  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Романюк Світлана Павлівна**

УДК 621.9.029:621.793-022.532

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ  
ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИ  
ЗМІЦНЕННІ НАНОПОКРИТТЯМИ ІНСТРУМЕНТА

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство  
(13 – Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ (С.П. Романюк)

Науковий консультант Скобло Тамара Семенівна,  
доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Романюк С.П. Експериментальні та технологічні основи формування структури і властивостей при зміцненні нанопокриттями інструмента.** - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка МОН України. Харків, 2021.

У поданій до захисту дисертаційній роботі викладено результати експериментальних, теоретичних та глибоких промислових досліджень, які виконувалися з 2011 року й присвячені вирішенню науково-прикладних задач - підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента у харчовій промисловості. Такі ножі, які використовуються в даний час, не забезпечують достатню довговічність, що визначається якістю металу інструмента, а наслідки їх пошкоджуваності та руйнування являють екологічну проблему. Тому напрямок досліджень з підвищення властивостей різального інструмента у харчовій промисловості є важливим та актуальним.

Для підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента запропоновано методологію проведення комплексних досліджень з використанням сучасних традиційних методів та нових розроблених теоретичних і експериментальних підходів.

Застосували різні методи з визначення якості інструмента та дослідження механізму його руйнування і формування структурних дефектів, а також анізотропії властивостей на макро – , мікро – та нанорівнях. Для своєчасного виявлення ступеня дефектності інструмента та оцінки напруженого стану використовували запатентований метод неруйнівного магнітного контролю з вимірюванням коерцитивної сили. Додатково на основі оцінки неоднорідності властивостей та математичного моделювання даного показника на зображеннях структури металу визначено ефективний рівень

анізотропії, що забезпечить необхідну стабільність інструмента в експлуатації.

Для якісного і кількісного аналізу процесів структуроутворення використовували оптичну та електронну мікроскопію, сучасну комп'ютерну програму Thixomet Pro й чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь та їх обчисленням. Такі теоретичні дослідження дозволили проаналізувати дифузію хімічних елементів та оцінити інтенсивність змін структури, що відбуваються в робочому шарі при експлуатації.

На основі виконаних всебічних досліджень зношеного інструмента обґрунтовано необхідність в додатковому зміцненні його робочих поверхонь. В результаті проведеного детального аналізу сучасних літературних джерел та патентів за існуючими технологіями отримання захисних покриттів, а також експериментального досвіду запропоновано ефективні параметри та матеріали при зміцненні із застосуванням нанотехнологій. З урахуванням геометричних розмірів інструментів оптимізували підходи та параметри технологічних процесів, що можуть забезпечити підвищення їх споживчих властивостей в процесі експлуатації. Для запобігання перегріву тонкостінних дискових ножів запропоновано циклічний режим очищення їх поверхні та осадження зміцнюючого шару. Для корегування та зменшення кількості значних за розміром крапель на зміцненій поверхні в процесі осадження використовували ВЧ – розряд та криволінійний фільтр з частковою сепарацією цієї складової потоку. Для продовження терміну служби інструмента, який, крім зносу, має і корозійну пошкоджуваність, запропоновано використання багатошарового покриття із нітриду та оксиду цирконію для забезпечення формування вторинних захисних структур. Для отримання такої композиції розроблено параметри технології нанесення покриття та розглянуто особливості осадження окремо для кожного за складом шару.

Запропоновано новий підхід для визначення ступеня структурної неоднорідності покриттів на різних етапах життєвого циклу зміцнених інструментів, який розглядає декілька способів оцінювання. Виконано теоретичні дослідження металографічних зображень з виявленням наноструктурних складових і локальної неоднорідності, як на окремих точках (пікселях), так і в різних зонах (за схемою) по інтервалах, які складаються з певної кількості пікселів, а також їх розташування, згідно з виявленням анізотропії.

Для опису структуроутворення в багатошаровому покритті в процесі експлуатації розроблено математичний метод з визначенням суми фаз та їх взаємозв'язок, згідно з кольорами зображення, які зазнають суттєвих змін. Теоретично досліджували перебудову структури і характер зношення зміцнюючих покриттів на зображеннях робочої поверхні, отриманих в умовах тертя при моделюванні процесу та експлуатації. Проведено розрахунок регресійних залежностей для виявлення закономірностей взаємозв'язку структуроутворення з мікротвердістю та експлуатаційною стійкістю. Встановлено, що певне поєднання фаз (колірів) забезпечує найбільшу стабільність в експлуатації.

При значному зношенні робочої поверхні інструмента із високовуглецевої легованої хромом сталі перед зміцненням нанопокриттями проводили його відновлення. Для покращення якості покриття при наплавленні використовували модифікування рідкої ванни та в якості домішки додавали вторинну сировину від утилізації боєприпасів. Для досягнення максимального ефекту при відновленні використовували електроди з різним вмістом вуглецю та хрому для визначення їх найбільшої ефективності.

Наукова новизна одержаних результатів.

*Вперше:*

– запропоновано комплексний підхід контролю якості різального інструмента у вихідному стані, після його зміцнення та експлуатації, що



дозволило виявляти зміни структуроутворення, рівень виникаючих напружень та деградацію металу по анізотропії властивостей;

– для підвищення якості робочої поверхні та зниження втомної пошкоджуваності при тривалій експлуатації тонкостінного різального інструмента запропоновано циклічне нанесення нітридного наноструктурного шару іонно - плазмовим методом з використанням ВЧ розряду, що запобігає його перегріву;

– проаналізовано характер деградації структури інструмента у експлуатації зі сталі Х12 та виявлено особливості руйнування робочого шару за рахунок карбідної фази. Встановлено, що під дією деформації відбувається фрагментація дрібних карбідів, їх упорядкування та інтенсифікуються дифузійні процеси, що призводить до зниження концентрації вуглецю і хрому в спецкарбідах. Деградація дрібних карбідів, розташованих під кутом  $45^\circ$ , які відповідають навантаженню тиском, призводить до формування тріщин та руйнування робочої поверхні;

– запропоновано використання багат шарового наноструктурного покриття  $ZrN/ZrO_2$ , в якому шари з нітриду цирконію забезпечують необхідну зносостійкість, а керамічні – сприяють захисту від корозії. Ефективність цього процесу забезпечує невелика частка крапель розміром до 8-10 мкм в шарах  $ZrN$ , границі яких викришуються, і кисень з підшару  $ZrO_2$  дифундує та заповнює порожнини і при експлуатації поновлює зношені вторинні захисні шлівки;

– теоретичними дослідженнями оцінено локальну структурну неоднорідність робочої поверхні в експлуатації, що дозволило виявити певні ділянки, в яких відбуваються процеси дифузії, виникають локальні деформації, формуються дефекти будови (краплі, порожнини, мікротріщини), відбувається розмежування зон напруження й розрядження структури і зміни концентрації компонентів та їх границі є осередками зародження пошкоджуваності;

– для прогнозування особливостей структуроутворення, яке відбувається на зміцненій покриттям поверхні в умовах тертя, на основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблено новий підхід з виявленням поєднань нестабільних фазових складових, що зазнають найбільших змін в процесі експлуатації й визначають їх зв'язок зі зносостійкістю.

*Удосконалено:*

– на основі комплексних теоретичних досліджень металографічних зображень за допомогою сучасної комп'ютерної програми Thixomet Pro, а також спеціально розробленого і вдосконаленого оптико-математичного методу виявлено зміни фазового складу й деградації структури за мінливістю характеристик кольорів, пов'язаних з процесами, які виникають в період експлуатації. Встановлено, що під дією виникаючих напружень руйнуються менш стабільні структурні складові та зменшується кількість загальної частки карбідної фази, яка відрізняється концентрацією в ній основних компонентів.

*Отримало подальший розвиток:*

– для очищення робочих поверхонь тонкостінного різального інструмента перед нанесенням зміцнюючого покриття та збереження його планшетності при використанні запропоновано параметри технології циклічної обробки ВЧ розрядом.

Практичне значення отриманих результатів.

На основі досліджень та моделювання структуроутворення запропоновано параметри технології зміцнення тонкостінного різального інструмента покриттям TiN для подрібнення горіхів, що дозволяє збільшити його експлуатаційну стійкість до 210 разів у порівнянні з дисковими ножами зі сталі 65Г діючого виробництва. Для оцінки якості покриттів розроблено та використано методи неруйнівного контролю інструментів, що забезпечують своєчасне виявлення напружень та початок деградації металу. Це дозволяє

запобігти використанню таких ножів у експлуатації та уникнути руйнувань інструментів, що працюють в єдиному блоці.

Одночасно виконано розробки з підвищення властивостей та експлуатаційної стійкості пакувального інструмента зі сталі X12, що працює в умовах зношення та корозійного впливу у спряженні, для зміцнення та відновлення якого обґрунтовано ефективність використання багатошарового наноструктурного покриття  $ZrN/ZrO_2$ . Впровадження такої технології у виробництво сприяло більш стабільній роботі інструмента при експлуатації (до 14 разів), який використовується для розрізання металізованої плівки при пакуванні цукерок.

Розробки захищені 12 патентами України та використовуються на харчовому підприємстві ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка».

Економічний ефект від впровадження запропонованих розробок, який базувався на фактично досягнутому підвищенні стійкості різальних інструментів в експлуатації, досягає 151899,2 грн. Очікуваний економічний ефект при використанні розробленої технології зміцнення в масштабах трьох великих українських підприємств з аналогічним обладнанням складе 455697,6 грн.

Результати виконаних в дисертаційній роботі досліджень використовуються також і в учбовому процесі у лекційних курсах з дисциплін «Нанотехнології та методологія наукових досліджень» й «Матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів» для бакалаврів та магістрів, які навчаються за освітньою програмою «Обладнання переробних і харчових виробництв; інженерія переробних і харчових виробництв», а також для студентів, які отримують спеціальність «Харчові технології».

Основні результати дисертаційної роботи та наукові положення одержані автором особисто та участь у публікаціях в співавторстві складає від 40 до 80%. Вони включають теоретичні та експериментальні дослідження, а також промислові випробування. Результати розглядалися та

обговорювалися на Міжнародних науково-практичних конференціях в Україні та закордоном.

**Ключові слова:** тонкостінний та пакувальний різальний інструмент, особливості структуроутворення, механічні властивості, нанотехнології, покриття, модифікування.

**Список публікацій здобувача.**

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Скобло Т. С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. Разработка технологического процесса повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного инструмента. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. Вип. 168. 2016. С. 3 - 9.

2. T.S. Skoblo, S.P. Romaniuk et al. Development of complex technology of strengthening of thin-walled cutting tools. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2016. No.6. P. 286-290.

3. Скобло Т.С., Романюк С.П., Омельченко Л.В. Исследование влияния способа наплавки на свойства металла восстанавливаемой детали. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. Вип. 183. 2017. С. 145-150.

4. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Белкин Е.Л. Применение оптико - математического метода для описания неоднородности структуры режущего инструмента. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2017. № 8. С. 159-166.

5. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. та інші. Повышение износостойкости упрочненных и восстановленных деталей покрытием с применением модифицирования вторичным сырьем. *Проблеми*

трибології "Problems of Tribology". 2017. No 3. С. 51-55.

6. Гончаренко А.А., Романюк С.П. та інші. Особенности структурообразования при модифицировании восстановленного слоя наплавкой. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2017. №10. С. 20-28.

7. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Strengthening method for thin-walled knives with multi-layer nanocoatings and quality assessment by non-destructive method. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. No.3. P. 333-338.

8. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. Математическая оценка неоднородности структуры режущего инструмента, упрочненного покрытием CrN. Х.: *Вестник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. Вип. 80. 2018. С. 74-79.

9. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Surface Morphology and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Evaporated CrN and TiN Coatings on Cutting Tool . *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. No.4. P.477-481.

10. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2018. No.6. P. 300-303.

11. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Structure and properties of nanostructured ZrN coatings obtained by vacuum-arc evaporation using RF discharge. *Nanotechnology Perceptions*. 2018. Vol. 14. № 3. P.167-178.

12. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of strengthening nanocoatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. No.1. P. 225-228.

13. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. та інші. Применение нанотехнологий в машиностроении. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2019. №15. С. 19-30.

14. Романюк С.П. Исследование влияния технологии осаждения на степень неоднородности структуры формируемых покрытий. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Інноваційні проекти у галузі технічного сервісу машин»*. Вип. 201. 2019. С.181-190.
15. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramic PVD coatings on Nd-Fe-B permanent magnets. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol. 15. No.1. P.13-20.
16. Романюк С.П. Підвищення зносостійкості пакувального інструмента в процесі експлуатації. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Проблеми надійності машин»*. Вип.205. 2019. С.206-210.
17. Romaniuk S.P. New Comprehensive Approach to Mathematical Modeling of Metallographic Images of Tool Structures. *Journal of mechanical engineering*. 2019. Vol . 22, No. 4. P.67-73.
18. Скобло Т. С., Сідашенко О. І., Романюк С. П. та інш. Особливості структуроутворення під час модифікування покривів для деталей з дисперснозміцнених сталей. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55, № 6. С.96-103.
19. Романюк С. П. Разработка технологического процесса восстановления поверхности деталей из высокоуглеродистой легированной стали. Х.: *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. №. 26 (1351). С.47-51.
20. Романюк С. П. Исследование стабильности свойств наноструктурных покрытий на нано- и микроуровне. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2019. №17. С.83-91.
21. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. ZrO<sub>2</sub>/ZrN

multilayers on bare sintered NdFeB magnets by ion-plasma deposition with pulsed biasing. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24, No.1. P. 9-20.

22. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Influence of plasma-based ion implantation and deposition on the structure, internal stress, mechanical properties of nanocrystalline ZrN coatings. *Nanotechnology Perceptions*. 2020. Vol. 16, No.1. P.56-63.

23. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Production and characterization of CA-PVD ZrN and ZrCN coatings on aisi d3 high-carbon tool steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No. 2. P. 109-120.

24. Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. et al. Specific Features of Structure Formation in the Course of Modification of the Coatings on Products Made of Dispersion-Hardened Steels. *Materials Science*. 2020. Vol.55. p.884–891.

25. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Belkin Ye. L., Maltsev T.V. Estimation of local inhomogeneity of multilayer nanostructured ZrN/ZrO<sub>2</sub> coating. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2021. No.1. P.106 - 109.

26. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості тонкостінного ріжучого інструменту: пат. №101699 Україна: МПК (2006.01) С23С 14/48, С23С 14/16 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І. та інш.; №u201503179; заявл. 06.04.2015.; опубл. 25.09.15., Бюл. № 18.

27. Спосіб нанесення багат шарових нанопокриттів: пат. №100201 Україна: МПК (2015.01) С23С 14/00 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І. та інш.; №u201501556; заявл. 23.02.2015.; опубл. 10.07.15., Бюл. № 13.

28. Спосіб оцінки якості тонкостінних виробів, зміцнених покриттями: пат. №108061 Україна: МПК (2016.01) G01N 27/00, G01В 7/24, G01N 3/08 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І., та інш.;

№u201601141; заявл. 10.02.2016.; опубл. 24.06.16., Бюл. № 12.

29. Спосіб підвищення властивостей покриттів модифікуванням при наплавленні: *пат. №117615 Україна*: МПК В22D 19/08, В22D 19/10 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; u201701633. заявл. 20.02.17.; опубл. 26.06.17., Бюл. № 12.

30. Комбінований спосіб модифікування для підвищення якості відновлення виробів: *пат. №121869 Україна*: МПК В23К 26/342, С04В 41/87 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; u201702218; заявл. 09.03.17.; опубл. 26.12.17., Бюл. № 24.

31. Метод визначення гетерогенної структурної неоднорідності: *пат. №137100 Україна*: МПК (2019.01), G01N 1/00, G01N 3/00, G01N 27/00, G01D 21/00 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П., та інш.; u201805708, заявл. 22.05.2018; опубл. 10.10.19., Бюл. № 19.

32. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості спряжень при відновленні деталей: *пат. №137676 Україна*: МПК (2019.01), В23Р 6/04 (2006.01), В23К 9/00, В23К 35/22 (2006.01), С23С 8/00 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №a201812861; заявл. 26.12.2018; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21.

33. Спосіб одержання детонаційної шихти з алмазною фракцією: *пат. №138685 Україна*: МПК В22D 19/00, В22D 19/08 /Скобло Т.С., Нанка О.В., Романюк С.П. та інш.; №u201904939; заявл. 10.05.2019; опубл. 10.12.2019, Бюл. № 23.

34. Склад детонаційної шихти з алмазами для модифікування: *пат. №144463 Україна*: МПК (2020.01), С01В 32/25 (2017.01), В82В 3/00, В01J 3/08 (2006.01) /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №u201905788; заявл. 27.05.2019; опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

35. Спосіб підвищення зносостійкості ріжучого інструмента нанесенням багат шарового наноструктурного покриття: *пат. №144854 Україна*: МПК (2020.01), С23С 8/00 /Скобло Т.С., Нанка О.В., Романюк С.П. та інш.; u202003544; заявл. 12.06.2020; опубл. 26.10.2020, Бюл. № 20.



**Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

36. Романюк С. П. Новый способ повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного режущего инструмента. *Сучасні проблеми зварювання та споріднених технологій*. К., 2016. С. 172–187.
37. Романюк С.П., Скобло Т.С., Сидашенко А.И. Новая комплексная технология упрочнения ножей для дробления орехов в кондитерском производстве. *Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы: материалы научной конференции*. Рубцовск, 2016. С. 97-102.
38. Romanyuk S. P., Pankova O. V. Improvement of durability of thing-walled cutting tools by tin coating. Scientific edition. Abstracts. *IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies»*. Kyiv, 2017. P.154.
39. Skoblo T.S., Romanyuk S.P., Maltsev T.V. Application of nanotechnology in mechanical engineering. *Системи розроблення та постановлення продукції на виробництво. Індустрія 4.0. Сучасний напрямок автоматизації та обміну даними у виробничих технологіях: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції*. Суми, 2017. С. 62.
40. Романюк С. П. Качество пленочного покрытия, нанесенного на тонкостенный режущий инструмент. *Проблеми конструювання, виробництва та експлуатації сільськогосподарської техніки: матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції*. Кропивницький, 2017. С. 134-135.
41. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Демченко С.В. Исследование характера структурной деградации металла упаковочных ножей. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе*. 2017. №12. С.53-57.
42. Скобло Т.С., Романюк С.П., Мальцев Т.В. Использование оптико - математического метода для оценки структурной неоднородности деталей. *Энергосбережение и эффективность в технических системах: материалы IV международной научно-технической конференции студентов*,

молодых ученых и специалистов. Тамбов, 2017. С.429-430.

43. Романюк С. П., Стеценко С. С. Исследование особенностей структурообразования упрочняющих нанопокровов. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении: материалы международной научно-технической конференции*, Одесса, 2018. С. 156 – 158.

44. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of cutting knives strengthened by PVD nanocomposite coatings. Scientific edition. Abstracts. *International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion*. Kharkiv, 2018. P.167-168.

45. Romaniuk S. Mathematical modeling in Material Science for technical profile students. Book of abstracts: *10th Interdisciplinary Conference on Nature – Human – Culture with the Statement of the Polish ASAP Chapter*. Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Kraków, 2019. p.57.

46. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Influence of plasma based on implantation and deposition method on structure, internal stress, mechanical properties of nano-crystalline bioinert ZrN coatings. Book of abstracts. *11th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'11)*. Batumi, 2019. PP.84-85.

47. Романюк С.П. Комплексное восстановление и упрочнение деталей наплавкой, а также нанотехнологиями. *Сучасне матеріалознавство: ідеї, рішення, результати: матеріали міжнародної науково-практичної конференції*. Харків, 2019. С.123-126.

48. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Taran A.V. Structural and mechanical properties of B<sub>4</sub>C coatings obtained by RF-sputtering with external magnetic field. Abstract book. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)*. Lviv, 2019. P.433-434.

49. Романюк С.П. Новый комплексный подход математического моделирования металлографических изображений структуры.

*Удосконалювання енергоустановок методами математичного і фізичного моделювання: матеріали XVII міжнародної науково-технічної конференції.* Харків, 2019. С.10.

50. Скобло Т.С. Сидашенко А.И., Романюк С.П. та інш. Теоретическая оценка формирования зерен конгломерата шихты. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе.* 2019. №8(80). С.55-57.

51. Скобло Т.С. Романюк С.П. Сидашенко А.И. Особенности структурообразования и свойств упрочненного нанопокрытиями тонкостенного инструмента. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе.* 2019. №10 (82). С.53-57.

52. Романюк С.П. Застосування цифрових технологій для аналізу зображень наноструктурних покриттів. *Проблеми надійності машин: матеріали міжнародної науково-методичної конференції.* Харків, 2019. С.52-53.

53. Романюк С.П. Исследование механических свойств поверхностного слоя упрочненного инструмента. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промисловість в фокусі.* 2020. №2 (86). С.54-56.

54. Романюк С.П. Математический метод исследования структуры упрочняющих нанопокрытий. Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «*Динаміка, міцність та моделювання в машинобудуванні*». Харків, 2020. С.270-271.

55. Скобло Т.С., Романюк С. П., Белкин Е.Л., Романченко В.Н. Разработка нового подхода микроскопического анализа структуры покрытий. *Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів: матеріали міжнародної науково-практичної конференції.* Харків, 2020. С.60-67.

56. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сайчук О.В. та інш. Склад детонаційної шихти з алмазною фракцією для модифікування покриттів. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промисловість в фокусі*. 2020. №11 (94). С.54-56.

**Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

57. Романюк С.П. Неразрушающий метод контроля толщины упрочняющих покрытий. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2016. №6. С. 106-111.

58. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Development of niobium based coatings prepared by ion-plasma vacuum-arc deposition. *Plasma Medicine*. 2020. Vol.10. No.1. P. 61-69.

59. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Characterization of Titanium Dioxide Coatings Obtained by Vacuum-arc Deposition. *Journal of Advances in Applied Physics*. 2020. Vol. 2. No. 1. p.1-8.

60. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Structure and Properties of B<sub>4</sub>C Coatings Obtained by RF Sputtering with External Magnetic Field. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham. 2021. Vol. 246. P. 51-57.

61. Misiruk I.O., Tymoshenko O.I., Romaniuk S.P. et al. Effect of deposition parameters on microstructure and tribological properties of hard CA-PVD multi-component TiAlCrN and TiAlCrCN coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2020. No.6. P.123 -126.

62. Спосіб контролю якості поршневих кілець, зміцнених плівковими покриттями: пат. №110145 Україна: МПК В22D 19/10, В23Р 6/04, С23С8/00, В29С 41/16 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №u201603524. заявл. 04.04.2016.; опубл. 26.09.16., Бюл. № 18.

63. Спосіб відновлення деталей дисперснозміцнених або зі значним скупченням неметалевих включень сталей: пат. №128982 Україна: МПК В22D 19/10, В23Р 6/04, С23С8/00, В29С 41/16 /Скобло Т.С., Нанка О.В.,

РОМАНЮК С.П. та інш.; №U201805772. заявл. 23.05.2018; опубл. 10.10.18.,  
БЮЛ. № 19.

## ABSTRACT

Romaniuk S.P. Experimental and technological bases of structure formation and properties during tool's strengthening by nanocoatings. - Qualifying scientific work (manuscript).

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences by specialty 05.02.01 - Material Science. – Petro Vasylenko Kharkiv National Technical University of Agriculture. Kharkiv, 2021.

The dissertation presents the results of experimental, theoretical and in-depth industrial research, which are devoted to solving scientific and applied problems - increasing the operational stability of the cutting tools used in the food industry. The knives, which are currently used, do not provide sufficient durability, which is determined by the quality of the metal of the tool, and the consequences of their damage and destruction are an environmental problem. Therefore, the aim of the research to improve the properties of cutting tools in the food industry is important and very actual.

To increase the operational stability of the cutting tool, a methodology for conducting comprehensive research using modern traditional methods and new developed theoretical and experimental approaches has been developed. The quality of the tool and the mechanism of its destruction and formation of structural defects, as well as the anisotropy of properties at the macro -, micro - and nanoscale are investigated. A patented method of non-destructive magnetic control with measurement of coercive force was used for in-situ detection the degree of defect of the instrument and assesses the stress state. Additionally, based on the assessment of the heterogeneity of properties and mathematical modeling of this indicator on the images of the metal structure, the effective level of anisotropy is determined, which will ensure the necessary stability of the tool in operation. Optical and electron microscopy, a modern computer program Thixomet Pro and a numerical method for solving problems with solving differential equations and

their calculation were used for qualitative and quantitative analysis of the processes of structure formation. Such theoretical studies allowed to analyze the diffusion of chemical elements and estimate the intensity of changes in the structure that occur in the working layer during operation.

On the basis of the performed comprehensive researches of the worn out tool the necessity in additional strengthening of its working surfaces is proved. As a result of a detailed analysis of literature sources and patents for existing technologies for protective coatings, as well as experimental experience, effective parameters and materials for hardening with the use of nanotechnology. Taking into account the geometric dimensions of the tools, the approaches and parameters of technological processes are optimized, which can provide an increase in their consumer properties during operation. To prevent overheating of thin-walled disc knives, a cyclic mode of cleaning their surface and deposition of the reinforcing layer is proposed. To correct and reduce the number of large droplets on the hardened surface during the deposition process, a radio-frequency RF discharge mode and a curvilinear filter with partial separation of plasma flow were used during vacuum-arc deposition. To extend the service life of the tool, which, in addition to wear, has corrosion damage, it is proposed to use a multilayer coating architecture consisting of alternating nitride and zirconium oxide layers to ensure the formation of secondary protective structures. To obtain such a composition, the parameters of the coating technology are developed and the features of deposition are considered separately for each layer.

A new approach to determine the degree of structural heterogeneity of coatings at different stages of the life cycle of reinforced tools is proposed, which considers several methods of evaluation. Theoretical studies of metallographic images with the detection of nanostructured components and local inhomogeneity, both at individual points (pixels) and in different zones (according to the scheme) at intervals consisting of a certain number of pixels, as well as their location, according to the detection of anisotropy.

To describe the structure in a multilayer coating during operation, a mathematical method was developed to determine the sum of the phases and their relationship, according to the colors of the image, which undergo significant changes. The reconstruction of the structure and the character of wear of reinforcing coatings on the images of the working surface obtained in the conditions of friction during process and operation modeling are theoretically investigated. The regression dependences were calculated to identify the patterns of the relationship between structure formation and microhardness and operational stability.

It is established that a certain combination of phases (colors) provides the greatest stability in operation. With significant wear of the working surface of the tool made of high-carbon chrome-alloyed steel before strengthening the nanocoatings, its restoration was carried out. To improve the quality of the coating during surfacing, the liquid bath was modified with the addition of secondary raw materials from ammunition disposal as an impurity. To achieve the maximum recovery effect, electrodes with different carbon and chromium contents were used to determine their maximum efficiency.

#### **Scientific novelty of the obtained results.**

For the first time:

- the complex approach of quality control of the cutting tool in an initial condition, after its strengthening and operation that allowed to reveal changes of structure formation, level of the arising stresses and degradation of metal on anisotropy of properties is offered;
- to clean the working surfaces of the thin-walled cutting tool before applying the hardening coating and preserving its flatness during use, the parameters of the technology of cyclic processing of RF discharge are proposed;
- to improve the quality of the working surface and reduce fatigue damage during long-term operation of thin-walled cutting tools, cyclic application of nitride nanostructured layer by ion-plasma method is proposed, which prevents its overheating;

- the nature of degradation of the tool structure in operation from X12 steel is analyzed (it is used for cutting of a metallized film during packing of candies) and features of destruction of a working layer due to a carbide phase are revealed. It is established that under the action of deformation the fragmentation of small carbides takes place, their ordering and diffusion processes intensify, which leads to a decrease in the concentration of carbon and chromium in special carbides. Degradation of small carbides located at an angle of  $45^\circ$ , which correspond to the pressure load, leads to the formation of cracks and destruction of the working surface;

- it is established that the use of a multilayer nanostructured coating  $ZrN/ZrO_2$ , in which the layers of zirconium nitride provide the necessary wear resistance, and ceramic - helps protect against corrosion. The efficiency of this process is provided by a small proportion of droplets up to  $8-10 \mu m$  in the  $ZrN$  layers, the boundaries of which are chipped and oxygen from the  $ZrO_2$  sublayer diffuses and fills the cavities and during operation restores worn secondary protective films;

- theoretical studies assessed the local structural inhomogeneity of the working surface in operation, which allowed to identify certain areas where diffusion processes occur, local deformations occur, structural defects are formed (drops, cavities, micro-cracks), there is a separation of stress and discharge structures and changes in component concentration and their boundaries are the centers of origin of damage;

- to predict the features of structure formation, which occurs on the surface coated under friction, based on theoretical and experimental studies developed a new approach to identify combinations of unstable phase components that undergo the greatest changes during operation and determine their relationship with wear resistance.

**Improved:**

- on the basis of complex theoretical researches of metallographic images by means of the modern computer program Thixomet Pro, and also specially developed and improved optical-mathematical method, the changes of phase



structure and degradation of structure on variability of characteristics of the colors connected with the processes arising in the period are revealed. It is established that under the action of emerging stresses less stable structural components are destroyed and the amount of the total share of carbide phase, which differs in the concentration of the main components in it, decreases.

### **The practical significance of the results.**

Based on research and modeling of structure, the parameters of the technology of hardening of thin-walled cutting tools with TiN coating for grinding of nuts are proposed, which allows to increase its operational stability up to 210 times in comparison with disc knives of current production without a coating. To assess the quality of coatings, methods of non-destructive testing of tools have been developed and used, which ensure timely detection of stresses and the beginning of metal degradation. This prevents the use of such knives in operation and avoids the destruction of the tool working in a single unit.

The use of a multilayer nanostructured zirconium coating contributed to a more stable operation of the tool in operation (up to 14 times) made of X12 steel, which is used to cut the metallized film during packing candies.

Developments are protected by 12 patents of Ukraine and are used at the food enterprise of PJSC "Confectionery factory" Kharkovchanka".

The economic effect from the implementation of the proposed developments, which were based on the actually achieved increase in the stability of the tool in operation, reaches 151899.2 UAH. The expected economic effect when using the developed technology to strengthen such a tool on the scale of three large Ukrainian enterprises with similar equipment will be 455697.6 UAH.

The results of research performed in the dissertation are also used in the educational process in lecture courses in the disciplines "Nanotechnology and research methodology" and "Materials and technology of structural materials" for bachelors and masters studying in the educational program "Equipment for processing and food production; engineering of food and processing industries ", as well as for students majoring in " Food Technology ".

The main results of the dissertation and research are obtained by the author personally and participation in co-authored publications is from 40 to 80%. These include theoretical and experimental research as well as industrial testing. The results were considered and discussed at international scientific and practical conferences in Ukraine and abroad.

**Key words:** thin walled and packing cutting tool, structure formation, mechanical properties, nanotechnology, coating, modification.

**Publications of the doctoral candidate.**

**Proceedings containing the main scientific results of the Thesis:**

1. Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. Development of technological process of increase of operational durability of the thin-walled tool. H.: *Bulletin of KhNTUSG*. 2016. Vol. 168. PP. 3 - 9.
2. T.S. Skoblo, S.P. Romaniuk et al. Development of complex technology of strengthening of thin-walled cutting tools. *Problems of atomic science and technology*. 2016. No 6. PP.286-290.
3. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Omelchenko L.V. Investigation of the influence of the surfacing method on the metal properties of the restored part. H.: *Bulletin of KhNTUSG*. 2017. Vol.183. PP. 145-150.
4. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I., Belkin E.L. Application of the optical - mathematical method to describe the inhomogeneity of the structure of the cutting tool. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2017. No 8. PP. 159-166.
5. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. and others. Increase of wear resistance of the strengthened and restored details by a covering with application of modification by secondary raw materials. *Problems of Tribology*. 2017. No 3. PP.51-55.
6. Goncharenko A.A., Romaniuk S.P. and others. Features of structure formation at modification of the restored layer by surfacing. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2017. No 10. PP. 20-28.

7. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Strengthening method for thin-walled knives with multi-layer nanocoatings and quality assessment by non-destructive method. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res.13. No 3. PP. 333-338.
8. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. Mathematical estimation of the inhomogeneity of the structure of a cutting tool hardened by CrN coating. H.: *Bulletin of KhNADU*. 2018. Vol. 80. PP. 74-79.
9. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Surface Morphology and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Evaporated CrN and TiN Coatings on Cutting Tool. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. No 4. PP.477-481.
10. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology*. 2018. No 6. PP. 300-303.
11. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Structure and properties of nanostructured ZrN coatings obtained by vacuum-arc evaporation using RF discharge. *Nanotechnology Perceptions*. 2018. Vol. 14. No 3. PP.167-178.
12. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of strengthening nanocoatings. *Problems of atomic science and technology*. 2019. No 1. PP. 225-228.
13. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Application of nanotechnologies in mechanical engineering. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2019. No 15. PP. 19-30.
14. Romaniuk S.P. Investigation of the influence of deposition technology on the degree of inhomogeneity of the structure of the formed coatings. H.: *Bulletin of KhNTUSG*, 2019. Issue. 201. PP. 181-190.
15. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramic PVD coatings on Nd-Fe-B permanent magnets. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol. 15. No 1. PP.13-20.
16. Romaniuk S.P. Increasing the wear resistance of the packaging tool during operation. H.: *Bulletin of KhNTUSG*. 2019. Vol.205. PP.206-210.

17. Romaniuk S.P. New Comprehensive Approach to Mathematical Modeling of Metallographic Images of Tool Structures. *Journal of mechanical engineering*. 2019. Vol. 22. No 4. PP.67-73.

18. Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romaniuk S.P. et al. Features of structure formation during modification of covers for details from disperse strengthened steels. *Physico-chemical mechanics of materials*. 2019. T. 55. No 6. PP.96-104.

19. Romaniuk S.P. Development of the technological process of surface restoration of parts made of high-carbon alloy steel. H.: *Bulletin of NTU "KhPI"*. 2019. No 26 (1351). PP.47-51.

20. Romaniuk S.P. Investigation of the stability of the properties of nanostructured coatings at the nano- and micro-levels. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2019. No 17. PP.83-91.

21. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. ZrO<sub>2</sub> / ZrN multilayers on bare sintered NdFeB magnets by ion-plasma deposition with pulsed biasing. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No 1. PP. 9-20.

22. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Influence of plasma-based ion implantation and deposition on the structure, internal stress, mechanical properties of nanocrystalline ZrN coatings. *Nanotechnology Perceptions*. 2020. №16. No 1. PP.56-63.

23. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Production and characterization of CA-PVD ZrN and ZrCN coatings on aisi D3 high-carbon tool steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, 2020. Vol. 24. No 2. PP. 109-120.

24. Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. et al. Specific Features of Structure Formation in the Course of Modification of the Coatings on Products Made of Dispersion-Hardened Steels *Materials Science*, 2020. Vol.55. PP.884–891.

25. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Belkin Ye. L., Maltsev T.V. Estimation of local inhomogeneity of multilayer nanostructured ZrN / ZrO<sub>2</sub> coating *Problems of atomic science and technology*. 2021. No 1. PP.123 -126.

26. The method of increasing the operational stability of thin-walled cutting tools: US Pat. №101699 Ukraine: IPC (2006.01) C23C 14/48, C23C 14/16 /Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko O.I. et al.; 201u201503179. declared 06.04.2015; publ. 25.09.15., Bull. № 18.

27. The method of applying multilayer nanocoatings: US Pat. №100201 Ukraine, IPC (2015.01) C23C 14/00 / Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko O.I. et al.; 201u201501556. declared 23.02.2015; publ. 10.07.15., Bull. № 13.

28. The method of assessing the quality of thin-walled products reinforced with coatings: US Pat. №108061 Ukraine, IPC (2016.01) G01N 27/00, G01B 7/24, G01N 3/08 / Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko O.I. et al.; 201u201601141. declared 10.02.2016; publ. 24.06.16., Bull. № 12.

29. The method of improving the properties of coatings by modification during surfacing: US Pat. No. 117615, IPC B22D 19/08, B22D 19/10 /Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romaniuk S.P. et al.; u201701633. declared 20.02.17; publ. 26.06.17., Bull. № 12.

30. The combined method of modification to improve the quality of recovery of products: US Pat. №121869 Ukraine, IPC B23K 26/342, C04B 41/87 / Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Trishevsky O.I., Romaniuk S.P. et al.; u201702218. declared 09.03.17; publ. 12.2617, Bull. № 24.

31. Method for determining heterogeneous structural inhomogeneity: US Pat. №137100 Ukraine, IPC (2019.01), G01N 1/00, G01N 3/00, G01N 27/00, G01D 21/00 / Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romaniuk S.P. et al.; u201805708, app. 22.05.2018; publ. 10.10.19, Bull. № 19.

32. A method of increasing the operational stability of conjugations when restoring parts: US Pat. №137676 Ukraine, IPC (2019.01), B23P 6/04 (2006.01), B23K 9/00, B23K 35/22 (2006.01), C23C 8/00 / Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romaniuk S.P. et al.; a201812861, app. 12.26.2018; publ. 11.11.2019, Bull.№ 21.

33. The method of obtaining a detonation charge with a diamond fraction: US Pat. 38138685 Ukraine, IPC B22D 19/00, B22D 19/08 / Skoblo T.S., Nanka O.V., Romaniuk S.P. et al.; u201904939. declared 10.05.2019; publ. 10.12.2019, Bull. № 23.

34. The composition of the detonation charge with diamonds for modification: US Pat. №144463 Ukraine, IPC (2020.01), C01B 32/25 (2017.01), B82B 3/00, B01J 3/08 (2006.01) / Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romaniuk S.P. et al.; in 2019 05788. application. 27.05.2019; publ. 12.10.2020, Bull.№ 19.

35. A method of increasing the wear resistance of a cutting tool by applying a multilayer nanostructured coating: US Pat. №144854 Ukraine, IPC (2020.01), C23C 8/00 / Skoblo T.S., Nanka O.V., Romaniuk S.P. et al.; u202003544. declared 12.06.2020; publ. 26.10.2020, Bull.№ 20.

Works of approbation character:

36. Romaniuk S.P. A new way to increase the operational durability of thin-walled cutting tools. Monograph Modern problems of welding and related technologies. Kyiv: LLC NVP Interservice, 2016. PP. 172–187.

37. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I. New complex technology of hardening of knives for crushing of nuts in confectionery production. Collection of materials of scientific conference "Modern equipment and technologies: problems, condition and prospects". Rubtsovsk: Rubtsovsk Industrial Institute, 2016. PP. 97-102.

38. Romaniuk S.P., Pankova O.V. Improvement of durability of thin-walled cutting tools by tin coating. Scientific edition. Abstractions. IX International Conference of young scientists "Welding and Related Technologies". Kyiv, 2017. P.154.

39. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Maltsev T.V. Application of nanotechnology in mechanical engineering. Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference "Systems for the development and production of products. Industry 4.0. Modern direction of automation and data exchange in production technologies ". Sumy, 2017. P. 62.

40. Romaniuk S.P. Quality of the film covering put on a thin-walled cutting tool. Proceedings of the XI International Scientific and Practical Conference "Problems of design, production and operation of agricultural machinery." Kropyvnytskyi, 2017. PP. 134-135.

41. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I., Demchenko S.V. Investigation of the nature of structural degradation of metal of packaging knives. Information-analytical international technical journal "Industry in focus". Kharkiv, 2017. No 12. PP.53-57.

42. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Maltsev T.V. Using the optical-mathematical method to assess the structural heterogeneity of parts. Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference of Students, Young Scientists and Specialists "Energy Conservation and Efficiency in Technical Systems". - Tambov, 2017. PP.429-430.

43. Romaniuk S.P., Stetsenko S.S. Investigation of the features of the structure formation of reinforcing nanocoatings. Proceedings of the international scientific and technical conference "New and non-traditional technologies in resource and energy saving", Odessa, ONPU, 2018. PP.156 - 158.

44. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I., et al. Complex evaluation of structural state degree of cutting knives strengthened by PVD nanocomposite coatings. Scientific edition. Abstractions. International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion. Kharkiv, 2018. PP. 167-168.

45. Romaniuk S.P. Mathematical modeling in Material Science for technical profile students. Book of abstracts: 10th Interdisciplinary Conference on Nature - Human - Culture, Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków 2019. P.57.

46. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Influence of plasma based on implantation and deposition method on structure, internal stress, mechanical properties of nano-crystalline bioinert ZrN coatings. Book of abstracts. 11th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for

Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'11). Batumi, 2019. PP.84-85.

47. Romaniuk S.P. Complex restoration and strengthening of details by surfacing, and also nanotechnologies. Materials of the international scientific and practical conference "Modern materials science: ideas, decisions, results". Kharkiv HADI, 2019. PP.123-126.

48. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Taran A.V. Structural and mechanical properties of B<sub>4</sub>C coatings obtained by RF-sputtering with external magnetic field. Abstract book. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019). Lviv, 2019, PP.433-434.

49. Romaniuk S.P. A new integrated approach to mathematical modeling of metallographic images of the structure. Proceedings of the XVII International Scientific and Technical Conference "Improvement of power plants by methods of mathematical and physical modeling". Kharkiv, 2019. P.10.

50. Skoblo T.S. Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. and others. Theoretical estimation of grain conglomerate grain formation. Industry in focus. 2019. №8 (80). PP.55-57.

51. Skoblo T.S. Romaniuk S.P. Sidashenko A.I., Features of structure formation and properties of the thin-walled tool strengthened by nanocoatings. Industry in focus. 2019. No 10 (82). PP.53-57.

52. Romaniuk S.P. Application of digital technologies for image analysis of nanostructured coatings. Proceedings of the international scientific-methodical conference "Problems of machine reliability". Kharkiv, KhNTUSG, 2019. PP.52-53.

53. Romaniuk SP Investigation of the mechanical properties of the surface layer of a hardened tool. Industry in focus. 2020. No 2 (86). PP.54-56.

54. Romaniuk S.P. Mathematical method for studying the structure of reinforcing nanocoatings. Abstracts of the II International Scientific and Technical Conference "Dynamics, strength and modeling in mechanical engineering". Kharkiv, 2020. PP.270-271.



55. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Belkin E.L., Romanchenko V.N. Development of a new approach to microscopic analysis of the structure of coatings. Proceedings of the international scientific-practical conference "Actual directions of materials science: increasing the resource of structures based on the convergence of modern technologies of materials processing". Kharkiv, 2020. PP.60-67.

56. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Saychuk O.V. et al. The composition of the detonation charge with a diamond fraction for modifying coatings. *Industry in Focus*, 2020. No 11 (94). PP.54-56.

Papers that additionally reflect the scientific results of the dissertation:

57. Romaniuk S.P. Non-destructive method of thickness control of reinforcing coatings. *Technical service of agro-industrial, forest and transport complexes*. 2016. No 6. PP. 106-111.

58. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Development of niobium based coatings prepared by ion-plasma vacuum-arc deposition. *Plasma Medicine*. 2020. Vol.10. No 1. PP. 61-69.

59. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Characterization of Titanium Dioxide Coatings Obtained by Vacuum-arc Deposition. *Journal of Advances in Applied Physics*, 2020. Vol. 2. No. 1. PP.1-8.

60. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Structure and Properties of B4C Coatings Obtained by RF Sputtering with External Magnetic Field. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham. 2021. Vol. 246. PP. 51-57.

61. Misiruk I.O., Tymoshenko O.I., Romaniuk S.P. et al. Effect of deposition parameters on microstructure and tribological properties of hard CA-PVD multi-component TiAlCrN and TiAlCrCN coatings. *Problems of atomic science and technology*. 2020. No 6. PP.123 -126.

62. The method of quality control of piston rings reinforced with film coatings: US Pat. №110145 Ukraine: IPC B22D 19/10, B23R 6/04, C23C8 / 00,

B29C 41/16 / Skoblo T.S., Sidashenko O.I., Romanyuk S.P. et al; №u201603524. declared 04.04.2016; publ. 26.09.16., Bull. № 18.

63. A method of restoring parts of dispersion-strengthened or with a significant accumulation of non-metallic steel inclusions: US Pat. №128982 Ukraine, IPC B22D 19/10, B23R 6/04, C23C8 / 00, B29C 41/16 /Skoblo T.S., Nanka O.V., Romaniuk S.P., et al.; №u201805772. declared 23.05.2018; publ. 10.10.18, Bull. № 19.

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ .....	2
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ .....	35
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТА ПЕРСПЕКТИВНИХ НАПРЯМІВ ЗМІЦНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ ПОВЕРХОНЬ ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОТЕХНОЛОГІЙ .....	46
1.1. Особливості формування вакуумних іонно-плазмових покриттів з нітридів, карбідів та оксидів металів .....	46
1.1.1. Зміцнення тонкостінного різального інструменту шляхом нанесення наноструктурних покриттів .....	49
1.1.2. Закономірності формування зміцнюючого покриття з нітриду титану та їх вплив на якісні показники .....	53
1.1.3. Структурні особливості і механічні властивості покриття з нітриду цирконію .....	64
1.1.4. Вплив умов осадження на фазовий склад, структуру і властивості покриттів з діоксиду цирконію .....	74
1.1.5. Властивості поверхні при формуванні багат шарових покриттів .....	80
1.2. Технології відновлення поверхонь зношених в експлуатації деталей.	85
1.2.1. Вплив легуючих домішок на структуру та властивості наплавлених покриттів .....	86
1.3. Мета та завдання досліджень .....	90
ВИСНОВКИ .....	92
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКА ТА МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	95
2.1. Методологія наукових досліджень .....	96
2.2. Характеристика об'єктів досліджень .....	98
2.3. Відновлення інструмента та матеріал для модифікування наплавленого покриття .....	103
2.4. Експериментальні методи досліджень властивостей і структури	

	32
різальних інструментів. . . . .	107
2.5. Теоретичні методи досліджень структуроутворення при виробництві, зміцненні та експлуатації різального інструмента. . . . .	112
ВИСНОВКИ . . . . .	114
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГРАДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТАХ. . . . .	118
3.1. Дослідження якості металу тонкостінних дискових ножів. . . . .	118
3.2. Дослідження структуроутворення при експлуатації інструмента для розрізання металізованої пакувальної плівки. . . . .	121
3.2.1. Дефекти структури інструмента для пакування та характер його руйнування. . . . .	121
3.2.2. Карбідна неоднорідність структури металу ножа . . . . .	123
3.2.3. Теоретичні дослідження структуроутворення в процесі експлуатації . . . . .	131
3.3. Дослідження мінливості фізико-механічних характеристик інструмента зі сталі X12 в процесі експлуатації. . . . .	136
3.3.1. Оцінка властивостей структурних складових високовуглецевої легованої сталі. . . . .	137
3.3.2. Визначення механічних характеристик на макро- і мікрорівні. . . . .	136
3.3.3. Дослідження анізотропії властивостей ножів. . . . .	144
3.3.4. Неруйнівний контроль напруженого стану різального інструмента у виробництві . . . . .	150
ВИСНОВКИ . . . . .	151
РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОПОКРИТТІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ІНСТРУМЕНТА У ХАРЧОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ. . . . .	156
4.1. Розробка технології зміцнення нанопокриттями тонкостінного різального інструмента. . . . .	156
4.1.1. Дослідження наноструктурного покриття TiN. . . . .	159

4.1.2. Оцінка фізико - механічних властивостей зміцнюючого покриття TiN. ....	165
4.2. Розробка технології зміцнення різального інструмента для пакування цукерок .....	168
4.2.1. Дослідження наноструктурного покриття ZrN, нанесеного іонно-плазмовим методом із застосуванням ВЧ розряду. ....	169
4.2.2. Дослідження наноструктурного покриття ZrN, нанесеного іонно-плазмовим методом із застосуванням криволінійного фільтра ..	176
4.2.3. Дослідження властивостей керамічного шару ZrO <sub>2</sub> . ....	181
4.2.4. Особливості структуроутворення багат шарового покриття ZrO <sub>2</sub> /ZrN .....	186
4.2.5. Оцінка фізико-механічних властивостей цирконієвих наноструктурних покриттів. ....	193
4.2.6. Дослідження неоднорідності властивостей наноструктурних цирконієвих покриттів. ....	200
ВИСНОВКИ .....	206
РОЗДІЛ 5. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ОЦІНКИ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ .....	211
5.1. Математична оцінка неоднорідності структури зміцнюючого покриття TiN .....	216
5.2. Оцінка локальної неоднорідності багат шарового наноструктурного покриття ZrN/ZrO <sub>2</sub> для зміцнення пакувального інструмента. ....	224
5.3. Дослідження сформованих крапельних фаз при нанесенні багат шарових наноструктурних покриттів. ....	237
ВИСНОВКИ .....	242
РОЗДІЛ 6. ПРОМИСЛОВІ ІСПИТИ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ РОЗРОБОК	245
6.1. Впровадження у виробництво технології зміцнення тонкостінного інструмента. ....	245
6.1.1. Оцінка якості зміцненого інструмента неруйнівним методом контролю .....	246

6.1.2. Особливості структурних змін, які характеризують створення неоднорідності. . . . .	249
6.1.3. Теоретичні дослідження характеру зношення зміцнюючого покриття TiN в процесі експлуатації . . . . .	258
6.2. Підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента для пакування цукерок. . . . .	263
6.2.1. Застосування наноструктурних покриттів для зміцнення та підвищення довговічності пакувального інструмента зі сталі X12. . . .	264
6.2.2. Оцінка триботехнічних властивостей зміцнюючих покриттів . . .	265
6.2.3. Математичне моделювання перебудови структури захисного покриття в умовах тертя та зношування . . . . .	269
6.3. Розробка ефективних параметрів технологічного процесу відновлення поверхні пакувального інструмента. . . . .	275
6.4. Оцінка економічної ефективності виконаних розробок. . . . .	290
ВИСНОВКИ . . . . .	294
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ . . . . .	299
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	304
ДОДАТКИ . . . . .	345

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Довговічність роботи обладнання переробної харчової промисловості пов'язана з експлуатаційною стійкістю різального інструмента. Відмови у роботі деталей обладнання призводять до значних витрат, пов'язаних з придбанням запасних частин, простоїв та зниження якості переробної продукції. Вагомою причиною передчасного руйнування деталей обладнання та їх недостатньої стабільності при експлуатації пов'язана зі значним механічним зносом і пошкоджуваністю поверхневого робочого шару та інструмента вцілому внаслідок деградації структури, точкової і міжкристалітної корозії, руйнування, викликаних напруженим станом [1-6].

Одним з найбільш перспективних напрямів при зміцненні та відновленні поверхонь деталей є розробка і застосування нанотехнологій [7-14]. Використання таких процесів вимагає складного, багатофакторного підходу, який є тривалим та базується на глибоких знаннях і нових підходах до комплексних досліджень в галузі фізики, хімії, математики та матеріалознавства. Такий підхід до конкретних умов використання деталей машинобудування часто стримується значними витратами через необхідність проведення таких багатопланових, всебічних досліджень. Ефективні технології в машинобудуванні розробляються з урахуванням фізико-хімічних процесів, що забезпечують споживчі властивості виробів в експлуатації.

Безпосередньо при зміцненні і відновленні інструментів в машинобудуванні число розробок вельми обмежено, що пов'язано з відмінностями певних умов експлуатації, а також з більш складним індивідуальним підходом для підвищення споживчих властивостей, необхідністю проведення багатоступеневих наукових досліджень, без яких використання новітніх технологій може виявитися високовитратним та неефективним з точки зору досягнення оптимальної структури металу і властивостей.

У кожному конкретному випадку необхідно розробляти технологічні параметри обробок з урахуванням геометричної форми зміцнюваного виробу, його хімічного складу, умов впливу напружень та розвитку деградації структури металу. При відмінних параметрах і технологіях нанесення зміцнюючого поверхневого шару утворюються нанопокриття з різним хімічним і фазовим складом, формою та розмірами кристалітів, з певною орієнтацією їх росту, відмінним рівнем внутрішніх напружень. Крім того, в реальних кристалітах завжди утворюються різні типи дефектів. Перелічені відмінності структури покриттів істотно впливають на термін експлуатації зміцненого інструмента. Властивості покриттів також залежать і від якості вихідного матеріалу деталі. Тому доцільними будуть експериментальні та теоретичні підходи до визначення структуроутворення та властивостей інструмента, як у вихідному стані, так і в процесі зміцнення. У зв'язку з цим, вивчення структури, фазового стану, фізико-механічних властивостей наноструктурних покриттів, що складаються з оксидів і нітридів перехідних металів для досягнення ефективних властивостей деталей у виробництві, має значний науковий внесок. Оптимізувавши параметри отримання нанесеного зміцнюючого шару та зменшуючи дефектність будови металу інструмента і покриттів можливо суттєво керувати підвищенням експлуатаційної стійкості деталі.

Таким чином робота, яка спрямована на підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента у харчовій промисловості, шляхом формування на його робочій поверхні захисних зносостійких і модифікованих шарів з розробкою комплексного підходу до контролю властивостей та прогнозування якості структуроутворення, може бути віднесена до важливих та актуальних.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження за темою дисертаційної роботи виконані відповідно до держбюджетної тематики ХНТУСГ імені Петра Василенка, договорів про співпрацю з підприємствами та згідно діючих програм:



- «Розробка і використання нових технологічних прийомів зміцнення наноструктурними покриттями в машинобудуванні» (ДР 0120U102792) у період 2020-2023 р.р.;

- «Нові технологічні процеси відновлення деталей наплавленням з використанням модифікування вторинною сировиною» (ДР 0120U002209) у період 2020-2024 р.р.;

- «Теоретичне та експериментальне обґрунтування нових технологій виробництва та відновлення деталей з використанням зміцнення модифікуванням» (ДР 0116U005802) у період 2015-2017 р.р.;

- «Отримання і застосування детонаційної шихти для підвищення експлуатаційної стійкості деталей» (ДР 0117U004157) у період 2014-2017 р.р.

У вищеназваних роботах здобувачка безпосередньо виконувала та використовувала одержані результати у публікаціях, патентах і дисертаційній роботі.

**Мета та завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є експериментальне, теоретичне та технологічне обґрунтування параметрів комплексної технології зміцнення і відновлення двох типів різальних інструментів, що працюють в умовах циклічних навантажень, зносу й корозійного впливу.

Відповідно до поставленої в роботі мети необхідно вирішити наступні завдання:

- на основі детального аналізу літературних джерел та експериментального досвіду наукової школи університету в умовах підприємства виконати розробки, спрямовані на підвищення властивостей та ефективних параметрів технологічного процесу зміцнення тонкостінного різального інструмента наноструктурними покриттями;
- дослідити вплив значної за розміром крапельної фази на структуру нітридних покриттів, осаджених іонно – плазмовим методом, та запропонувати шляхи зниження їх частки при нанесенні зміцнюючих шарів на поверхню інструмента;

- теоретично та експериментально дослідити дефекти будови та неоднорідність формованої структури покриттів, а також оцінити їх вплив на зносостійкість зміцненого поверхневого шару тонкостінного різального інструмента;
- обґрунтувати параметри іонно - плазмового способу осадження багат шарових наноструктурних покриттів на основі цирконію для зміцнення пакувального інструмента, що працює у спряженні, та провести комплексне дослідження їх фізико-механічних, структурно-фазових і споживчих характеристик;
- теоретично оцінити якісні та кількісні закономірності формування фаз, що виникають на поверхні тертя зміцненого багат шаровим покриттям пакувального інструмента;
- розробити параметри комплексного технологічного процесу відновлення пакувального інструмента з високовуглецевої легованої сталі наплавленням компенсуючого знос покриття і наступним його зміцненням та визначити основні особливості формування структури робочого шару;
- теоретично та експериментально розробити комплексний підхід для оцінювання анізотропії структури і властивостей досліджуваного інструмента на різних етапах його життєвого циклу та обґрунтувати можливість використання для цього неруйнівного контролю якості;
- провести експериментальні випробування та промислове впровадження зміцнених і відновлених різальних інструментів й оцінити ефективність запропонованих технологій.

**Об'єкт дослідження** - процес зміцнення та відновлення різальних інструментів у харчовій промисловості.

**Предмет дослідження** – експериментальні, теоретичні та технологічні основи формування структури і властивостей при зміцненні нанопокриттями різального інструмента для підвищення його експлуатаційної стійкості.

**Методи дослідження.** У роботі запропоновано новий комплексний підхід до експериментальних, теоретичних та промислових досліджень з використанням сучасних й нових методів і розробок для детального вивчення структуроутворення та оцінки якості інструмента. Вони спрямовані на пошук ефективних параметрів і технологічних процесів нанесення покриттів та вибору матеріалу для зміцнення з урахуванням умов схильності до пошкодження і руйнування при експлуатації двох типів різальних інструментів: тонкостінного дискового зі сталі 65Г – для подрібнення горіхів та ножів зі сталі X12 – для розрізання металізованої плівки при загортанні цукерок. При необхідності відновлення зношеної поверхні інструмента зі сталі X12 розроблено підхід з використанням наплавлення із компенсацією зношеного шару та його модифікуванням вторинною сировиною з алмазною фракцією. Для оцінки механічних властивостей металу інструмента і зміцнюючих покриттів на мікро- та нанорівні використовували сучасне обладнання. Для виявлення ступеня дефектності інструмента з оцінкою напруженого стану застосовували запатентований підхід з використанням магнітного методу неруйнівного контролю. За допомогою методів мікрорентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізів експериментально досліджували структуроутворення, визначали зміни елементного та фазового складу металу різального інструмента, зміцнюючих наноструктурних покриттів і модифікуючої вторинної сировини від утилізації боєприпасів, а також значну увагу приділяли наявності дефектів будови й формуванню підвищеного розміру крапельної складової.

Для проведення теоретичних досліджень використовували металографічні зображення структури, отримані на оптичному та електронному мікроскопах, з описом змін, згідно сучасної комп'ютерної програми Thixomet Pro, чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь і нові розроблені підходи математичного опису ступеня неоднорідності поверхневого робочого шару інструмента.

Комп'ютерним моделюванням визначали процеси зміни структуроутворення, що відбуваються у робочому шарі захисних покриттів в умовах тертя та зношування. Для оптимізації структурного стану покриттів проводили кореляційно – регресійний аналіз з визначенням впливу змін на зносостійкість.

Ефективність розробленого нового комплексного підходу підтверджували експериментальним шляхом в реальних умовах харчової промисловості.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

#### ***Вперше:***

– запропоновано комплексний підхід контролю якості різального інструмента у вихідному стані, після його зміцнення та експлуатації, що дозволило виявляти зміни структуроутворення, рівень виникаючих напружень та деградацію металу по анізотропії властивостей;

– для підвищення якості робочої поверхні та зниження втомної пошкоджуваності при тривалій експлуатації тонкостінного різального інструмента запропоновано циклічне нанесення нітридного наноструктурного шару іонно - плазмовим методом з використанням ВЧ розряду, що запобігає його перегріву;

– проаналізовано характер деградації структури інструмента при експлуатації зі сталі X12 та виявлено особливості руйнування робочого шару за рахунок карбідної фази. Встановлено, що під дією деформації відбувається фрагментація дрібних карбідів, їх упорядкування та інтенсифікуються дифузійні процеси, що призводить до зниження концентрації вуглецю і хрому в спецкарбідах. Деградація дрібних карбідів, розташованих під кутом  $45^\circ$ , які відповідають навантаженню тиском, призводить до формування тріщин та руйнування робочої поверхні;

– запропоновано використання багатошарового наноструктурного покриття  $ZrN/ZrO_2$ , в якому шари з нітриду цирконію забезпечують необхідну зносостійкість, а керамічні – сприяють захисту від корозії.

Ефективність цього процесу забезпечує невелика частка крапель розміром до 8-10 мкм в шарах  $ZrN$ , границі яких викришуються, і кисень з підшару  $ZrO_2$  дифундує та заповнює порожнини і при експлуатації поновлює зношені вторинні захисні плівки;

– теоретичними дослідженнями оцінено локальну структурну неоднорідність робочої поверхні в експлуатації, що дозволило виявити певні ділянки, в яких відбуваються процеси дифузії, виникають локальні деформації, формуються дефекти будови (краплі, порожнини, мікротріщини), відбувається розмежування зон напруження й розрядження структури і зміни концентрації компонентів та їх границі є осередками зародження пошкоджуваності;

– для прогнозування особливостей структуроутворення, яке відбувається на зміцненій покриттям поверхні в умовах тертя, на основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблено новий підхід з виявленням поєднань нестабільних фазових складових, що зазнають найбільших змін в процесі експлуатації й визначають їх зв'язок зі зносостійкістю.

***Удосконалено:***

– на основі комплексних теоретичних досліджень металографічних зображень за допомогою сучасної комп'ютерної програми Thixomet Pro, а також спеціально розробленого і вдосконаленого оптико-математичного методу виявлено зміни фазового складу й деградації структури за мінливістю характеристик кольорів, пов'язаних з процесами, які виникають в період експлуатації. Встановлено, що під дією виникаючих напружень руйнуються менш стабільні структурні складові та зменшується кількість загальної частки карбідної фази, яка відрізняється концентрацією в ній основних компонентів.

***Отримало подальший розвиток:***

– для очищення робочих поверхонь тонкостінного різального інструмента перед нанесенням зміцнюючого покриття та збереження його

планшетності при використанні запропоновано параметри технології циклічної обробки ВЧ розрядом.

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі досліджень та моделювання структуроутворення запропоновані параметри технології зміцнення тонкостінного різального інструмента покриттям TiN для подрібнення горіхів, що дозволяє збільшити його експлуатаційну стійкість до 210 разів у порівнянні з дисковими ножами зі сталі 65Г діючого виробництва. Для оцінки якості покриттів розроблено та використано методи неруйнівного контролю інструментів, що забезпечують своєчасне виявлення напружень та початок деградації металу. Це дозволяє запобігти використанню таких ножів у експлуатації та уникнути руйнувань інструментів, що працюють в єдиному блоці.

Одночасно виконано розробки з підвищення властивостей та експлуатаційної стійкості пакувального інструмента зі сталі X12, що працює в умовах зношення та корозійного впливу у спряженні, для зміцнення та відновлення якого обґрунтовано ефективність використання багат шарового наноструктурного покриття ZrN/ZrO<sub>2</sub>. Впровадження такої технології у виробництво сприяло більш стабільній роботі інструмента при експлуатації (до 14 разів), який використовується для розрізання металізованої плівки при пакуванні цукерок.

Розробки захищені 12 патентами України та використовуються на харчовому підприємстві ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка».

Економічний ефект від впровадження запропонованих розробок, який базувався на фактично досягнутому підвищенні стійкості різальних інструментів в експлуатації, досягає 151899,2 грн. Очікуваний економічний ефект при використанні розробленої технології зміцнення в масштабах трьох великих українських підприємств з аналогічним обладнанням складе 455697,6 грн.

Результати виконаних в дисертаційній роботі досліджень, використовуються також і в учбовому процесі у лекційних курсах з дисциплін «Нанотехнології та методологія наукових досліджень» й

«Матеріалознавство та технологія конструкційних матеріалів» для бакалаврів та магістрів, які навчаються за освітньою програмою «Обладнання переробних і харчових виробництв; інженерія переробних і харчових виробництв», а також для студентів, які отримують спеціальність «Харчові технології».

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові положення, які одержані в роботі, отримано автором особисто. Автору належать формулювання мети та завдань дисертаційної роботи, планування та проведення теоретичних і експериментальних досліджень, обґрунтування отриманих результатів, випробування та впровадження розробок. Результати проведених теоретичних та експериментальних досліджень, що виносяться на захист, одержано самостійно та викладено у роботах [1-63]. У наукових дослідженнях, які були опубліковані у співавторстві, особистий внесок здобувача складає від 40 до 80% та включає: обґрунтування параметрів технології зміцнення наноструктурними покриттями, які забезпечують підвищення якості робочої поверхні [1,2,26,27,37,39,44]; дослідження структуроутворення та виявлення деградації інструмента зі сталі X12 [10,41]; розробка ефективної композиції для зміцнення інструмента, який працює в умовах тертя, зношування і корозійної пошкоджуваності [15,21,35]; дослідження структури та елементного складу нанопокриттів [12,51,55,58,60-62]; розробка комплексного підходу до виявлення неоднорідності структуроутворення та прогнозування її впливу на властивості робочого поверхневого шару [4,8,25,42]; оцінка механічних властивостей інструмента і покриттів та обробка експериментальних даних [9,11,23,46,48,59]; розробка та використання методик визначення анізотропії властивостей і контролю якості інструмента [7,28,31]; оцінка хімічного складу вторинної детонаційної шихти від утилізації боєприпасів з подальшим вибором її ефективного використання [3,5,6,18,24,29,30,32-34,50,56,63]; проведення промислової апробації. У колективній

монографії [37] приймала участь у підготовці матеріалів до розділу 3 «Технології наплавлення, нанесення покриттів та обробки поверхонь».

**Апробація результатів досліджень.** Основні положення і результати дисертаційної роботи розглядалися, обговорювалися та отримали позитивні відгуки на 23 міжнародних науково-технічних та практичних конференціях у період 2016-2021р.р.: Міжнародна наукова сесія «Інноваційні проекти в галузі технічного сервісу машин» (м. Харків, ХНТУСГ, березень 2016-2019р.р.); Міжнародний форум молоді «Молодь і сільськогосподарська техніка у XXI столітті» (м.Харків, ХНТУСГ, квітень 2016-2019р.); Інформаційно-аналітичний міжнародний технічний журнал «Промышленность в фокусе» (м. Харків, 2016-2020р.р.); Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми надійності машин та засобів механізації сільськогосподарського виробництва» (Харків: ХНТУСГ, 11 - 12 травня 2017р.р.); Міжнародна науково-технічна конференція «Нові рішення в науці про метали та в технологіях їх обробки» (м. Харків, ХНАДУ, 26-27 вересня 2017р.); IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies» (Kyiv, Ukraine, 23-26 May 2017); Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих науковців «Энергосбережение и эффективность в технических системах». (Тамбов, 22-23 вересня 2017г.); II Міжнародна науково-практична конференція «Системи розроблення та постановлення продукції на виробництво. Індустрія 4.0. Сучасний напрямок автоматизації та обміну даними у виробничих технологіях». (Суми, 22 - 26 травня 2017р.); XI Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми конструювання, виробництва та експлуатації сільськогосподарської техніки». (Кропивницький: КНТУ, 1-3 листопада 2017); International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion (ICPPCF-2018) (Kharkiv, Ukraine, 10-13 September, 2018); Міжнародна науково-технічна конференція «Нові і нетрадиційні технології в ресурсо- та енергозбереженні» (м. Одеса, ОНПУ, 26—29 вересня 2018р.); 10th Interdisciplinary Conference «Nature - Human – Culture» (Krakow. Poland. Uniwersytet Pedagogiczny, 13-16 червня



2019p.); 11th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'11) (Batumi, 16-19 July 2019); 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019) (Lviv, Ukraine, 27-30 August, 2019,); Міжнародна науково-практична конференція «Сучасне матеріалознавство: ідеї, рішення, результати» (м. Харків, ХНАДУ, 26-27 вересня 2019р.); XVII міжнародна науково-технічна конференція «Удосконалювання енергоустановок методами математичного і фізичного моделювання», (м.Харків, Україна, 7–11 жовтня 2019 р); II Міжнародна науково-технічна конференція «Динаміка, міцність та моделювання в машинобудуванні» (м. Харків, Україна 05–08 жовтня 2020); Міжнародна науково-практична конференція «Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів» (м. Харків, ХНАДУ, 24 - 25 вересня 2020 р).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 63 наукових працях, в тому числі: 19 статей у спеціалізованих наукових виданнях України та 11 статей у закордонних виданнях (з них 15 включено до міжнародних науково-метричних баз SCOPUS [2,7,9-12,15,21-25,58,60,61] та Web of Science ); 21 - в інших виданнях закордонних та України (з яких 1 колективна монографія); отримано 12 патентів України.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи викладено на 392 сторінках, у тому числі 7 додатків на 47 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації становить 303 сторінки, 118 рисунків і 92 таблиці. Список використаних джерел нараховує 377 найменувань на 42 сторінках.

## РАЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТА ПЕРСПЕКТИВНИХ НАПРЯМІВ ЗМІЦНЕННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ ПОВЕРХОНЬ ДЕТАЛЕЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

В більшості випадків, передчасний вихід з експлуатації різального інструменту, що використовується в харчовій промисловості, відбувається на робочій поверхні через механізм, який включає знос, корозію і втомне руйнування [36,1]. Нанотехнології можуть бути ефективними при зміцненні та відновленні різального інструмента за рахунок формування на його робочій поверхні захисних зносостійких шарів та їх модифікування.

Зміцнюючі покриття повинні бути стійкими проти корозії і окислення, без дефектів (пороутворення та грубих неметалевих включень), з високою межею витривалості, зберігати свої властивості при високих температурах та мати твердість в рази вище ніж у традиційному інструментальному матеріалі.

Конкретні властивості кожного покриття залежать від типу зв'язку між елементами. Покриття з ковалентним типом зв'язку є найтвердішими матеріалами і мають високу термостійкість. Іонні керамічні покриття мають кращу хімічну інертність і підвищену крихкість. Покриття з металевим типом зв'язку мають високий рівень адгезії та міцності [15].

#### **1.1. Особливості формування вакуумних іонно-плазмових покриттів з нітридів, карбідів та оксидів металів**

Для вибору ефективного використання типу покриття розглянули їх властивості. Нітриди, карбіди та оксиди перехідних металів IV групи найбільш підходять в якості зміцнюючих матеріалів і захисних покриттів, тому що мають високу твердість, міцність та зносостійкість [16-20].

Нітриди відносяться до тугоплавких фаз впровадження, які мають високу температуру плавлення, одночасно поєднують значну пластичність при  $T \approx 0,3T_{пл}$ , підвищену твердість  $\sim 30$  ГПа, а також підвищені ентальпію утворення та теплопровідність [21-24].

Висока твердість покриттів пов'язана з виникненням значних стискаючих напружень або структурою, яка має розмір зерен, що визначається на нанорівні [25]. Значні двовісні стискаючі напруження збільшують твердість, але знижують термічну стабільність покриття. Основний вплив спричиняють дислокації, які збільшують мікромасштабні стискаючі напруження всередині покриття. Нанорозмір зерен підвищує термічну стабільність покриттів.

Основний внесок в енергію кристалічної ґратки фаз здійснюють 2 види міжатомних зв'язків (метал – метал та метал – неметал). Про наявність досить сильних взаємодій між атомами металу і неметалу свідчить зміна кристалічної структури металу при утворенні нітриду. Перехідні метали IV групи (титан і цирконій), що мають ГЦУ структуру, утворюють нітриди з ГЦК металевої підрешіткою [24]. В октаедричних міжвузлях металевої решітки розміщуються неметалеві атоми впровадження.

Нітриди перехідних металів  $MX_y$  зі структурою типу  $B1$  та нітриди  $M_2X_y$  зі структурою типу  $L'3$  ( $W_2C$ ) формують сильно нестехіометричні сполуки впровадження [26]. Такі сполуки  $M_xN_y$ , в яких спостерігається дефіцит азоту, мають комбінований ковалентно – металево - іонний тип хімічного зв'язку [27, 28].

Фізичні та механічні властивості нітридних покриттів суттєво залежать від обраної технології та параметрів їх осадження. Найбільш перспективними методами отримання нітридних і оксидних зміцнюючих захисних покриттів в промисловості є способи фізичного PVD (Physical Vapour Deposition) [29-31] та хімічного CVD (Chemical Vapour Deposition) [32-34] осадження з парової фази.

Метод CVD практично не має обмежень за хімічним складом покриттів, але дуже чутливий до незначних відхилень технологічних параметрів. Процеси CVD здійснюються при вищих температурах (до 1100 °C) в порівнянні з процесами PVD. Це обмежує число виробів, на які можна нанести CVD покриття, тому що матеріали, які пройшли термічну обробку, втрачають свої властивості в результаті відпускання.

Осадження PVD (основними методами якого є вакуумно-дугове та магнетронне розпилення іонним бомбардуванням) має ряд переваг, зокрема, є екологічною і ресурсозберігаючою технологією, що дозволяє отримати на поверхні зміцнюючих деталей захисний шар з заданими новими властивостями. Таке покриття може бути нанесене на гостру кромку, не викликаючи її геометричної зміни, притуплення, та суттєво підвищити експлуатаційну стійкість зміцненого різального інструмента.

Властивості таких покриттів залежать від їх мікроструктури, стехіометрії, складу зміцнюючих фаз, переважної орієнтації росту кристалітів, розміру зерен, дефектів будови, неоднорідності розподілу хімічних компонентів, а також параметрів і умов нанесення шарів. На відміну від масивних матеріалів, в тонких плівках додатковий вплив чинять товщина шару та низька температура осадження покриттів, що сприяє формуванню нерівномірної структури з високою твердістю та міцністю. Переважний напрямок формування наноструктурованих покриттів, отриманих іонно-плазмовим методом, визначається не тільки атомарною будовою матеріалу плівки, а також і орієнтацією кристалітів нанесеного шару щодо елементів симетрії поверхні підкладок. На початковій стадії структуроутворення покриттів при іонно-плазмових процесах відбувається утворення шарів молекулярної товщини та їх острівцевий ріст, а на наступних - формування тонкоплівкових структур [35].

Термін служби зміцнених покриттями деталей у багатьох випадках тісно пов'язаний з проблемами деградації поверхні. Отже, основними вимогами до покриттів, є необхідність витримати значне навантаження. Покриття повинні мати хімічну інертність у відповідному середовищі (корозійну стійкість), певні механічні властивості (високу твердість, міцність, зносостійкість), а також поверхню з мінімальною шорсткістю, щільну морфологію без мікропористості та дифузійних шляхів, однорідну стехіометрію і високий рівень адгезії між нанесеним шаром й матеріалом основи.

### **1.1.1. Зміцнення тонкостінного різального інструмента шляхом нанесення наноструктурних покриттів**

У розділі узагальнено результати власних досліджень, які не входять до матеріалів раніше захищеної дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня к.т.н. і присвячені пошуку оптимальних параметрів технології нанесення покриттів, вибору матеріалу для виробів, які можуть знайти широке застосування для різних умов та технології зміцнення для експлуатації в машинобудуванні. Окремі результати розробок [36-46] були використані як базові в даній роботі.

Для інструменту, що працює в умовах поєднання одночасно зносу і корозійної пошкоджуваності, ефективним засобом розглядали можливість використання покриття з карбіду бору (неоксидна кераміка), в першу чергу, завдяки високим характеристикам: твердості [47], температури плавлення та модуля пружності, хімічної й термічної стійкості [48,49]. Залежно від вимог до споживчих властивостей, враховували вплив технології і параметрів нанесення покриттів. Формування крапель в покритті призводить до погіршення механічних властивостей, зокрема, зниженню нанотвердості [50].

У роботах [51,52] розглянуто можливість застосування покриття карбіду бору для підвищення зносостійкості робочих поверхонь інструмента, виготовленого з низько- та високовуглецевих сталей. Покриття В<sub>4</sub>С товщиною 500 нм та 3,0 мкм наносили на обладнанні типу "Булат-6" іонно-плазмовим методом з використанням джерела високочастотної плазми в зовнішньому магнітному полі. Осаджений шар мав колонарну структуру з морфологією поверхні «цвітної капусти», характерною для стовпчастого зростання плівки [53]. Покриття складалося з бору і вуглецю, концентрація якого не перевищувала 19,16 ат.%. Випробування на знос виявили недостатню адгезію покриття з основою зі сталі 12Х17. При цьому, зміцнення поверхні інструмента з високовуглецевої сталі Х12 покриттям В<sub>4</sub>С істотно збільшує її зносостійкість і одночасно знижує знос деталі, яка працює в сполученні. В результаті оцінки механічних властивостей встановлено, що

покриття  $V_4C$  має в 3,89 разів вищу твердість, ніж сталь 12X17, і в 1,73 рази в порівнянні з X12. Одночасно, при вимірюванні мікротвердості (за методом Віккерса) покриття  $V_4C$  товщиною 3,0 мкм, нанесеного на сталь 12X17, виявили тріщини, які формуються від вершин пірамідального відбитка при навантаженні на індентор 0,098N. Згодом проявляється нестабільність властивостей покриття, порушення його адгезії з основним металом. Можливою причиною спостережуваних змін є наявність блістерів в приповерхневому шарі [53], що виникають в результаті накопичення газу або значних відмінностей в коефіцієнтах лінійного розширення.

В даний час розроблено велику кількість технологій отримання захисних покриттів на основі  $TiO_2$  [54-59]. Таке покриття використовується в різних галузях виробництва для створення захисних, буферних шарів та ін. Згідно з літературними даними, покриття  $TiO_2$  являється ефективним для медичних інструментів, що забезпечують антибактеріальний захист [60]. Метод вакуумно-дугового осадження також забезпечує широкий діапазон мікроструктури і твердості покриттів шляхом зміни розміру зерна, кристалографічної орієнтації, а також морфології поверхні і фазового складу [61-63]. Факторами, які обмежують застосування покриттів PVD як повних бар'єрів для корозії, є наявність дефектів покриття таких як отвори, порожнечі, тріщини і макрочастки.

Для поліпшення якості покриття  $TiO_2$ , нанесеного вакуумно-дуговим методом, та зменшення в ньому дефектів, запропоновано новий модифікований криволінійний фільтр, який забезпечує транспортування до поверхні конденсації не менше 60% іонів, що випускаються катодними плямами [46]. Це в 1,5 рази вище, ніж у відомих аналогів. При цьому, швидкість осадження досягає декількох десятків мікрон на годину, що можна порівняти з традиційними джерелами нефільтрованої плазми. Дослідження морфології поверхні нанесеного покриття  $TiO_2$  на скануючому електронному мікроскопі показало дуже малу кількість макрочасток, розподілених по поверхні. Площа, яку займають макрочастки, становить менше 0,2% від

всього покриття на 1 мкм його товщини. Нанесені плівки мали стехіометричний склад. Хімічний вміст компонентів становив: Ti = 29,54 ат. % та O = 69,40 ат.%. Фазовий склад покриття відповідав діоксиду титану з параметрами ґратки  $a = 4,531$ ;  $b = 5,498$ ;  $c = 4,900$ . Середній розмір кристалітів плівки  $TiO_2$  складав 21 нм.

В результаті вимірювань механічних властивостей встановлено, що середнє значення нанотвердості для  $TiO_2$  досягало 13,8 ГПа з розкидом даних 9,53%. Середнє значення модуля пружності не перевищувало 211,072 ГПа. Розкид даних досягав 7,71%. Результати трибологічних випробувань показали високу стійкість покриття  $TiO_2$  до зносу в поєднанні з низьким коефіцієнтом тертя при навантаженні 50 Н. При підвищенні навантаження до 100 Н, коефіцієнт тертя збільшувався до 43% через зношування покриття. Мікротвердість після випробувань знизилася на 13% в порівнянні з вихідним станом.

Дані матеріали досліджень є новизною, вони були викладені на закордонних конференціях та опубліковані автором у виданнях, які входять в базу даних Scopus. Однак, вони не забезпечили необхідну стійкість тонкостінного різального інструмента, а також ножам, що працюють в сполученні між собою, в переробній харчовій промисловості, котрим присвячується розробка, подана до захисту.

У роботах [39-42] вивчено комплексні технологічні процеси зміцнення тонкостінних ножів наноструктурними композиціями складу W + C та Cr + CrN (товщиною 100 нм і 900нм відповідно), які були нанесені іонно-плазмовим методом в стаціонарному зовнішньому магнітному полі і вакуумно - дуговим, шляхом прямої конденсації матеріалу для випаровування із застосуванням ВЧ розряду. Запропоновано ефективний спосіб підвищення довговічності тонкостінних ножів наноструктурними покриттями з формуванням ребер жорсткості [43] в основній зоні ножа для підвищення втомної міцності і зміцнення усієї різальної кромки. Запропоновані параметри технологічних процесів і склад нанесених захисних

шарів не в повному обсязі задовольняють всім вимогам і умовам експлуатації, оскільки стійкість такого інструменту підвищилася в 45 разів при зміцненні нанопокриттям WC та в 25 разів при осадженні CrN. Крім того, покриття WC є економічно менш ефективним.

Подальше підвищення стійкості тонкостінного різального інструмента вивчали на основі збільшення товщини шару CrN і розробкою відповідних параметрів технологічного процесу [44]. Для запобігання перегріву при зміцненні наноструктурними покриттями тонкостінних ножів (0,644мм) та різальної кромки (0,1мм) циклічно наносили шари товщиною кожного 900нм. Час нанесення такого покриття досягав 30 хв для формування його загальної товщини - 2,7-3,0 мкм. Даний спосіб зміцнення захищено патентом України [45]. Температурний інтервал циклічної обробки визначався вихідним матеріалом зміцнюваного інструменту і параметрами обробки. В результаті запропонованого вакуумно - дугового методу нанесення багат шарового нанопокриття, що складається з хрому і азоту в співвідношенні 60-70% і 30-40% відповідно, забезпечено зменшення схильності їх в експлуатації до втомної пошкоджуваності і підвищення зносостійкості різальної кромки дискового ножа. Проведення попередньої (перед напиленням) обробки ВЧ розрядом забезпечило також і підвищення корозійної стійкості такого інструмента. Опір втомної пошкоджуваності проявлявся у відсутності тріщин при експлуатації в середній частині ножа з покриттям, створення яких характерно для тонкостінного різального інструмента без покриття після 8 год. його роботи. Збільшення частки (> 40%) азоту або вуглецю в покритті сприяє формуванню грубих зміцнюючих фаз (нітридів), схильних до викришування. При вмісті цих компонентів менше 30% не досягається достатнього рівня твердості.

Використання зміцненого різального інструмента в експлуатації (при циклічній обробці) забезпечує збільшення ресурсу ~ в 50 разів та підвищує опір пластичної деформації леза ножа з покриттям CrN (товщиною до 3,0 мкм) в 96,5 разів у порівнянні з вихідним станом. Осадження захисного шару



завтовшки більш 3мкм не сприяє подальшому підвищенню стійкості зміцненого інструмента, проте спостерігається погіршення адгезії покриття та його викришування.

Для забезпечення ефекту самозагострення при експлуатації необхідно витримувати певне співвідношення твердості вихідного матеріалу і зміцненого шару. Даний показник такого співвідношення перебуває в межах 2,6-2,9 для леміша плуга [64]. У тих випадках, коли інструмент працює в більш легких умовах, реалізація ефекту самозагострення можлива тільки при значно більшому співвідношенні твердості. У тонкостінних ножах для подрібнення горіхів в кондитерському виробництві співвідношення нанотвердості покриття CrN товщиною 3мкм (багатошарове, яке нанесене за розробленою технологією [45]) і вихідного матеріалу інструмента становить 6,11 (25,0ГПа до 4,09 ГПа). Даний показник для дискових ножів, зміцнених одношаровим покриттям CrN товщиною 900нм, не перевищує 5,66. Такі дані корелюють з результатами промислових випробувань, і багатошарове покриття CrN товщиною 3мкм забезпечує ефект самозагострення протягом усього терміну експлуатації. Найважливішим фактором нанесення покриття для забезпечення ефекту самозагострення є метод осадження шару тільки з одного боку всієї поверхні тонкостінного виробу. Це сприяє зносу незміцненої його сторони і тривалого збереження - зміцненої.

На основі аналізу та попередніх досліджень буде доцільним використання нових поєднань компонентів для подальшого підвищення експлуатаційної стійкості інструмента із застосуванням менш дорогих та більш ефективних матеріалів.

### **1.1.2. Закономірності формування зміцнюючого покриття з нітриду титану та їх вплив на якісні показники**

В розділі розглянуто фізико-технологічні параметри нанесення покриттів, які впливають на структуроутворення та їх експлуатаційні показники. Для підвищення зносостійкості різального інструмента може бути ефективним застосування покриття TiN. Нітрид титану є твердим,

тугоплавким матеріалом (температура плавлення 3320 K), має високу корозійну- та зносостійкість і біосумісність [65 - 68], використовується в медицині та харчовій промисловості [69 - 74]. Таке покриття дозволяє суттєво продовжити працездатність інструментів в умовах інтенсивного циклічного навантаження протягом тривалого часу, завдяки поєднанню своїх механічних властивостей (високої твердості, достатньої адгезії до металу ножа та низького коефіцієнту тертя), термічній стабільності та відносно невисокої вартості титанового катоду. В залежності від параметрів нанесення зміцнюючого шару можливо отримання покриттів з різними властивостями. Управління структурою та фазовим складом покриття здійснюється підбором режимів осадження. В першу чергу, основний вплив на формування покриття чинять тиск газу у вакуумній камері, напруга зміщення та струм дуги. Ці параметри визначають наступні фізичні характеристики процесу: температуру нагріву поверхні металу зміцнюючої деталі та покриття, значення щільності молекулярних пучків металу і азоту в зоні конденсації та їх співвідношення, розмір іонного пучка на підкладці і енергію іонів, що надходять на поверхню зростаючої плівки, склад пароплазмового потоку [75]. Такі фізичні параметри впливають на структуру, склад та властивості покриття. Для отримання зміцнюючого шару з нітриду титану з певною структурою та властивостями необхідно проаналізувати вплив і здійснити підбір технологічних параметрів режимів осадження. Головним чином, покриття нітриду титану отримують методами магнетронного розпилення [76], іонно-плазмового осадження [77,78] та імпульсного лазерного напилення [79].

В залежності від співвідношення кількості азоту до титану формуються різні фази (відповідно з діаграмою стану Ti - N (рис.1.1)). Термодинамічно стійкими можуть вважатися фази TiN (має кристалічну ґратку типу NaCl (рис.1.2) з широким інтервалом гомогенності від 37,5% до 50%) та тетрагональна  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N (з вузькою областю гомогенності), а також орторомбічна Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, кубічна TiN<sub>2</sub> і моноклінні Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> та Ti<sub>6</sub>N<sub>5</sub> [80]. Однак, при

температурі напilenня нітридних покриттів найчастіше існує  $\delta$ -фази TiN або  $\epsilon$ -фаза  $Ti_2N$  [81]. Нижня концентраційна межа області гомогенності мононітриду титану відповідає  $TiN_{0,25}$  [82]. У більшості випадків осадження покриття нітриду титану є багатофазним і складається з (Ti- TiN-  $Ti_2N$ ).

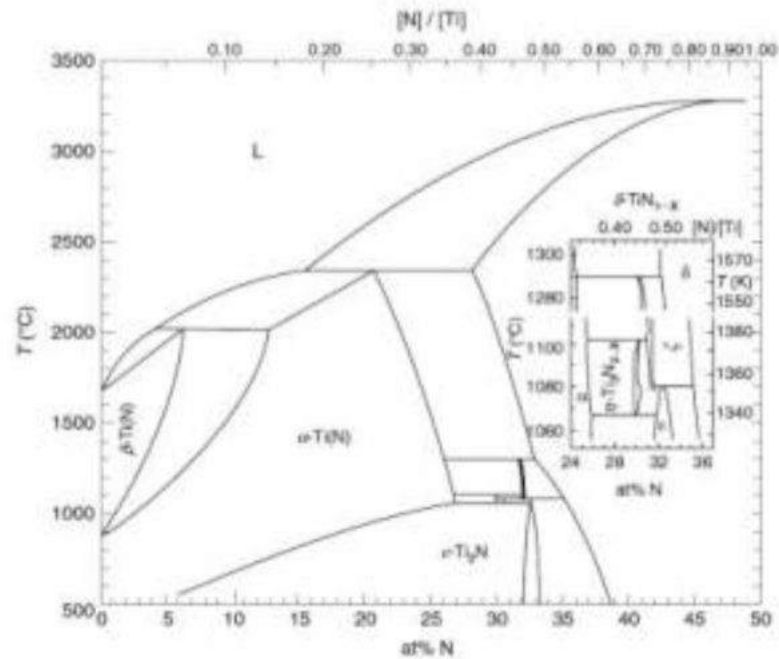


Рисунок 1.1 – Рівноважна фазова діаграма системи Ti–N [83]

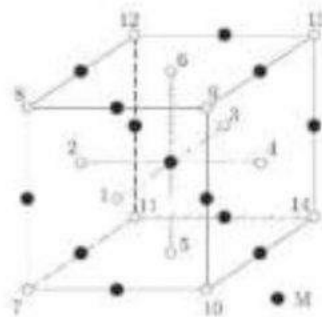


Рисунок 1.2 – Структура типу B1 (NaCl) і найближче оточення атома металу (вузли неметалевої підґратки позначено цифрами)

На структуру та властивості покриття з нітриду титану суттєво впливає вміст азоту [82,84]. При нанесенні покриттів іонно-плазмовим методом і незначній кількості азоту ( $\sim 7\%$  ат.) формується щільна та гомогенна структура. Підвищення його концентрації до 20-30% сприяє появі більшої кількості дефектів в структурі покриття [75]. Подальше зростання азоту забезпечує утворення  $Ti_2N$ . Покриття має щільну структуру з дрібними,

волокнистими кристалами. При вмісті азоту більше 40% в структурі утворюється переважно фаза  $\delta$ -TiN з підвищеними залишковими напруженнями та великою кількістю дефектів, які розташовані в підґратці азоту.

В залежності від кристалічної структури та складу (стехіометрії) нітриду змінюється і період решітки. Так, для TiN<sub>0,38</sub> даний показник дорівнює  $a = 0,4210$  нм, для TiN<sub>1,00</sub>  $a = 0,4244$  нм. Період кристалічної ґратки наночастиці перевищує відповідні значення для порошкового зразка стехіометричного складу та досягає  $a = 0,4279$  нм [85]. Для понадтвердих покриттів даний показник може досягати 0,431 нм.

При різній концентрації азоту в нітридному покритті змінюється і зовнішній вигляд. Колір  $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub> змінюється з металевого сірого для TiN<sub>0,53</sub> до золотисто-жовтого для TiN<sub>1,00</sub>, з першим помітним коричнево-жовтим відтінком при TiN<sub>0,77</sub> [86, 75].

Мікротвердість зменшується зі збільшенням вмісту азоту (рис. 1.3,а) [83]. В залежності від структурних особливостей, мікротвердість покриттів TiN, конденсованих фізичними методами, може досягати 20 – 40 ГПа [87]. Такі значення мікротвердості покриття TiN досягаються за рахунок високого рівня залишкових стискаючих внутрішніх напружень, які складають  $10^9 - 10^{10}$  Па. Крім того, мікротвердість пов'язана з викривленням решітки і малим розміром зерен [88, 89]. Рівень викривлень та мікродоформаций кристалічної решітки для  $\delta$ -TiN складає  $3,0 \cdot 10^{-3}$  та  $\alpha$ -Ti  $8,0 \cdot 10^{-3}$ , що відповідає щільності дислокації  $5 \cdot 10^9$  та  $4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> відповідно [75].

Застосування високовольтної імпульсної напруги, при осадженні покриття вакуумно-дуговим методом, сприяє формуванню понадтвердих наноструктурних покриттів TiN [85]. Таки покриття, осаджені з іонною імплантацією, суттєво перевищують властивості покриттів та мають твердість  $40 \div 68$  ГПа при модулі пружності  $410 \div 470$  ГПа. Однак, властивості таких покриттів суттєво знижуються протягом трьох місяців або

після відпалювання, в той час як звичайні захисні шари TiN показують стабільні результати.

Нітриди перехідних металів мають високі показники модуля Юнга, помітно вище, ніж для чистого елемента. Модуль Юнга для  $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub> зростає із збільшенням відношення азоту до металу (рис. 1.3,б) та досягає 640 ГПа для стехіометричного складу [90].

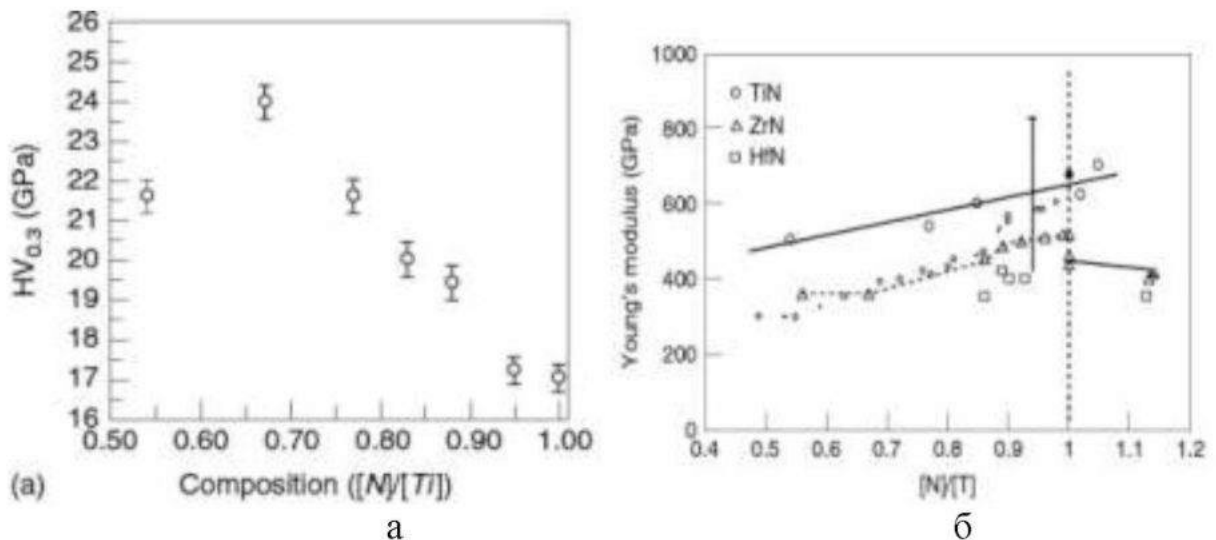


Рисунок 1.3 – Мікротвердість  $\delta$ -TiN (а) та модуль пружності Юнга (б)

Крім того, сполуки Ti з N, нанесені іонно-плазмовим методом, залежать від тиску азоту в камері і можуть складатися з металевої  $\alpha$ -Ti крапельної фази, стехіометричного нітриду титану TiN, TiN +  $\alpha$ , TiN +  $\alpha$  + Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N +  $\alpha$  + TiN [91], а також нестехіометричного TiN<sub>x</sub>, що відрізняється за вмістом азоту (наприклад, TiN<sub>0,6</sub>, TiN<sub>0,79</sub>, TiN<sub>0,85</sub> і т.д.).

В роботі [91] на основі металографічного аналізу показано, що в результаті твердофазної реакції TiN<sub>2-x</sub> +  $\alpha$ -Ti  $\rightarrow$  Ti<sub>2</sub>N, або, як припускають автори [92, 93], внаслідок взаємодії  $\alpha$ -Ti +  $\delta$ -TiN  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N на кордоні контакту крапельної фази (неіонізованого азотом  $\alpha$ -Ti) з нітридом титану утворюється Ti<sub>2</sub>N, з дефіцитом по азоту (25 ... 42 ат.% N<sub>2</sub>). Внаслідок появи  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N спостерігається ріст твердості при тиску вище 10<sup>-2</sup> (рис.1.4,а).

Тиск азоту також впливає на фазовий склад покриттів (рис.1.5,а), сформований в процесі осадження [94, 95]. При тиску азоту нижче 0,001 Па формується покриття тільки з чистого титану. При підвищенні тиску до

0,002 Па починають формуватися нітриди титану, а вище 0,005 Па покриття складається з нітридів з широкою областю гомогенності.

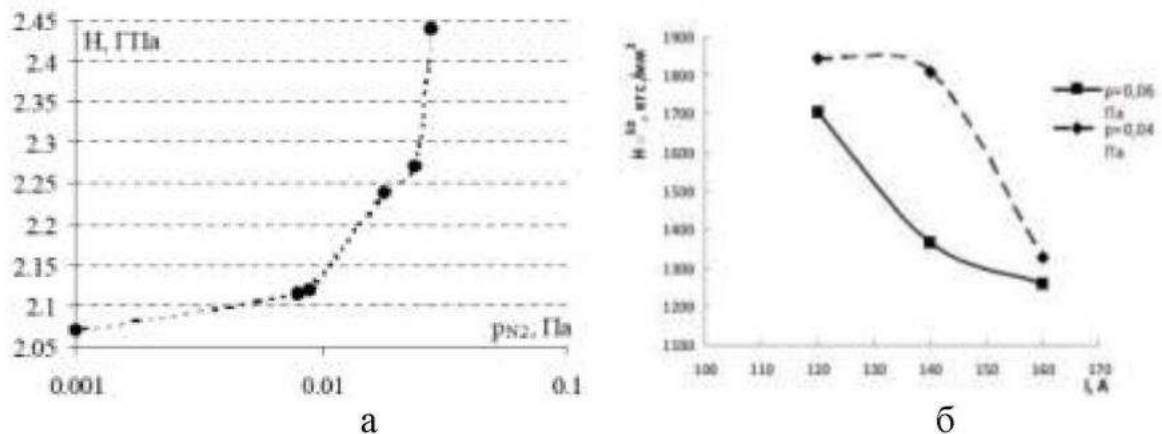


Рисунок 1.4 – Залежність мікротвердості покриття TiN від тиску азоту у вакуумній камері (а) [92] та струму дуги (б) [96]

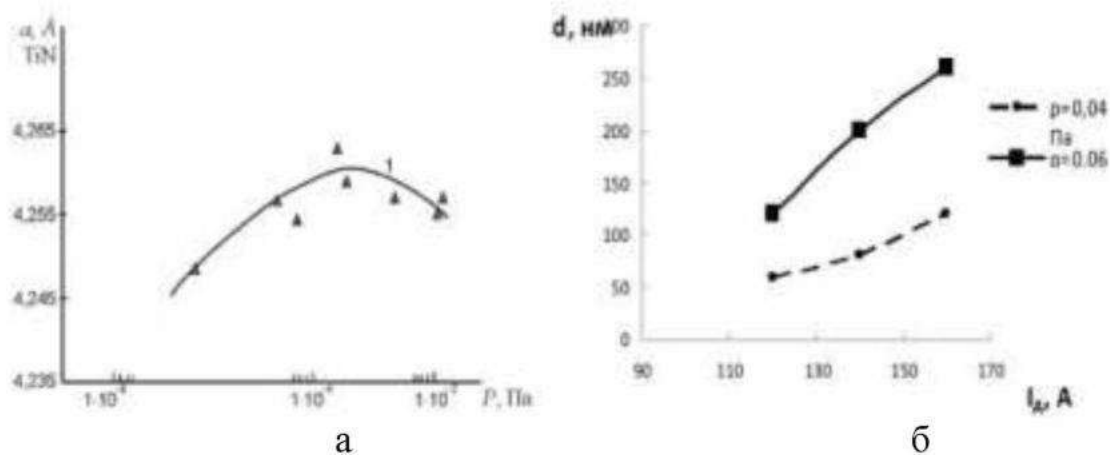


Рисунок 1.5 – Залежність параметру кристалічної ґратки покриття TiN (а) [94] від тиску азоту у вакуумній камері та розміру зерен від струму дуги (б) [96]

Залежність фазового складу покриття від швидкості випаровування Ti і парціального тиску азоту наведено на рис.1.6. Зона А призводить до утворення TiN без інших фаз, в той час як зона С1 містить тільки Ti, С2- Ti+TiN. Параметри осадження зони В призводять до утворення покриттів, які мають  $Ti_2N$  [84].

Покриття TiN, отримані при підвищеному тиску азоту, характеризуються твердістю від 30 до 40 ГПа та модулем Юнга близько 600 ГПа [97].



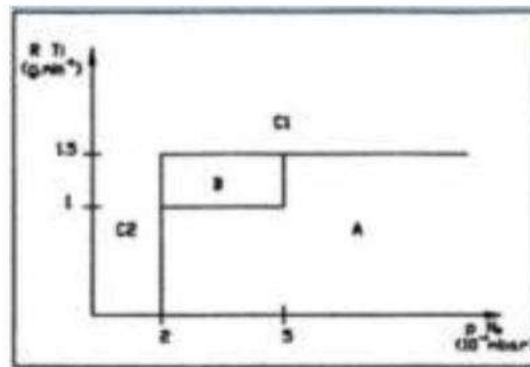


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення фазового складу зміцнюючих покриттів в залежності від зміни швидкості випаровування Ti і парціального тиску азоту

Зменшення тиску азоту в процесі нанесення нітридних покриттів сприяє збільшенню вмісту крапельної фази до 30% (табл.1.1), що призводить до зниження їх властивостей (корозійної та зносостійкості).

Таблиця 1.1 – Хімічний і фазовий склад покриттів в залежності від тиску азоту в камері [91]

Тиск азоту, Па	Вміст азоту, ат. %	Кількість крапельної фази $\alpha$ -Ti, %	Фазовий склад
2	44	5	TiN
$5 \cdot 10^{-1}$	53	7	TiN
$5 \cdot 10^{-2}$	48	15	TiN + $\alpha$
$2 \cdot 10^{-2}$	43	25	TiN + $\alpha$ + Ti <sub>2</sub> N
$9 \cdot 10^{-3}$	35	30	Ti <sub>2</sub> N + $\alpha$ + TiN

Краплі в покритті суттєво підвищують неоднорідність поверхневого шару та збільшують шорсткість. Діаметр крапель титану на підкладці може змінюватися від 2 до 50 мкм. Висота сформованих крапель не перевищує 2 мкм [75, 98]. Збільшення тиску азоту знижує вміст крапельної фази за рахунок формування на поверхні катоду нітридного шару, який має вищу температуру плавлення ніж чистий титан [99, 100]. Крім того, для запобігання формуванню в покритті макрочасток можуть бути використані ВЧ розряд [72] або сепарація потоку для зменшення крапель за допомогою магнітних фільтрів [101- 104], що суттєво знижує ефективність синтезу захисного шару [105].

Крім тиску азоту, на фазовий склад, кількість та розмір крапельної фази, впливають й інші параметри процесу нанесення покриття [100], а саме: тип розряду струму, температура, швидкість катодної плями та напруга зміщення на підкладці (табл.1.2).

Таблиця 1.2 – Залежність фазового складу зміцнюючого шару TiN від основних параметрів процесу осадження покриття [75]

№	$P_{N_2} 10^{-1}$ Па	I, А	U, В	Фазовий склад
1	0	60	50	$\alpha$ -Ti
2	0	60	100...150	$\alpha$ -Ti
3	0	60	200...250	$\alpha$ -Ti
4	0,8	60	200	$\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti
5	1,5	60	190	$\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti
6	2,5	60	200	$\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti
7	5,6	60	190	$\delta$ -TiN
8	0,8	140	100	$\delta$ -TiN + $\alpha$ -Ti
9	5,6	140	100	$\delta$ -TiN
10	10,0	140	100	$\delta$ -TiN
11	3,0	75	250	$\delta$ -TiN + $\epsilon$ -Ti <sub>2</sub> N + $\alpha$ -Ti

При застосуванні постійної напруги зміщення від 0 до -500 В [106,107] або імпульсної (з частотою 30 Гц та амплітудою 2 кВ, тривалістю 25 мкс) знижується кількість макрочастинок в 3-4 рази порівняно з плаваючою напругою [108]. Підвищення напруги зміщення вище -600 В призводить до зменшення вмісту азоту з 50 до 40 ат.%, збільшення поверхневої щільності макрочасток та їх перерозподілу за розмірами. Спостерігається погіршення механічних властивостей покриття TiN [100]: зменшуються твердість і модуль Юнга (рис.1.7), з'являються тріщини, погіршується адгезія до основи та збільшується швидкість зносу.

Дослідження мікроструктури покриттів TiN, проведені авторами роботи [96], показали, що збільшення струму дуги  $I_d$  сприяє зниженню мікротвердості покриття (див.рис.1.4,б). При зменшенні  $I_d$  до 120А формується якісна структура.



Покриття TiN отримані методом іонно-плазмового осадження характеризуються стовпчастою структурою та залишковими напруженнями [100], які суттєво залежать від тиску азоту та властивостей металу зміцненого інструмента.

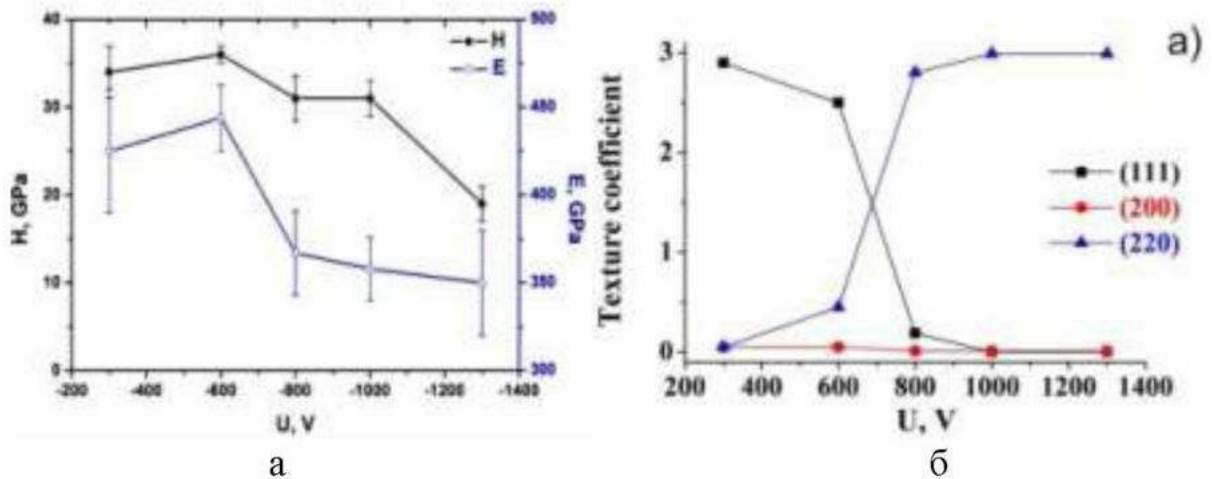


Рисунок 1.7 – Твердість (H) і модуль Юнга (E) покриттів TiN (а) та зміна текстури (б) в залежності від напруги зміщення підкладки

На загальні залишкові напруження в покриттях  $\sigma_H$  впливають дві складові [75, 109]:

- термічні -  $\sigma_T$ , які виникають через відмінності у коефіцієнтах теплового розширення покриття  $\alpha_1$  та металу зміцнюючого інструмента  $\alpha_2$ ;
- внутрішні (напруження росту)  $\sigma_p$ , що виникають в процесі формування покриття та пов'язані з дефектами кристалографічної будови.

$$\sigma_H = \sigma_T + \sigma_p = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T \cdot [E_1 / (1 - \nu_1)], \quad (1.1)$$

де  $\alpha_1$  - коефіцієнт теплового розширення покриття;  $\alpha_2$  - коефіцієнт теплового розширення металу зміцненого інструмента;  $E_1$  - модуль Юнга покриття;  $\Delta T$  - температура максимального нагріву покриття при осадженні;  $\nu_1$  - коефіцієнт Пуассона.

Коефіцієнт теплового розширення для нітридних покриттів складає  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , в той час, як для сталей  $11-17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Це сприяє формуванню на поверхні зміцненого інструмента залишкових стискаючих напружень на відміну від твердих сплавів, де даний показник є розтягуючим [75].

У покриттях з нітридною фазою при напруженні зміщення  $-300$  В переважно є орієнтація кристалітів з площиною (111), при якій утворюється міцна осьова текстура з цією віссю в напрямку нормалі до поверхні. Збільшення напружень зміщення на підкладці в процесі іонно-плазмового осадження покриттів призводить до зміни співвідношення інтенсивності дифракційної лінії та перетворення в переважній орієнтації кристалітів нітридів титану. Текстура (111) трансформується на (110), що пов'язано зі зміною енергії частинок покриття. У випадку відносно низької енергії іонів переважно формується орієнтація (111). Подальше збільшення енергії іонів створює умови, які призводять до релаксації напруги і зміни переважної орієнтації (111) на (200) або (220). Це супроводжується зміною залишкових стискаючих напружень, які в покриттях змінюються немонотонно в межах 7-10 ГПа [100]. Розмір кристалів нітридів, на думку авторів, практично не залежить від напружень зміщення.

В залежності від товщини покриття змінюється розмір зміцнюючих зерен та текстура [98]. При збільшенні його товщини [110] переважна орієнтація змінюється з площини (200), яка має найменшу поверхневу енергію, на формування іншої з найменшою енергією деформації, що відповідає [111].

В процесі нанесення покриттів TiN необхідно запобігати перегріву тонкостінних ножів та забезпечувати рівномірне прогрівання основного металу зміцнюючого інструмента. Температура осадження нітридних покриттів повинна не перевищувати  $350^{\circ}\text{C}$ . Збільшення температури призводить до перегріву деталі [72], а суттєве її зниження - до збільшення крихкості і зменшення сили адгезії з формуванням орієнтації [111]. Нагрів інструмента нижче  $200^{\circ}\text{C}$  може призвести до руйнування покриттів в процесі їх осадження, що пов'язано зі значними внутрішніми напруженнями, які перевищують межу міцності.

При осадженні твердих нітридних покриттів на відносно м'який матеріал інструмента можуть виникати тріщини та відшарування нанесеної

тонкої плівки при зовнішньому навантаженні через високі мікронапруження на границі розділу покриття - основний метал. На цей процес також впливає різниця в коефіцієнтах термічного розширення. Для покращення адгезії, підвищення зносостійкості та запобігання руйнуванню зміцнюючого покриття наноситься перехідний шар з чистого компонента [75, 112]. Тривалий вплив іонів Ti з високою енергією призводить до суттєвого нагріву металу при нанесенні такого підшару на інструмент з конструкційних сталей.

Суттєвий вплив на якість покриття та його механічні властивості, в тому числі й на корозійну пошкоджуваність, чинять дефекти структури нанесеного шару та якість вихідного стану поверхні інструмента. Наявність стовпчастої структури в покритті сприяє дифузії в нього компонентів з основного металу, а також формуванню порожнин. В результаті іонного бомбардування при осадженні покриттів TiN формуються радіаційні дефекти типу дислокаційних петель впровадження [113]. Для мінімізації появи додаткових структурних дефектів в нанесеному покритті необхідно забезпечити відсутність нерівностей, тріщин та пороутворення на поверхні, яка зазнає зміцнення. Вихідна шорсткість основного металу інструменту істотно впливає на захисні властивості зміцненого поверхневого шару. Для реалізації захисної здатності товщина покриття повинна в 2-3 рази перевищувати рівень рельєфу поверхні. В процесі нанесення покриттів іонне бомбардування може зменшити шорсткість Ra в 1,5 - 2 рази від 0,9 до 0,52 за рахунок зміни вершин нерівностей (відбувається при низьких енергіях іонного потоку) [75]. Наявність крапельної фази підвищує даний показник (при великих енергіях).

Не зважаючи на достатньо високі корозійні і зносостійкі властивості захисних шарів TiN, одним з недоліків такого покриття є низька його окислювальна стійкість. При нагріванні вище 550°C на поверхні покриття TiN починає формуватися шар з оксиду титану, який призводить до швидкого руйнування його захисної стійкості [114, 115]. Тому такі покриття

доцільно використовувати в умовах експлуатації, які не передбачають перегріву зміцненого інструмента вище за зазначену температуру.

### **1.1.3. Структурні особливості і механічні властивості покриття з нітриду цирконію**

Враховуючи недолік покриття TiN при його експлуатації та для розробки умов дозованого використання кисню для формування вторинних захисних структур на поверхні тертя, розглянули можливість використання багат шарової зміцнюючої композиції ZrN та ZrO<sub>2</sub>.

Як було відмічено раніше, нітриди, в тому числі і ZrN є твердим тугоплавким матеріалом світло-золотистого кольору. Температура плавлення нітриду цирконію дорівнює ~2980°C [116] та схожа з TiN [83], однак властивості та параметри його отримання менш вивчено, тому і обмежено застосування. Нітрид цирконію, подібно TiN, має суміш іонних, ковалентних і металевих зв'язків, що забезпечують йому незвичайне поєднання експлуатаційних властивостей, таким як висока твердість (~25 ГПа), міцність, зносостійкість, опір корозії, підвищена в'язкість руйнування а також висока теплопровідність. Завдяки цим властивостям покриття на його основі використовують в якості захисних і біоінертних шарів в промисловості для зміцнення різального інструмента та в медицині [117-122] (в тому числі на імплантатах [123- 127]), а також деталей, схильних до впливу високих температур [128].

Нітрид цирконію має ГЦК кристалічну ґратку (типу NaCl), що належить до октаедричних структур, в яких атоми перехідного металу розташовуються в октаедричному оточенні неметалевих атомів. Переважна орієнтація впливає на тип і розмір виникаючих напружень, які, в свою чергу, впливають на механічні властивості. Вздовж напрямку (111) відбувається послідовне чергування повністю заповнених тільки металевими атомами шарів, і тих, які складаються з неметалу (азоту). Таке розташування шарів має найменшу поверхневу вільну енергію системи та в разі конденсації є найбільш поширеним випадком, особливо при невисоких напруженнях, які

розвиваються в конденсаті, а також на початкових стадіях росту покриття [129].

Незважаючи на те, що кристалічна ґратка нітриду цирконію аналогічна TiN, її параметр перевищує TiN (для ZrN  $a = 4,58 \text{ \AA}$ , а для TiN  $a = 4,24 \text{ \AA}$  [130]). Згідно з фазовою діаграмою ZrN (рис. 1.8), крім газової та рідкої фази, існують розчини азоту в  $\beta$ -Zr та  $\alpha$ -Zr, а також нестехіометрична  $\sigma$ -ZrN<sub>x</sub>, де  $x \leq 1$  при N ат.% менше 50%.

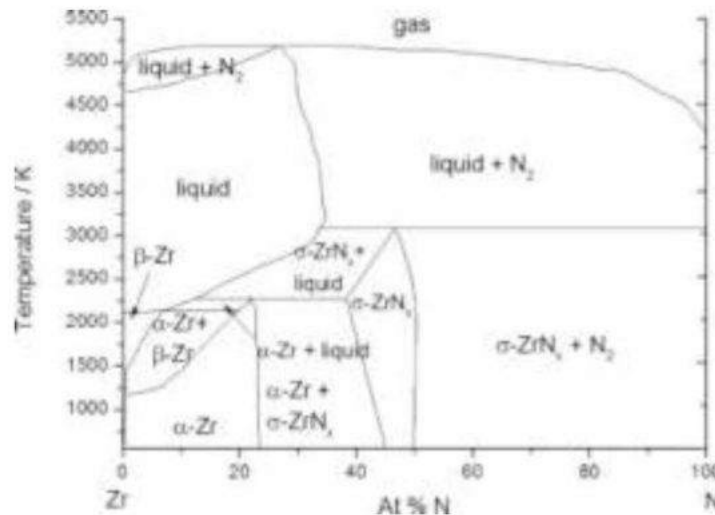


Рисунок 1.8 – Рівноважна фазова діаграма системи Zr–N [130]

На думку автора [131], азотна система цирконію складається з нітридної фази  $\sigma$ -ZrN<sub>1-x</sub>, де відношення N / Zr  $\leq 1$ . Однак, використовуючи методи магнетронного розпилення [130,132,133] або хімічного осадження з парової фази, можна отримати тонкі нітридні покриття, в яких співвідношення неметалу до металу більше 1 та вони складаються з метастабільної фази ZrN<sub>x</sub>, де  $x > 1$  (Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Нітрид Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> може мати орторомбічну або кубічну кристалічні ґратки. При перевищенні критичного рівня напружень 9 ГПа нітрид Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> зазнає фазове перетворення (з орторомбічної кристалічної структури в кубічну) і має високий рівень твердості  $\sim 36$  ГПа, що значно твердіше [134], ніж орторомбічна плівка Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> та ZrN ( $\sim 27$  ГПа). При температурі більше 1100°C нітрид Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> розкладається на ZrN и N<sub>2</sub> [135]. Твердість Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з орторомбічною кристалічною структурою є аналогічною ZrN.

Відмінності в фазовому складі нітридних покриттів призводять до зміни їх характеристик, рівня мікронапружень та кольору.

Субстехіометричний ZrN з дефіцитом азоту призводить до формування викривлених кристалітів. Крім того, додавання великої кількості кисню в структуру ZrN може викривити його кристалічну структуру, сприяти зменшенню розмірів зерен [136], формуванню дефектів і утворенню аморфної структури [137]. Застосування негативного зсуву до підкладки в процесі нанесення сприяє зменшенню кількості кисню в покритті ZrN [138].

Період ґратки для ZrN суттєво змінюється в залежності від кристалічної структури та складу нітриду. Значні варіації в параметрах ґратки для захисного шару ZrN [135, 139-141] пов'язані з методами отримання (CVD та PVD) і залежать від параметрів технології нанесення покриттів. Найбільший період ґратки ZrN характерний для фаз з мінімальним вмістом азоту. Зі збільшенням кількості азоту спостерігається зменшення періоду ґратки (рис. 1.9), що пов'язано з особливостями електронної будови фаз та ступенем дефектності металевої ґратки покриття ZrN [94]. Це призводить до збільшення рівня мікрвикривлень кристалічної структури.

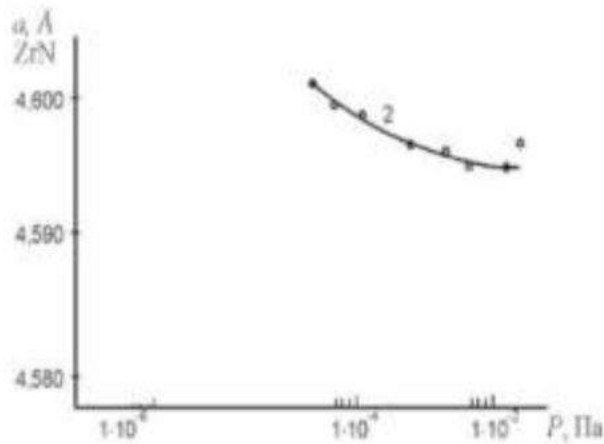


Рисунок 1.9 – Залежність параметра кристалічної ґратки ZrN від тиску азоту у вакуумній камері при нанесенні покриття

При низькому тиску 0,13–0,3 Па (умови високоенергетичного бомбардування) виникають великі стискаючі напруження (через атомне зміцнення, яке викликає дефекти всередині кристалітів, а також сприяє

виділенню надлишкових атомів на межах зерен). Підвищення тиску до 0,3-0,4 Па призводить до наростання розтягуючих напружень з можливим утворенням порожнин [142,143].

Рівень напруги зміщення при іонно-плазмовому методі теж суттєво впливає на параметр кристалічної ґратки нанесеного покриття ZrN. Зменшення її періоду з  $a = 4,593 \text{ \AA}$  (при потенціалі — 300 В) до  $a = 4,549 \text{ \AA}$  (при плаваючому потенціалі), на думку авторів [144], може бути пов'язано з рівнем виникаючих напружень в структурі покриття.

При отриманні покриття методами фізичного осадження з парової фази (PVD) формується кристалографічна текстура, яка впливає на його властивості, такі як твердість та зносостійкість [143]. Текстура нанесеного покриття визначається умовами найменшої повної енергії. Вона пов'язана з балансом енергії між поверхневою та загальною деформацією [144]. В умовах нанесення тонких плівок, при яких переважною є поверхнева енергія, покриття ZrN формуються з орієнтацією [200]. В той час як використання частинок з високою кінетичною енергією в процесі осадження, коли енергія деформації домінуюча, а поверхнева - менш значна, формуються покриття з кращою орієнтацією [111] кристалічної структури.

Кристалографічна орієнтація нанесених покриттів залежить від напруг зсуву, тиску в камері та температури осадження. Низьке значення параметрів дугового напилення: напруги зміщення ( $<100 \text{ В}$ ), тиску в камері ( $<2,4 \text{ Па}$ ) та температури ( $<350^\circ\text{C}$ ) призводять до отримання покриття ZrN з орієнтацією (200) [128, 145].

Зі збільшенням напруг зміщення підкладки орієнтація покриттів ZrN, нанесених методом реактивного магнетронного розпилення, змінюється з [200] на [111]. Подальше збільшення напруг зсуву підкладки до  $-400 \text{ В}$  призводить до фазового переходу від субстехіометричного до понадстехіометричного нітриду цирконію зі структурою  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  з високою твердістю [128,146]. На думку авторів, це пов'язано зі зменшенням енергії деформації.

Температура осадження теж впливає на формування текстури. При температурі осадження до 300°C переважною є орієнтація (111) [144, 128]. Підвищення температури осадження до 500°C сприяє зміні текстури на [200].

На механічні властивості покриттів впливає багато структурних факторів, такі як розмір зерен, стехіометрія, краша орієнтація, щільність дефектів, залишкові напруження. В той же час, структура в значній мірі залежить і від умов зростання покриття і параметрів процесу їх нанесення, методу осадження, зміщення підкладки, температури росту. Так, вакуумно-дугове іонне нанесення зміцнюючого шару призводить до формування великої щільності точкових дефектів і викривленню решітки. Зростання зерен ускладнено через безперервне бомбардування падаючими іонами, що сприяє отриманню структури з дрібними зернами в напруженому стані.

Збільшення негативного зсуву підкладки призводить до утворення значної кількості точкових дефектів, що підвищує твердість.

На рівень твердості впливає [147] отримана структура (коефіцієнт текстури (111) та наявність точкових дефектів). З підвищенням твердості знижується рухливість границь зерен у високотекстурованих покриттях. Після термообробки твердість знижується, що пов'язано зі зменшенням точкових дефектів, присутніх в нанесеному шарі ZrN.

Значення мікротвердості конденсатів ZrN, одержаних за допомогою дугового випаровування, перевищує мікротвердість масивного ZrN стехіометричного складу, які складають 26 ГПа і 15 ГПа відповідно [128].

В залежності від співвідношення азоту до цирконію (табл. 1.3) твердість покриттів змінюється в межах від 17,3 до 21,0 ГПа, модуль Юнга дорівнює 210-248 ГПа, а залишкові напруження знаходяться в діапазоні від -0,2 до -1,2 ГПа [132]. Найбільша твердість 21,0 ГПа і модуль Юнга 248 ГПа відповідають покриттю  $Zr_{60}N_{40}$ , яке має кристалічну фазу ZrN.

Збільшити значення твердості з 19,74 до 34,11 ГПа в покритті ZrN, отриманого магнетронним осадженням, можливо зміною негативної напруги зміщення від 0 до 100 В. Це призводить до збільшення стискаючих



напружень в структурі покриття з 0,50 до 4,24 ГПа та зменшенню розміру зерна з 43,4 до 11,6 нм. Подальше збільшення напруги зміщення зменшує твердість через зворотній ефект Холла – Петча (рис.1.10), тому що розмір сформованих зерен зменшується < 10 нм [148-150].

Автори роботи [151] вважають, що не тільки розмір зерен впливає на властивості покриття. Додатково має значення й разорієнтація зерен, а також структурний стан їх границь та кількість дефектів на границі.

Таблиця 1.3 – Механічні властивості та значення шорсткості поверхні плівок  $ZrN_x$

Зразок	Твердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Залишкові напруження, ГПа	Шорсткість, нм
$Zr_{60}N_{40}(0.40)$	$21.0 \pm 0.3$	$248 \pm 6$	$-0.9 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.0$
$Zr_{52}N_{48}(0.50)$	$18.9 \pm 1.0$	$228 \pm 10$	$-0.6 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.0$
$Zr_{50}N_{50}(0.65)$	$19.0 \pm 0.5$	$234 \pm 6$	$-0.2 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.1$
$Zr_{48}N_{52}(0.75)$	$18.8 \pm 0.9$	$228 \pm 5$	$-0.5 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.0$
$Zr_{45}N_{55}(0.85)$	$17.3 \pm 0.4$	$211 \pm 3$	$-0.7 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.1$
$Zr_{42}N_{58}(1.00)$	$18.3 \pm 0.9$	$210 \pm 5$	$-1.2 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.0$

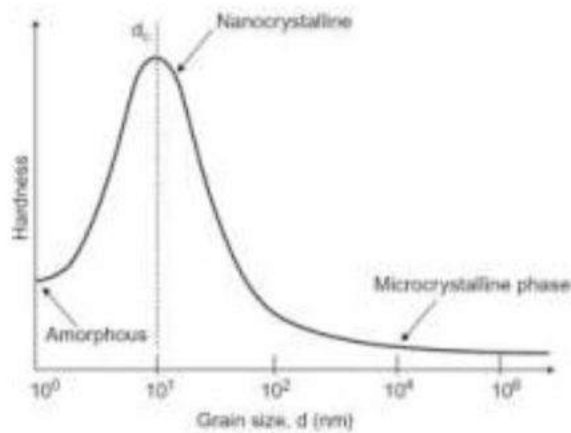


Рисунок 1.10 – Залежність нанотвердості матеріалів від розміру зерен

Залежність нанотвердості та модуля Юнга від тиску азоту в покриттях нітриду цирконію (рис. 1.11) подібна до  $TiN$ , що, на думку авторів [152], пов'язано зі змінами його фазового складу. Найвище значення мікротвердості відповідає покриттю з максимальною гетерофазністю складу [144]. Модуль Юнга для  $ZrN_{1-x}$  зростає із збільшенням відношення азоту до металу (див.рис. 1.3,б).

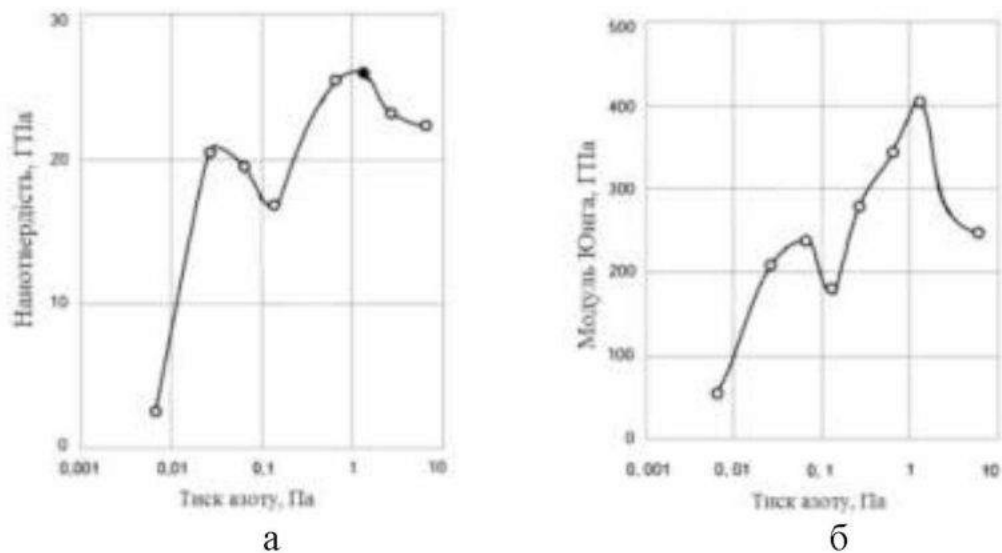


Рисунок 1.11 – Залежність нанотвердості (а) і модуля Юнга (б) від тиску азоту. Потенціал поверхні - 300 В

Нанотвердість не залежить від напруги зміщення (рис. 1.12,а) при значному тиску азоту (6,65 Па), але істотно впливає на структуру нітридного покриття, а також на фізичні властивості. Однак, суттєво змінюється рівень нанотвердості від напруги зміщення при тиску 0,665 Па (рис. 1.12,б). Виявлені відмінності автори [144] пов'язують зі зміною стану азоту, який знаходиться в зоні реакції. При тиску азоту в камері 0,665 Па потрібно підведення додаткової енергії (за рахунок подачі негативного зміщення), так як на підкладку надходить молекулярний азот та енергії іонів в плазмі недостатньо. В той час як, при значному тиску 6,65 Па, додаткова енергія не потрібна, тому що азот знаходиться в атомарному або частково іонізованому стані. Максимальна твердість покриттів, отриманих осадженням потоків плазми вакуумної дуги досягає 30 ГПа, а значення модуля Юнга - до 400 ГПа. Збільшення тиску азоту сприяє формуванню в покритті двофазного стану. Разом з кубічним нітридом цирконію виявлено рентгенівським методом нітрид зі складом  $Zr_3N_4$ . Нанесення додаткового підшару з чистого цирконію не тільки покращує адгезію покриття  $ZrN$  з основою, а й сприяє підвищенню твердості з 25,8ГПа до 32,8ГПа [154], зменшує дифузію компонентів з поверхні деталі.

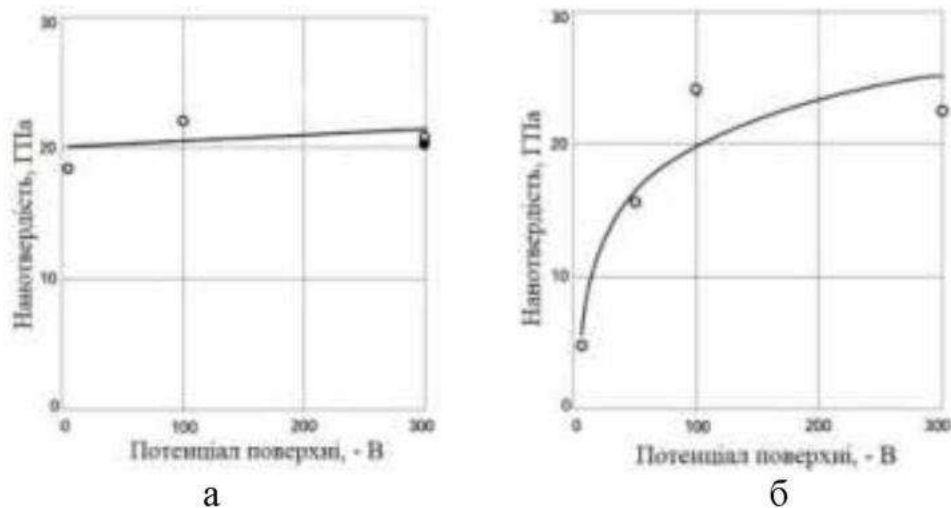


Рисунок 1.12 – Залежність нанотвердості від потенціалу підкладки при тиску азоту 6,65 Па (а) і 0,665 (б)

Рівень напруги зміщення суттєво впливає і на залишкові напруження та локальні деформації в нанесеному покритті. У випадку, коли потенціал поверхні дорівнює - 300 В, діють значні стискаючі напруження  $\sigma_{\phi} = -4,5$  ГПа [144]. При плаваючому потенціалі в покритті виникають розтягуючі напруження  $\sigma_{\phi} = 0,43$  ГПа. Рівень локальних деформацій стає майже в два рази вищим при плаваючому потенціалі  $\varepsilon \approx 4,5 \cdot 10^{-3}$  та  $\varepsilon = 2,56 \cdot 10^{-3}$  відповідно. Істотно відрізняється й текстура покриттів, нанесених при різних потенціалах поверхні. При напругах зміщення – 300 В формується сильно текстуроване покриття з переважною орієнтацією [311]. Для нітридного шару при плаваючому потенціалі має місце слаба текстура з орієнтацією зерен [200].

Методом подвійного катодно-дугового іонного осадження в діапазоні напруг зміщення від -100 В до -300 В формуються покриття з переважною орієнтацією (200) площин [153]. З підвищенням цього показника до -400 В (при вмісті 70-50% азоту + Ag) переважає орієнтація плівки ZrN (111). Зростання покриття з такою орієнтацією знижує формуючу енергію деформації [128]. При більш високих напругах зміщення (- 400 В) збільшується шорсткість поверхні, що на думку авторів [153] може бути пов'язано з повторним розпиленням острівців, збагачених цирконієм.

Змінення методу стандартного вакуумно-дугового осадження на спосіб нанесення покриття з ВЧ стимуляцією не призводить до відмінностей у фазовому складі ( $ZrN$  з кубічною решіткою типу  $NaCl$ ). Однак, отримані нітридні покриття відрізняються структурними характеристиками. При струмі дуги 110А, тиску азоту 0,3Па та напруженні зміщення 200 V на сталь 45 наносили покриття товщиною 1-2  $\mu m$ . Твердість нітриду цирконію підвищувалася з 29 до 32 ГПа при зменшенні розмірів кристалітів до 25 nm (внаслідок більш високої щільності їх формування при ВЧ стимуляції), знижувалися локальні деформації та стискаючі напруження (табл.1.4) [129].

Таблиця 1.4 – Структурні характеристики покриття нітриду цирконію

Спосіб отримання	$L$ , nm	$a_0$ , nm	$(\varepsilon)$ , %	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , GPa	$H$ , GPa
вакуумно-дуговий	60	0.4582	0.75	-1.2	-3.8	29
ВЧ	25	0.4599	0.35	-1.0	-3.25	32

Наявність в нітриді цирконію вакансій та точкових дефектів суттєво впливає на зниження теплопровідності до  $\sim 10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (рис.1.13) за рахунок розсіювання фононів та електронів [130]. Розкид в таких показниках пов'язаний з різною нестехіометрією  $ZrN_x$ , де  $x$  змінюється в діапазоні від 0,5 до 0,85. Значення теплопровідності стехіометричної фази  $ZrN$  (з високим вмістом азоту) досягає  $\sim 55 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при кімнатній температурі.

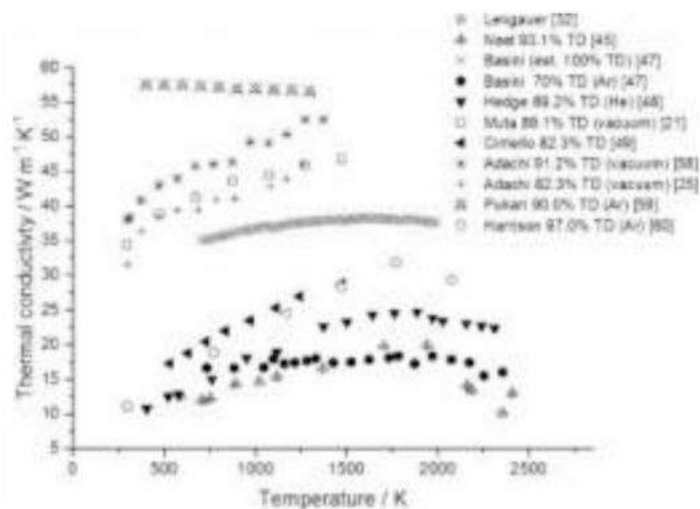


Рисунок 1.13 – Залежність теплопровідності  $ZrN$  від температури [202]

Корозійна стійкість тонких плівок ZrN залежить не тільки від складу і товщини, але також і впливу навколишнього середовища. У порівнянні з нержавіючими сталями зразки з покриттям показують підвищену корозійну стійкість до впливу 3.5% NaCl, 0.1NHCl і 11pH Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, яка суттєво збільшується з товщиною шару. Кращий захист демонструють покриття з товщиною 2мкм [155].

В захисних покриттях ZrN кисень легко адсорбується на поверхні, утворюючи приповерхневу плівку оксиду цирконію [156]. Процес утворення кисневої плівки на поверхні покриття з нітриду цирконію пов'язаний із зерномежевою та об'ємною дифузією кисню [157]. Зерномежева дифузія сприяє формуванню шару кристалічного оксиду цирконію на границях зерен та зародженню дефектів (тріщин).

Автори роботи [158] досліджували окислення кераміки ZrN при температурі 973-1373 К в статичних умовах. Розробки виявили, що механізм окислення починається з дестабілізації ZrN за рахунок утворення моноклінної фази ZrN<sub>1-x</sub> при температурі, близької до 773К. В інтервалі температур з 1173 до 1273 К одночасно спостерігали зменшення швидкості окислення, ніж при 973 і 1073 К та пов'язували це з утворенням більш щільного шару кубічного ZrO<sub>2</sub> (легованого азотом), який створював бар'єр для дифузії кисню. Підвищення температури до 1373 К призводить до окислення границь зерен ZrN та руйнування захисного шару.

Після окислення на повітрі при 600°C протягом 2 годин автори [159] виявили, що оксидні відкладення складаються із зовнішнього моноклінного ZrO<sub>2</sub> та внутрішнього тетрагонального ZrO<sub>2</sub> шарів. Виявлено, що значне підвищення стійкості до окислення покриття ZrN, нанесеного магнетронним розпиленням, досягається додаванням 1,3 ат.% ніобію.

При дослідженні поведінки окислення тонких плівок ZrN [160] виявили формування суміші моноклінного і кубічного ZrO<sub>2</sub>. Дослідники припускають, що кисень, який дифундує через такі оксиди, обмежує швидкість окислення.

Різні способи отримання та параметри технології нанесення покриття з нітриду цирконію можуть призводити до зміни кількості домішок, таких як кисень та вуглець, а також кількості вакансій, які розташовуються у вузлах ґратки азоту. Виходячи з того, що нітрид цирконію дуже сприйнятливий до домішок (в порівнянні з покриттями на основі Ti або Cr), необхідно підібрати параметри і здійснювати нанесення покриття методом фізичного осадження з парової фази (PVD) на різальний інструмент. В цьому випадку слід мінімізувати дефекти будови, які суттєво впливають на механічні властивості поверхневого шару зміцненої деталі.

#### **1.1.4. Вплив умов осадження на фазовий склад, структуру і властивості покриттів з діоксиду цирконію**

Для виявлення змін у структурі та властивостях керамічних покриттів при різних параметрах нанесення детально розглянули вплив дефектів кристалічного стану і типу ґратки, температури та методів осадження на ефективність їх використання для різних умов експлуатації. Матеріали на основі діоксиду цирконію характеризуються високими значеннями міцності, зносостійкості, в'язкості руйнування (тріщиностійкості). Наведені матеріали є термостійкими, біоінертними, стійкими до корозії, негативного впливу агресивних середовищ. Тому такі матеріали широко використовуються у машинобудуванні, хімічній промисловості, приладобудуванні і техніці [161-165], що підтверджується великою кількістю публікацій, які присвячені дослідженням в медицині (стоматології і ортопедичній хірургії) [166-170].

При взаємодії цирконію з киснем можливе утворення метастабільних оксидних фаз  $Zr_6O$ ,  $Zr_3O$ ,  $Zr_2O$ ,  $Zr_2O_3$ ,  $ZrO$  та інш. [171-173]. Найстабільнішим з'єднанням є оксид цирконію  $ZrO_2$  [174]. Оксид (діоксид) цирконію  $ZrO_2$  є тугоплавким матеріалом з температурою плавлення  $2715^\circ\text{C}$  та може існувати в декількох поліморфних модифікаціях [175]. Діаграма стану  $ZrO$  наведена на рис.1.14. При відносно низьких температурах, до  $1170^\circ\text{C}$ , найбільш стабільною фазою є моноклінна модифікація  $ZrO_2$  [176], з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0.53129 \text{ nm}$ ,  $b = 0.52125 \text{ nm}$ ,  $c = 0.51471$



nm,  $\beta = 99.218^\circ$  [177], яка зустрічається в природі як мінерал бадделеїт [178]. Крім того, існують високотемпературна тетрагональна з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0.512$  nm,  $c = 0.525$  nm і кубічна модифікації, для якої  $a = 0.509$  nm (рис. 1.15). При температурі вище  $1077^\circ\text{C}$  і відповідному тиску навколишнього середовища тетрагональна структура стає більш термодинамічно стабільною, ніж моноклінна. При значному підвищенні температур до  $2370^\circ\text{C}$  виникає поліморфне перетворення структури з тетрагональної на кубічну. При кімнатній температурі тетрагональна і кубічна модифікації  $\text{ZrO}_2$  є нестабільними. Моноклінна модифікація утворюється з тетрагональної за рахунок деформації зсуву (подібно фазовому мартенситному перетворенню). При відповідно високому тиску можуть існувати орторомбічна та тетрагональна модифікації (рис. 1.15, г,д) [179-181].

Суттєва залежність коефіцієнта лінійного розширення  $\text{ZrO}_2$  від температури, яка пов'язана з поліморфізмом, обмежує його практичне застосування [182]. Для стабілізації наноструктурованого діоксиду цирконію використовують оксиди ітрію, церію та інші [183]. В таких матеріалах можлива реалізація багатофазної структури, що містить всі три поліморфні модифікації діоксиду цирконію (кубічну, тетрагональну і моноклінну). У чистому  $\text{ZrO}_2$  при кімнатній температурі тетрагональна фаза перетворюється в моноклінну модифікацію  $\text{ZrO}_2$ .

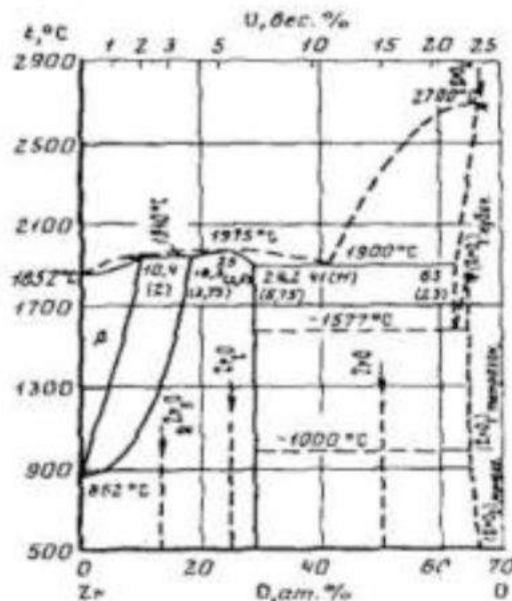
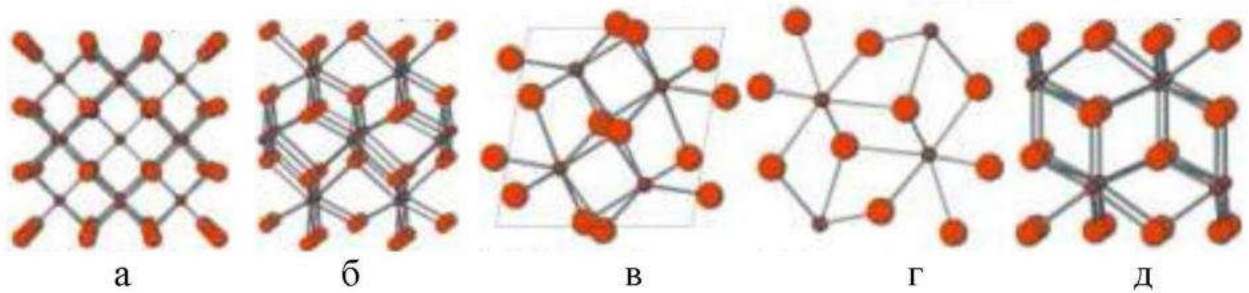


Рисунок 1.14 – Діаграма стану  $\text{ZrO}$  [175]



а - кубічна, б - тетрагональна, в - моноклінна, г – орторомбічна, д - тетрагональна високобарна модифікація

Рисунок 1.15 – Схема будови ґраток  $ZrO_2$

Високі значення фізико-механічних властивостей стабілізованої кераміки обумовлені механізмом трансформаційного зміцнення [184-187]. Перехід метастабільної тетрагональної фази в термодинамічно стійку моноклінну модифікацію сприяє гальмуванню поширення тріщин [165]. Істотним недоліком трансформаційно - зміцненої кераміки є зниження високих властивостей міцності з підвищенням температури та наближенням її до області стабільності тетрагональної модифікації. Механічні властивості залежать не тільки від складу, а й від структури (розподілу компонентів та порожнин). Чим нижче модуль пружності, тим більше схильність до пороутворення в керамічному матеріалі. Закриттю порожнин сприяє механізм масопереносу (дифузія) та пластична деформація. В роботі [188] показано, що тетрагональна модифікація  $ZrO_2$ , легована 3% оксидом ітрію та в залежності від методу отримання, має в'язкість руйнування 4,0 – 5,0  $MPa\sqrt{m}$ , міцність на згин 600-650MPa, твердість за Вікерсом 8,6-9,4 GPa та модуль Юнга 150-174GPa. Додаткове введення нікелю суттєво знижує твердість і міцність на згин та майже не впливає на модуль пружності й в'язкість руйнування.

Оскільки діоксид цирконію демонструє активну поліморфну поведінку, то кожна з його кристалічних модифікацій застосовується у різних сферах [189]. Таким чином, має значний інтерес отримання тонких плівок з діоксиду цирконію певної кристалічної модифікації для оцінки можливості визначення



ефективного досягнення характеристик покриття в залежності від отримання відповідної структури для використання в конкретних умовах експлуатації.

Тонкі покриття  $ZrO_2$  можуть бути отримані методами хімічного осадження з газової фази, вакуумно-дугового напилення, імпульсного лазерного осадження, магнетронним розпиленням, золь-гель нанесенням та ін [190-197]. Різноманіття методів отримання захисного шару пов'язано з відмінностями вихідних плівок, матеріалу виробів для зміцнення, а також різним призначенням та умовами використання, діючою нормативно-технічною документацією, що стосується умов використання.

В процесі синтезу в плазмі дугового розряду низького тиску автори роботи [176] отримали наночастинки  $ZrO_2$  тетрагональної та моноклінної модифікації і виявили вплив концентрації  $O_2$  на формування кристалічних фаз. Зі зменшенням відсотку кисню в газовій суміші з аргоном збільшується вміст моноклінної фази  $ZrO_2$ . Висока концентрація  $O_2$  сприяє формуванню тетрагональної фази. При великих швидкостях охолодження формується переважно моноклінна фаза.

Іонно-плазмовим осадженням [190] та імпульсним лазерним випаровуванням [177] можуть бути отримані аморфні тонкі плівки  $ZrO_2$ , які під впливом електронного променя (в колоні просвічуючого електронного мікроскопа) кристалізуються в кубічну ГЦК ґратку з постійною  $a_0 = 0.5098 \text{ nm}$  та  $a_0 = 0.5094 \text{ nm}$  відповідно. Перехід з аморфного стану в кристалічний відбувається без зміни складу (характерно для стехіометричних хімічних сполук). Параметри процесу кристалізації  $ZrO_2$  при даних методах істотно відрізняються. Залежно від способів отримання тонких плівок на порядок змінюється щільність центрів кристалізації і становить  $\beta \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  (іонно-плазмові осадження), а також  $\beta \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$  (лазерне випаровування). Значні відмінності відбуваються і в розмірах кристалів  $ZrO_2$ :  $D_0 \sim 0.06 \text{ }\mu\text{m}$  та  $D_0 \sim 0.48 \text{ }\mu\text{m}$  відповідно. На даний параметр істотно впливає час кристалізації для плівок, отриманих лазерним випаровуванням, і практично не змінюється при іонно-плазмовому осадженні.

Газоплазмовим методом напилення [198] можливо отримання покриття  $ZrO_2$  зі стовпчастою структурою та розміром субзерен  $\sim 100 - 200$  нм (в поперечному перерізі), пористістю 9,5%, щільністю  $7,1 \text{ г / см}^3$  і твердістю  $HV = 930 \text{ кгс/мм}^2$ . При збільшенні струму дуги ( $> 190 \text{ A}$ ) і напруги ( $> 220 \text{ V}$ ) твердість і щільність покриття знижуються. Сформоване керамічне покриття  $ZrO_2$  складається з суміші фаз, які мають тетрагональну і кубічну ґратки.

Змінюючи напругу зсуву на підкладці (від 0 до  $-100 \text{ V}$ ), при постійному струмі, методом радіочастотного магнетронного розпилення на нержавіючій сталі 316L, можуть бути отримані кристалічні захисні шари оксиду цирконію з моноклінною або тетрагональною фазами [199]. В плівках (без напруги зсуву -  $0 \text{ V}$ ) переважає моноклінна фаза. Однак при використанні напруги зсуву формується покриття з тетрагональною модифікацією. Оптимальні антикорозійні властивості і твердість характерні для  $ZrO_2$ , нанесеного при напругах зсуву  $-100 \text{ V}$ .

Для деталей, які працюють в умовах підвищених температур, доцільно їх зміцнювати термоциклічно стійкими покриттями. Авторами [200] порівняльно досліджено метод напилення за допомогою імпульсного магнетрона постійного струму, а також з додатковим іонним бомбардуванням в процесі осадження покриття з діоксиду цирконію і різною концентрацією оксиду ітрію. В першому випадку покриття складається з моноклінної модифікації та мало незначну стійкість. Додаткове іонне бомбардування, стабілізованого 6 ат.% ітрію покриття  $Zr_{1-x}Y_xO_2$ , сприяло формуванню до 40% тетрагональної фази та збільшенню в 5,4 рази термоциклічної стійкості.

Іншим способом підвищення термоциклічної стійкості покриттів є використання додаткової високоенергетичної обробки. При отриманні теплозахисних оксидних покриттів системи  $ZrO_2 - Y_2O_3$  методом плазмового напилення [201] утворюється 6,6% моноклінної модифікації, все інше складає тетрагональний діоксид цирконію з включеннями оксиду  $Zr_3Y_4O_{12}$ . Проведення додаткової обробки лазером, з довжиною хвилі  $\lambda = 9,25 \text{ мкм}$  та

щільністю енергії імпульсу  $1000 \text{ кДж/м}^2$ , сприяє утворенню в покритті подрібненої структури, зникненню моноклінної модифікації  $\text{ZrO}_2$  та формуванню 100% - тетрагональної. Отримання такої структури забезпечує підвищення стійкості покриття. Однак, такі покриття діоксиду цирконію мають недостатню адгезію до підкладки.

Теплопровідність покриттів на основі діоксиду цирконію сильно залежить від мікроструктури (наявності порожнин і товщини шару), сформованої в результаті обраного методу нанесення покриття. У методі одержання покриття за допомогою PVD, в більшості випадків, формується стовпчаста (діаметром від  $2\text{-}3 \text{ мкм}$  до  $10\text{-}20 \text{ мкм}$ ) структура. [202]. Покриття, одержані на основі частково стабілізованого оксидом ітрію - діоксиду цирконію, виготовлені методом електронно-променевого осадження з парової фази (EB-PVD), демонструють високу стійкість до деформації завдяки своїй унікальній морфології, яка складається зі слабо пов'язаних, переважно орієнтованих стовпців і закритих порожнин. Така структура сприяє зниженню теплопровідності. Зі збільшенням товщини покриття теплопровідність зменшується [203]. Кераміка, отримана плазмовим напиленням [204], забезпечує найнижчу теплопровідність ( $0,8\text{-}1,1 \text{ Вт / мК}$ ).

В той час, як велика кількість дослідних робіт присвячена тепловим [202-204], діелектричним та оптичним властивостям  $\text{ZnO}$  [205-209], механічні характеристики, які суттєво залежать від структури, недостатньо вивчені. На думку автора [168], оксид цирконію добре витримує циклічні навантаження. Але вплив вологи протягом тривалого періоду часу може негативно позначитися на властивостях та призвести до старіння діоксиду цирконію. У зарубіжних і вітчизняних джерелах інформації практично не розглядалися процеси, що протікають в керамічному покритті в умовах тертя і зношування, не встановлений зв'язок між стабільністю структури в процесі експлуатації та її фізико-механічними властивостями. Тому, для успішного застосування в переробній промисловості матеріалів на основі діоксиду цирконію необхідно розробити технологічні параметри (умови отримання

якісних покриттів) та встановити взаємозв'язок між структурою, її змінами та експлуатаційними властивостями.

### **1.1.5. Властивості поверхні при формуванні багат шарових покриттів**

Поліпшити властивості захисних нітрідних шарів можливо за рахунок зміни структури матеріалу і ступеня його внутрішньої дефектної будови. Отримання наноструктурних покриттів та зменшення розміру зерен (згідно закону Холла-Петча) та частки шарів суттєво забезпечать підвищення твердості і покращить трибологічні показники робочої поверхні. Завдяки збільшеній площі міжфазних границь наноструктурні покриття характеризуються підвищеною зносостійкістю в умовах циклічного навантаження.

При введенні різних елементів до складу однокомпонентних покриттів відбувається викривлення кристалічної решітки та зміцнення основної фази. Багатокомпонентні наноконпозиційні зміцнюючі покриття являють собою нерівноважну складну систему, де виникають нелінійні процеси з формуванням дисипативних структур та фазовими переходами [210-211]. Нерівноважні умови отримання покриттів сприяють утворенню наноструктури з унікальними властивостями [212-213]. Створити композиційні покриття, які мали б одночасно універсальне призначення, неможливо, тому, в більшості випадків, досліджуються процеси для вирішення певних задач прикладного характеру [214-216]. Для відповідних умов їх забезпечення розробляються композиційні покриття вузького призначення, що будуть максимально ефективними та забезпечать необхідні властивості. В якості легуючих компонентів при нанесенні покриттів із Ti та Zr використовуються вуглець, молібден, алюміній, хром, кремній для формування на поверхні виробів захисних шарів TiCN [217], TiMoN [218], ZrCN [103], TiBCN [219], TiAlN [220, 221], AlSiTiN [222], CrTiAlN та CrTiAlMoN [223], TiAlCrN, TiAlCrCN [224] і TiAlCrYN [225], Zr(Ti)SiN [129] та інш. Досліджується зв'язок між структурою та властивостями покриттів в залежності від їх хімічного складу, а також параметрів технологічного

процесу отримання. Однак в покриттях, які мають хімічний склад з декількох компонентів, досить проблематично отримати їх рівномірний розподіл по перетину нанесеного шару та забезпечити стабільність механічних властивостей зміцненої поверхні при експлуатації [75]. Так, наприклад, конденсований матеріал Zr (Ti) -Si-N містить кристаліти двох фаз ZrN і TiN, що сприяє формуванню сильної неоднорідності. В покритті спостерігається чергування ділянок з різною твердістю від 29-30 ГПа (менш твердих кристалів ZrN) до 45-47 ГПа (кристалітів TiN) [129].

Інший спосіб, що забезпечує зміцнення та покращення властивостей покриттів, пов'язаний із формуванням багатошарових наноструктурних композицій. Така архітектура покриттів з шарами нанорозмірної товщини дозволяє стабілізувати (фіксувати) певну текстуру кожного з них і створювати матеріали нового типу. Наноструктуровані багатошарові покриття можна класифікувати згідно з трьома групами: стандартні зносостійкі матеріали з однаковими хімічними зв'язками і структурою; багатошарові з матеріалів, що мають сильну відмінність хімічних зв'язків і структури та таких, які мають шари з внутрішніми граничними проміжними підшарами нанометрової товщини [210]. В більшості випадків багатошарові композиції створюються повторним нанесенням тонких шарів з двох різних матеріалів змінної твердості на поверхню деталі. Їх чергування ефективно зменшує схильність до розвитку тріщин. За рахунок збільшення границь розділу створюються перешкоди для руху дислокацій. Крім того, на міжзеренних та міжшарових поверхнях розділу відбувається дисипація енергії крихкого руйнування, що дозволяє зберегти значну в'язкість [40]. Товщина кожного послідовного шару в парі має важливий вплив на властивості багатошарової композиції. Комбінування двох матеріалів з різними структурами та властивостями в багатошаровому покритті забезпечать йому відповідні переваги кожного шару. В сукупності характеристики такої системи перевершать вплив будь-якого компонента, внесений окремо [226]. Таким чином, зміцнюючі багатошарові

наноструктурні покриття характеризуються високою твердістю, зносостійкістю в поєднанні зі значною в'язкістю (за рахунок процесів дисипації [227]).

Однак, отримані властивості багатошарових покриттів визначаються багатьма факторами і, в першу чергу, параметрами процесу їх нанесення (метод осадження, зміщення підкладки, температура росту), що впливають на отримання необхідної структури (розміру зерен, типу кристалічної ґратки фаз, орієнтації текстури, щільності дефектів, стехіометрії) та залишкових напружень. Крім того, для багатошарових покриттів важлива товщина кожного шару, їх кількість та співвідношення.

Іонно-плазмові наноструктурні покриття мають, в більшості випадків, стовпчасту структуру. При збільшенні товщини покриттів зростають напруження, які знижують адгезійну міцність і можуть сприяти відкриттю порожнин. Нанесення багатошарових покриттів з чергуванням м'якого та твердого шарів буде забезпечувати релаксацію напружень та перешкоджати формуванню створення локальних деформацій.

Останнім часом багатошарові нітридні покриття, нанесені методом фізичного осадження з парової фази, широко застосовуються для різальних інструментів. Достатньо вивчено властивості композицій покриттів, які містять TiN та ZrN, таких як, TiN/CrN [228, 229, 230], TiN/Ti [231], TiN/TaN, та CrAlN/ZrN [223], ZrN/CrN [232,233], TiN/NbN [234], TiN/TiC [235], TiN/ZrN [236,237], TiAlN/CrN і TiAlYN/VN [238], ZrN/SiN<sub>x</sub> [239] та інші [240 – 243].

В залежності від умов експлуатації деталей, які зміцнюються захисними покриттями, використовується відповідна композиція, що забезпечує необхідний рівень властивостей, згідно з певними вимогами виробництва. Проаналізувавши понад 150 різних досліджень багатошарових покриттів композиції TiN та ZrN, автори [237] виявили, що найкращі значення залишкових напружень відповідають покриттю TiN/ZrN  $\sigma = -0,13$  ГПа; зведений модуль Юнга, який дорівнює  $E^*=600$  ГПа, виявлено у

TiN/TiB<sub>2</sub>. Найнижче середнє арифметичне значення шорсткості відповідає покриттю TiN/AlN  $R_a=0.2$  nm .

Підвищенню зносостійкості робочих поверхонь сприяє нанесення захисної багатошарової композиції CrN/ZrN [241]. Коефіцієнт тертя та швидкість зносу збільшуються при зменшенні товщини кожного шару для нанорозмірних багатошарових покриттів CrN / ZrN з товщиною двох шарів в діапазоні від 11,7 до 66,7 нм. Однак у порівнянні з одношаровим покриттям - багатошарові показали високу зносостійкість. Зменшення товщини періоду шарів до 273 нм та 25 нм в багатошаровому вакуумно-дуговому покритті призводить до збільшення мікротвердості до 32 і 39 ГПа відповідно, однак коефіцієнт тертя практично не змінюється і становить близько 0,15 [344].

Для зменшення загального модуля пружності багатошарового захисного покриття Ti-Zr і збереження високої твердості даної композиції, додаються два проміжних тонких шарів міді [242].

На зменшення рівня залишкових напружень та підвищення захисних властивостей зміцненої поверхневі позитивно впливає чергування нітридного шару TiN з чистим Ti та з додатковим нанесенням Ti<sub>2</sub>N. Це пов'язано зі зменшенням товщини кожного шару та анізотропією коефіцієнта лінійного розширення на межі шарів α-Ti та Ti<sub>2</sub>N, які мають різні кристалічні решітки (гексагональну та тетрагональну відповідно).

Однак суттєвим недоліком багатошарових наноструктурних покриттів, таких як TiN/CrN [85] та ін. є взаємна розчинність фаз нанесених шарів. При нагріванні в такій багатошаровій двофазній композиції виникає інтенсивне дифузійне перемішування компонентів та формується кубічний твердий розчин (Ti, Cr)N [245]. Це сприяє зменшенню твердості і погіршенню властивостей покриттів.

Корозійна поведінка багатошарових покриттів залежить, головним чином, від властивостей зовнішнього шару композиції [246]. Для підвищення корозійної стійкості деталей із нержавіючої сталі автори [247] використовували метод багатодугового іонного осадження для нанесення

покриттів з багат шаровою композицією ZrN/ZrO<sub>2</sub>. Тому в якості поверхневого шару був обраний діоксид цирконію. За допомогою рентгенівських досліджень встановлено, що оксидний шар складається з ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>x</sub> та до 2% чистого Zr (віднесені авторами до крапель металу). Зв'язок ZrN відповідає ненасиченому ковалентному з'єднанню ZrN<sub>x</sub> (x≈0,68) і кисень може легко замінити азот, тому ці компоненти всередині границі розділу ZrN і ZrO<sub>2</sub> розподіляються ступінчасто, що підсилює міжфазне з'єднання підшарів. Процеси адгезії і дифузії на межі між шарами ZrN і ZrO<sub>2</sub> сприяють формуванню більш щільної мікроструктури. При заданих параметрах іонно-плазмового методу шар ZrO<sub>2</sub> є сумішшю моноклінної структури (a= 5,17 Å, b = 5,26 Å, c = 5,30 Å) з незначною кількістю кубічної фази (a = 5,07Å), а також характеризується наявністю залишкових стискаючих напружень в поверхневому шарі ZrO<sub>2</sub>. Шар ZrN має кристалічну структуру ГЦК з постійною ґратки 4,574Å. Після випробувань на корозійну стійкість у розчинах хлоридів на поверхні багат шарових покриттів практично не спостерігалось мікроскопічних пошкоджень. Це пов'язано з комплексним ефектом, який включав підвищення ударної в'язкості за рахунок багат шарової конструкції та підшару ZrN, зниження напружень у покритті і високу корозійну стійкість завдяки підшару ZrO<sub>2</sub>.

Однак, в сучасній літературі не досліджена можливість використання багат шарового наноструктурного покритті ZrN/ZrO при зміцненні деталей, які працюють в спряжені з підвищеним зношенням та пошкоджуваністю робочої поверхні.

Для підвищення працездатності та довговічності зміцненого інструмента необхідно забезпечити оптимальне співвідношення товщини шарів або їх частки у багат шаровій композиції з забезпеченням високої твердості, міцності зчеплення з підкладкою, корозійної та зносостійкості, а також запобігання формуванню і розповсюдженню тріщин.

Незважаючи на велику кількість публікацій з використання технологій іонно-плазмового нанесення тонких плівок [248-252], які дозволяють



отримати поверхневі шари з певними властивостями, залишається актуальною розробка технологічного режиму осадження в кожному певному випадку для отримання зміцнюючих і захисних покриттів [253], а також пошук кореляційного зв'язку між структурою (ступенем її неоднорідності, дефектністю будови) та експлуатаційною стійкістю зміцнених деталей.

При збільшенні товщини захисного шару на різальному інструменті більше 10 мкм відбувається руйнування осадженого покриття. Модифікація поверхні за рахунок отримання азотованого шару, який є перехідною зоною від м'якої сталі до надтвердого (до 50 ГПа) нанесеного покриття, дозволяє осаджувати вакуумно-дугові багат шарові композиції (наприклад, TiN/MoN) з товщиною до 20 мкм без пошкоджень. Проте, навіть такої товщини покриття може бути недостатньо при суттєвому зношенні робочої поверхні. В таких випадках доцільно застосовувати наплавлення з використанням нанотехнологій для надання необхідних властивостей компенсуючому при зношенні шару.

## **1.2. Технології відновлення поверхонь зношених в експлуатації деталей**

Для продовження терміну служби деталей в машинобудуванні широко використовують відновлення їх зношеного шару наплавленням. Ефективність такого технологічного процесу визначається низкою чинників. До них відносяться: формування якісного перехідного шару, відсутність дефектів, досягнення однорідної структури в покритті із забезпеченням необхідних споживчих властивостей, мінімізація витрат при використанні технологічного процесу.

При наплавленні використовують різні матеріали електродів, що відрізняються хімічним складом та забезпечують підвищення необхідних властивостей деталі, зокрема, зносостійкості в процесі тертя при різних видах зношування. Зміцнюючі покриття дозволяють істотно підвищити надійність і довговічність обладнання, яке використовується, відновити робочий поверхневий шар і продовжити термін експлуатації деталей, які дорого

кошують.

Існує досить значна кількість методів, які дозволяють відновлювати номінальний розмір зношених деталей [254]. Для підвищення зносостійкості виробів можливе застосування найбільш поширених в промисловості способів наплавлення, і це такі: ручний дуговий, автоматичний під шаром флюсу, в середовищі захисних газів, вібродуговий, електрошлаковий, газовий, плазмовий та інші. Водночас, наплавлення покриттів традиційними сплавами мають різні недоліки, які не забезпечують необхідну якість та показники зносостійкості і міцності відновленої деталі. Тому необхідно застосовувати спеціальні технології наплавлення в залежності від умов експлуатації виробів.

### **1.2.1. Вплив легуючих домішок на структуру та властивості наплавлених покриттів**

Одним із способів підвищення властивостей наплавлених покриттів, що компенсують знос, є використання різних домішок. Властивості таких шарів залежать від наявності в сплаві карбідної фази та інших тугоплавких сполук (їх кількості, кристалографічної будови, форми і розташування). Зносостійкість нанесеного покриття значно підвищується, якщо структура більш дисперсна та в ній рівномірно розподілені тугоплавкі сполуки [255-256]. Велика кількість границь розділу в структурі перешкоджає активному руху дислокацій, утворенню тріщин та впровадженню частинок абразиву. Це сприяє зниженню інтенсивності зношування при терті.

Введення в розплав нанодисперсних металевих та неметалевих порошків сприяє модифікуванню структури, зменшенню розміру зерен, зниженню коефіцієнта тертя та підвищенню міцності [257].

При відновленні сталевих та чавунних виробів, шляхом наплавлення на зношену поверхню, здійснюють електролітичне борирування нанесеного шару для підвищення твердості, жаро- та корозійної стійкості [258].

Отримати при відновленні захисних покриттів на поверхні виробів можливо шляхом нанесення шлікерного покриття та наступним його

проплавленням із використанням суміші дрібнодисперсних порошоків вуглецю та нітриду кремнію [259] або за рахунок формування зносостійких покриттів з легуючих елементів, розташованих острівцями певної щільності [260].

Введення при наплавленні електродом Т-590 нанопорошку карбонітрида титану у кількості 2,0% істотно підвищує експлуатаційні властивості відновленого шару. Стійкість до абразивного зносу покриття, модифікованого карбонітридом титану, вища на 57% в порівнянні зі стандартним наплавленням тільки електродом Т-590 [261].

Підвищити ударну в'язкість наплавленого електродом УОНИ – 13/45 металу можливо за рахунок введення 3% нікелю та нанодисперсного карбиду вольфраму [262, 263].

В якості домішок використовують і природні продукти (бентонітову глину [264], шунгіт [265]) та вторинну сировину, а також, зольні відходи [266] і детонаційну шихту від утилізації певного набору номенклатури боєприпасів [267, 268], в тому числі з включеннями наноалмазів, одержаних при детонації вибухових речовин. В роботі [269] при відновленні поверхні зношених деталей різного призначення в машинобудуванні використовували модифікування рідкої ванни вуглецевовмістними нерозчинними домішками (нано- та дисперсними алмазами, шунгітом). Проведені дослідження були спрямовані на встановлення впливу модифікуючої домішки при формуванні різних споживчих властивостей виробів зі сталей і підвищення їх якості при відновлювальних наплавленнях. Авторами встановлено частку оптимального модифікування такою домішкою, спосіб її введення, тип і розмір використання фракції, доцільність модифікування для різних матеріалів, а також ступінь ефективності технологічного процесу для підвищення споживчих властивостей виробів.

В теперішній час увагу дослідників зосереджено на детальному вивченні характеристик і властивостей наноалмазів, а також на пошук технологій їх найбільш ефективного застосування. Унікальні поверхневі властивості таких

домішок визначають відповідні галузі застосування нанопорошків алмазу: в електрохімічних та хімічних покриттях, для виготовлення паст, у вигляді домішок в керамічні вироби.

Запропонований науковцями підхід [270] здійснено на основі порівняльного аналізу впливу модифікування спеціальними нано- і дисперсними алмазами, а також природним компонентом - шунгітом. При цьому використовували нано- та дисперсні алмази детонаційного виробництва фірми «Сінта». Максимальний ефект досягається модифікуванням та рівномірним введенням домішок при відновленні наплавленням з використанням наноалмазів [271]. Застосування дисперсних алмазів забезпечує дещо менший ефект, що проявляється у формуванні структури з більшим розміром зерен. Разом з тим, дисперсна домішка також знижує протяжність зони термічного впливу. Використання домішок алмазів до осередку тертя також є ефективним [272]. Введення в осередок тертя шихти з дисперсними алмазами забезпечує підвищення довговічності деталей в сполученні за рахунок формування на робочих поверхнях при експлуатації вторинних захисних структур - окисних плівок, завдяки кисню, який покриває алмазні включення в результаті детонаційного методу їх отримання.

Більш тривалий ефект при введенні такої домішки в осередок тертя досягається за рахунок формування подряпин на поверхні, достатніх для «зберігання» мастила і деякої кількості алмазів, які при подальшій експлуатації руйнуються, а потім забезпечують подальший ефект появи нових плівок (періодичне їх відновлення [273]).

Використання шунгіта в якості модифікуючої домішки дає значно менший ефект, ніж дисперсні алмази. Це пов'язано з тим, що шунгіт погано подрібнюється і не забезпечує однорідного формування структури і величини зерна при наплавленні [274], а також значною мірою виділяється по межах зерен. На думку авторів, така домішка містить слюду, вплив якої може бути оцінено тільки при спеціальних комплексних дослідженнях.

У випадках, коли використовують модифікування наплавленого шару тільки алмазною фракцією, не завжди забезпечуються необхідні експлуатаційні властивості у відновленій деталі. В цьому випадку доцільно використовувати додаткове введення легуючих компонентів. Більш дешевшим модифікатором, який в своєму складі має алмазні включення з фракцією не більше ніж дисперсна, є детонаційна шихта від утилізації певного набору номенклатури боєприпасів, не придатних до використання за призначенням через перевищення терміну їх зберігання. Така вторинна шихта після утилізації може бути поділена на три фракції: дрібну магнітну і немагнітну, велику. Дрібна немагнітна фракція містить нано- та дисперсні алмази, в також інші легуючі компоненти. Магнітна фракція включає алмази, які входять до складу конгломерату (з'єднань з оксидами міді, а також заліза і вони є магнітними -  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ). Така шихта може змінити структуроутворення при відновленні зношених виробів.

Модифікування немагнітною фракцією вторинної сировини при відновленні деталей електродуговим наплавленням ефективно подрібнює зерно [275]. При відновленні виробів з дисперснозміцнених та засмічених неметалевими включеннями сталей оптимальним є технологічний процес нанесення покриття шляхом використання додаткового модифікування рідкої ванни вторинною магнітною складовою шихти, отриманої від утилізації певного набору боєприпасів з включеннями алмазної фракції [276]. Попереднє нанесення домішки (5-7% від частки електроду) у вигляді шлікерного покриття з подальшим його оплавленням електродом забезпечує формування однорідної структури і близьких за розміром зерен в нанесеному шарі, підвищує зносостійкість деталі на 25% і спорідненої - до 37% [277].

Додавання легуючих компонентів для модифікування у вигляді бентонітової глини (природного продукту) та немагнітної складової детонаційної шихти з алмазною фракцією (вторинної сировини) при відновленні робочого інструмента сільськогосподарських машин дозволяє підвищувати їх стійкість, зменшує схильність до пошкоджуваності завдяки

мінімальному проплавленню тонкої частини деталі, зниженню перетину перехідного шару і рівня напружень [278]. Обмазка електрода запропонованими модифікуючими домішками шихти сприяє підвищенню твердості та зносостійкості в 1,3-2 рази в порівнянні з діючою технологією відновлення (тільки електродом) і в 2-3 рази по відношенню до вихідного матеріалу робочого інструмента.

В кожному випадку, в залежності від хімічного складу деталі для зміцнення, умов експлуатації, необхідно використовувати індивідуальний підхід, який забезпечить певні споживчі властивості при відновленні конкретних деталей [279-286]. Проведений аналіз літературних джерел дозволяє припустити, що використання додаткового модифікування при відновленні зношеного поверхневого робочого шару інструмента із високовуглецевої сталі, теж може бути ефективним. Для підтвердження цього існує необхідність вивчити структурні зміни при експлуатації пакувального інструмента, оцінити ступінь його пошкоджуваності, щоб визначитися з методом нанесення покриття на зони, які найбільш схильні до деградації.

### **1.3. Мета та завдання досліджень**

На основі виконаних попередніх досліджень автора та аналізу літературних і патентних джерел інформації сформульовано мету та завдання досліджень.

**Метою** дисертаційної роботи є експериментальне, теоретичне та технологічне обґрунтування параметрів комплексної технології зміцнення і відновлення двох типів різальних інструментів, що працюють в умовах циклічних навантажень, зносу й корозійного впливу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні теоретичні, експериментальні і технологічні **завдання**:

- на основі детального аналізу літературних джерел та експериментального досвіду наукової школи університету в умовах підприємства виконати розробки, спрямовані на підвищення властивостей та ефективних

- параметрів технологічного процесу зміцнення тонкостінного різального інструмента наноструктурними покриттями;
- дослідити вплив значної за розміром крапельної фази на структуру нітридних покриттів, осаджених іонно – плазмовим методом та запропонувати шляхи зниження їх частки при нанесенні зміцнюючих шарів на поверхню інструмента;
  - теоретично та експериментально дослідити дефекти будови та неоднорідність формованої структури покриттів, а також оцінити їх вплив на зносостійкість зміцненого поверхневого шару тонкостінного різального інструмента;
  - обґрунтувати параметри іонно - плазмового способу осадження багат шарових наноструктурних покриттів на основі цирконію для зміцнення пакувального інструмента, що працює у спряженні, та провести комплексне дослідження їх фізико-механічних, структурно-фазових і споживчих характеристик;
  - теоретично оцінити якісні та кількісні закономірності формування фаз, що виникають на поверхні тертя зміцненого багат шаровим покриттям пакувального інструмента;
  - розробити параметри комплексного технологічного процесу відновлення пакувального інструмента з високовуглецевої легованої сталі наплавленням компенсуючого знос покриття і наступним його зміцненням та визначити основні особливості формування структури робочого шару;
  - теоретично та експериментально розробити комплексний підхід для оцінювання анізотропії структури і властивостей досліджуваного інструмента на різних етапах його життєвого циклу та обґрунтувати можливість використання для цього неруйнівного контролю якості;
  - провести експериментальні випробування та промислове впровадження зміцнених і відновлених різальних інструментів й оцінити ефективність запропонованих технологій.

## ВИСНОВКИ

Передчасний вихід з експлуатації різального інструменту, що використовується в харчовій промисловості, відбувається через механізм, що включає знос, корозію і втомне руйнування. Таке руйнування деталей обладнання переробної промисловості та їх недостатня стабільність при експлуатації обумовлюють необхідність в створенні на поверхні інструменту захисних шарів. Найбільш перспективним сучасним напрямом при зміцненні та відновленні поверхонь тонкостінних деталей та з високолегованих сталей є розробка і застосування нанотехнологій, а при необхідності компенсації зношеного шару – попереднім наплавленням з модифікуванням.

1. На підставі проведеного детального аналізу літературних джерел та раніше одержаного експериментального досвіду зроблено висновок, що одним з найбільш перспективних методів отримання зміцнюючих, захисних покриттів є спосіб фізичного осадження з парової фази PVD, який дозволяє наносити покриття на тонкостінний різальний інструмент, не викликаючи його перегріву. Така технологія відноситься до екологічно чистих і ресурсозберігаючих. В залежності від параметрів зміцнення утворюються нанопокриття з різними кристалічними ґратками, фазами та властивостями.

2. Нітриди, карбіди та оксиди перехідних металів IV групи найбільш підходять в якості зміцнюючих покриттів, тому що мають високу твердість, міцність та зносостійкість. Дешевим та ефективним є покриття TiN. Використання такого покриття для зміцнення тонкостінних виробів потребує одержання додаткової інформації, яка пов'язана з вибором технології та параметрами його одержання, матеріалом основної деталі. Для покриття TiN, в залежності від співвідношення кількості азоту, можливо формування різних стехіометричних та нестехіометричних фаз, найпоширенішою з яких є TiN, що має кристалічну ґратку ГЦК, а також тетрагональну  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N та деякі інші - орторомбічну Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, кубічну TiN<sub>2</sub>, моноклінну Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> і Ti<sub>6</sub>N<sub>5</sub>.



3. В харчовій промисловості також можливо використання цирконієвих покриттів. Азотна система цирконію може складатися з  $\sigma$ - $ZrN_x$ , де  $x \leq 1$  або  $Zr_3N_4$  ( $x > 1$ ) з орторомбічною й кубічною ґратками. При взаємодії цирконію з киснем утворюються метастабільні оксидні фази  $Zr_6O$ ,  $Zr_3O$ ,  $Zr_2O$ ,  $Zr_2O_3$ ,  $ZrO$ , серед яких найстабільніша  $ZrO_2$ , що демонструє активну поліморфну поведінку та має моноклінну, тетрагональну і кубічну модифікації. Склад типу фаз покриттів в значній мірі залежить від параметрів процесу їх нанесення, включаючи метод осадження, напруги зміщення на підкладці, тиску азоту в камері, струму дуги, температури росту. На фізико - механічні властивості покриттів впливають розмір зерен, залишкові напруження, стехіометрія зміцнюючих фаз, орієнтація кристалів, щільність дефектів, наявність підвищеного розміру крапельної фракції, неоднорідність розподілу хімічних елементів та фазових складових, а також товщина захисного шару.

4. Поліпшити властивості захисних нітридних шарів можливо за рахунок створення композиційних або багат шарових наноструктурних покриттів. Нанесення багат шарових покриттів з чергуванням більш м'якого та твердого шарів сприяє релаксації напружень, підвищує зносостійкість та перешкоджає формуванню недоліків, пов'язаних зі стовпчастою структурою іонно-плазмових наноструктурних покриттів. Відмінності структури покриттів, яка формується, та якість вихідного стану поверхневого шару деталі істотно впливають на властивості та термін експлуатації інструмента. Для мінімізації появи додаткових структурних дефектів необхідно забезпечити відсутність нерівностей, тріщин та пороутворення на поверхні, яку зміцнюють. Вихідна шорсткість основного металу інструмента істотно впливає на властивості зміцненого поверхневого шару. Для реалізації захисної здатності використовують товщину такого покриття, яка в 2-3 рази перевищує рівень рельєфу поверхні.

5. Аналізом виявлено неоднорідний вплив різних технологій на формування структуроутворення зміцнюючих покриттів, тому важливим є

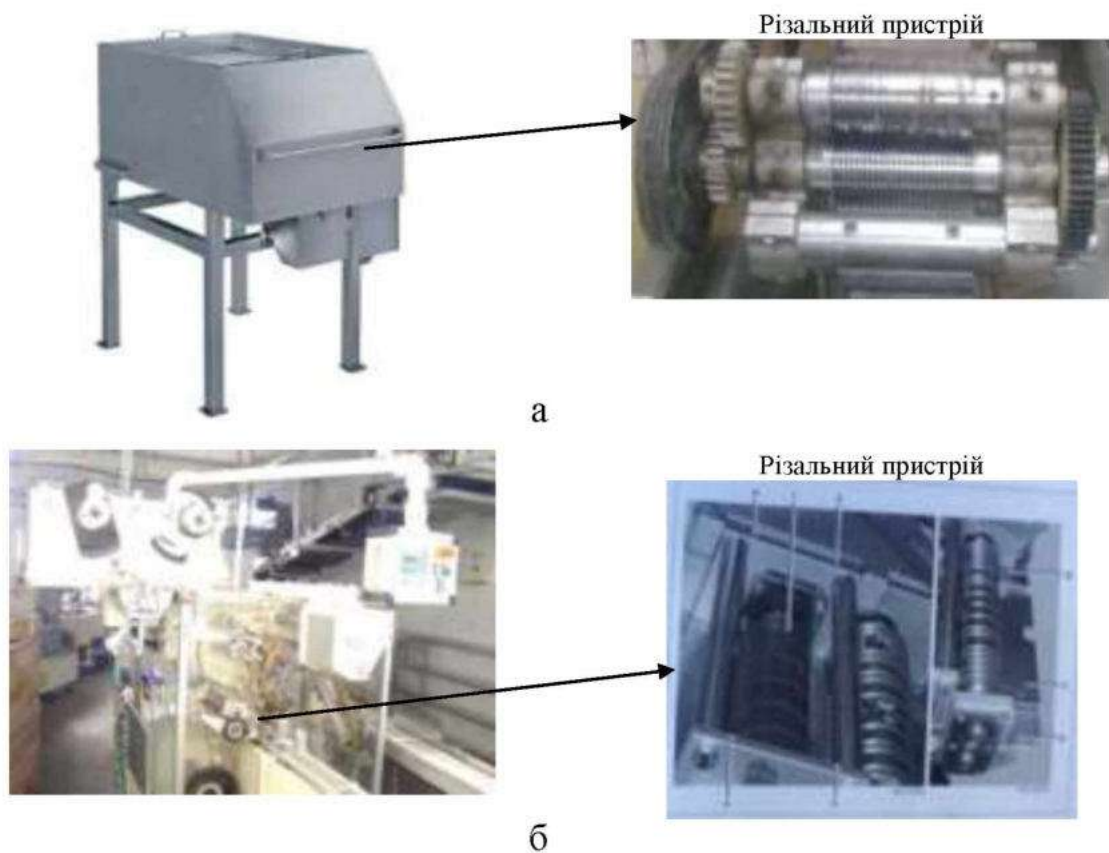
проведення комплексних теоретичних та експериментальних досліджень з розробкою ефективних параметрів технології зміцнення інструментів, які дозволять підвищити рівень функціональних властивостей робочої поверхні й мінімізувати неоднорідність покриття, знизити частку крапельної складової і рівень напружень.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКА ТА МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В розділі розглядається використання методів та підходів до підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента в переробній промисловості. Вони базувалися на пошуку ефективних параметрів технологічних процесів нанесення покриттів і виборі матеріалу для зміцнення та відновлення двох типів різальних інструментів:

- тонкостінного дискового - для подрібнення горіхів на обладнанні моделі CD-A компанії «Urschel Laboratories, Incorporated» виробництва США (зовнішній вигляд та його різальний пристрій представлено на рис.2.1,а);
- інструмента для розрізання металізованої плівки, який встановлено на машині моделі MC1DT- T компанії MC Automations виробництва Італії для загортання цукерок (рис. 2.1,б).



а – модель CD-A компанії «Urschel Laboratories, Incorporated» (виробництва США); б) – MC1DT-T компанії MC Automations (виробництва Італія)

Рисунок 2.1 – Обладнання в харчовій переробній промисловості

Дослідження різних підходів у зміцненні та відновленні різального інструмента виконували в системі технологічного процесу промислового виробництва на харчовому підприємстві ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка».

## 2.1. Методологія наукових досліджень

Розробку нових технологічних процесів методологічно проводили за декількома напрямками випробувань:

- в першу чергу, особливу увагу приділяли аналізу умов та схильності інструмента до пошкодження та руйнуванню при експлуатації;
- по-друге, розглянули комплексний підхід до дослідження структуроутворення та властивостей інструмента з використанням експериментальних та теоретичних заходів: неруйнівного магнітного методу, оптичної і електронної мікроскопії, мікрорентгеноспектрального та рентгеноструктурного аналізів, з оцінкою фізико-механічних властивостей на мікро- та нанорівні, оптико-математичним описом процесів структуроутворення по металографічним зображенням, визначенням зносостійкості, а також математичному моделюванні і аналізу кількісні зміни структурних складових, що відбуваються у поверхневому робочому шарі захисних покриттів в умовах тертя, зношення й в процесі експлуатації;
- обґрунтування ефективних параметрів технології нанесення наноструктурного покриття для отримання рівня необхідних властивостей у робочому шарі інструментів, які здатні забезпечити його стабільну роботу та запобігти перегріву і передчасному руйнуванню з одночасним зменшенням вартості технології зміцнення;
- при необхідності відновлення з нанесенням покриття використовували вторинну сировину для продовження терміну експлуатації інструмента.

При розробці методології базувалися на сучасних методах дослідження і розробки нових, які структуровані на діаграмі Ісікави (рис. 2.2). Вона показує комплексні підходи та послідовність проведення досліджень, які забезпечать підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента.

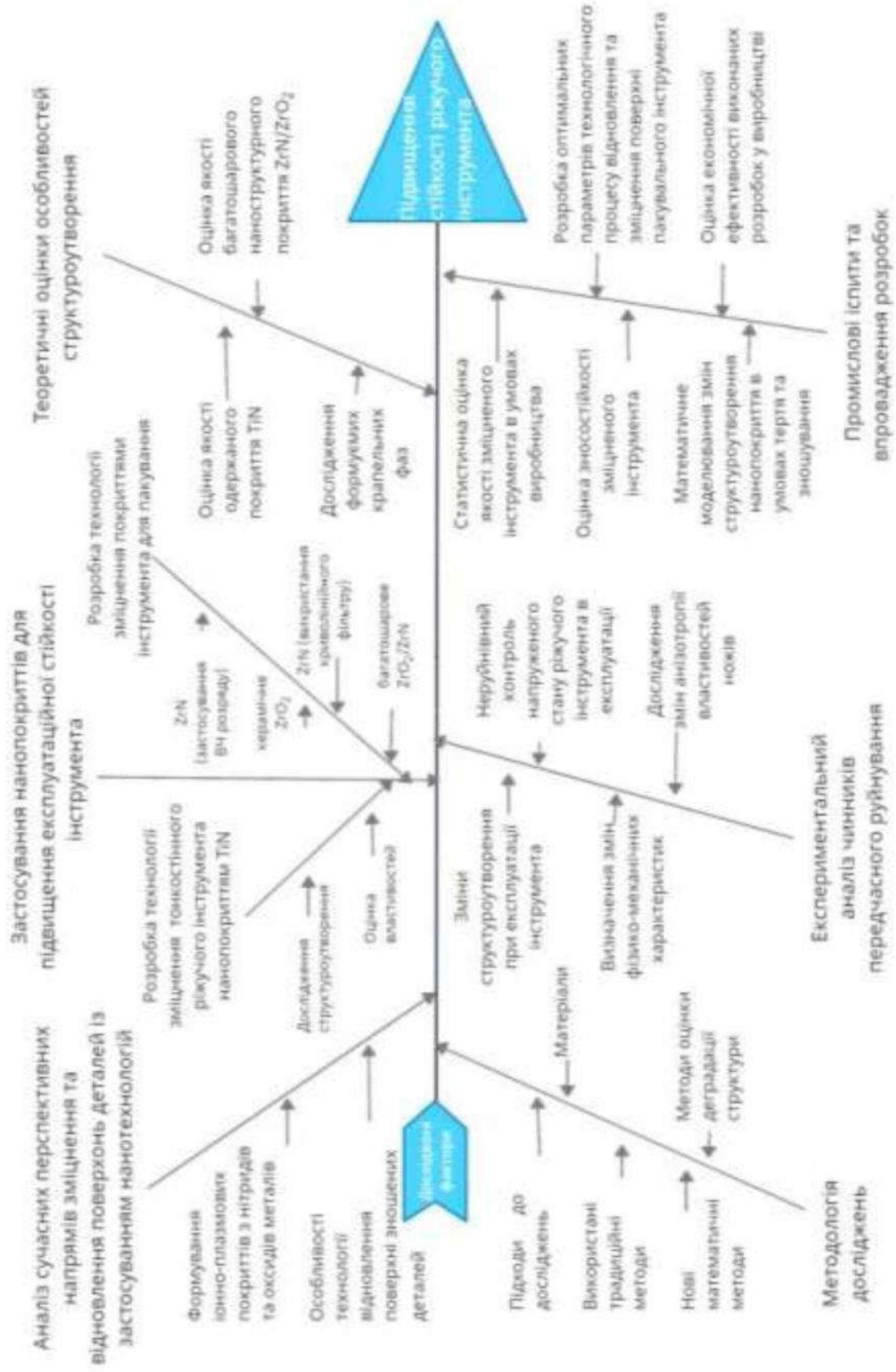


Рисунок 2.2 – Напрями досліджень, які використовували для підвищення експлуатаційної стійкості



## 2.2. Характеристика об'єктів досліджень

У даній роботі продовжено вдосконалення підходів стосовно зміцнення тонкостінних дискових ножів зі сталі 65Г (рис. 2.3), яке було розпочато раніше у кандидатській дисертації [40], що пов'язано з необхідністю зниження вартості технологічного процесу зміцнення та використанням більш дешевих матеріалів зі стабільними високими показниками експлуатаційної стійкості.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд різального інструмента для подрібнення горіхів

Додатково проведено дослідження з відновлення та зміцнення інструмента для розрізання металізованої плівки при загортанні цукерок (рис. 2.4), який використовують в різальному пристрої (див.рис. 2.1,б). Такий інструмент має чотири різальних кромки, які періодично (по мірі затуплення) перегортаються в процесі експлуатації для того, щоб використовувати більш гостре лезо. Вихідні геометричні параметри такого інструмента становлять 6x25x195мм. В процесі роботи виникає потреба в постійному загострюванні їх різальних кромки. Для цього заточували інструмент після того, як всі чотири кути перестають якісно виконувати свої функції перерізування пакувальної металізованої плівки. Відновлення гостроти кромки проводиться за допомогою ректифікації двох торцевих площин інструмента. Необхідність в проведенні даної операції виникає з періодичністю кожні 100 годин його роботи. Це призводить до поступового зменшення ширини інструмента до 15мм та виходу його з експлуатації. Термін служби інструмента і якість

розрізання металізованої плівки залежать від рівня проведеного регулювання (монтажу безпосередньо на машині), заточування лез, а також від властивостей металу, з якого виготовлено ніж, тобто від стабільності його структурних складових при експлуатації.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд різального інструмента для пакування цукерок

Хімічний склад металу пакувального інструмента закордонного виробництва (Італії), отриманий за допомогою оптико-емісійного спектрометра Metavision-1008i, наведено в таблиці 2.1. Хімічний склад металу відповідає інструментальній високовуглецевій легованій сталі X12 (регламентується ГОСТ 5950 [287]).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад металу пакувального інструмента

Елементи	C	Si	Mn	Cr	Fe	P	Mo	Інші: Ti, Cu, V
Кіл-ть, %	2,2	0,4	0,35	12,12	84,8	0,01	0,12	<0.1

Для деталей зі сталі X12 застосовується стандартна термообробка: гартування в маслі при нагріванні до 960-980°C та подальше відпускання при температурі 180°C для часткового зняття напружень, викликаних гартуванням, і отримання високої твердості (не менше 62HRC). Залежно від необхідних споживчих властивостей, що висуваються до виробів з даної сталі, може бути збільшена температура відпускання (відповідно до рис. 2.5), що корегує рівень твердості.

Для підвищення експлуатаційної стійкості двох типів різальних інструментів розглянуто обладнання та розроблено ефективні параметри технології нанесення покриттів іонно – плазмовими методами з урахуванням геометричних параметрів та властивостей металу ножів, які детально

викладено у відповідному розділі роботи. Нанесення покриття здійснювали на обладнанні типу "Булат-6" з виготовленням спеціальних пристроїв, розроблених в Інституті фізики плазми ННЦ ХФТІ (м. Харків) [288]. При цьому досліджували різний склад покриттів та способи зміцнення.

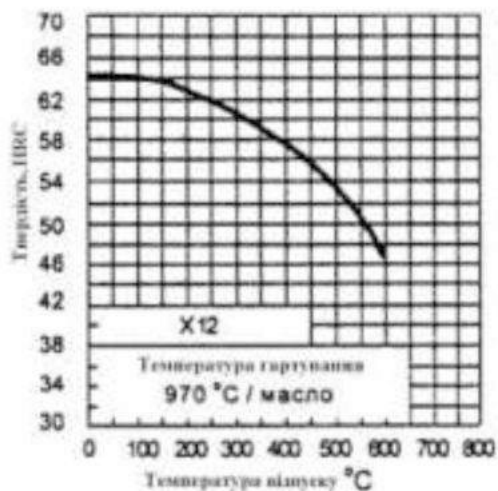
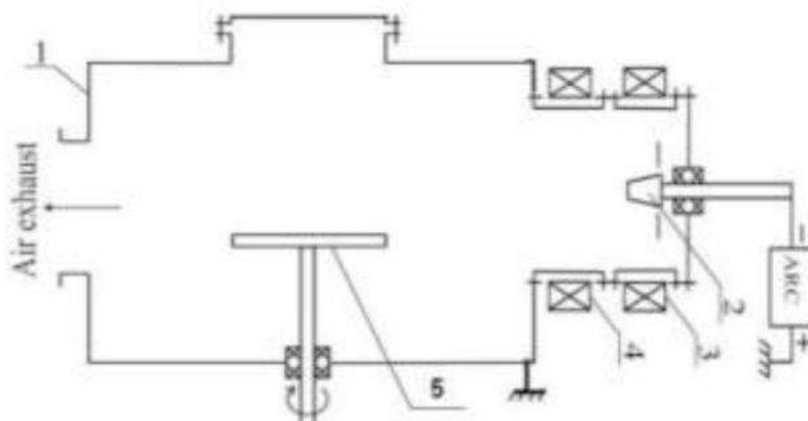


Рисунок 2.5 – Крива залежності твердості за Роквеллом від температури відпускання

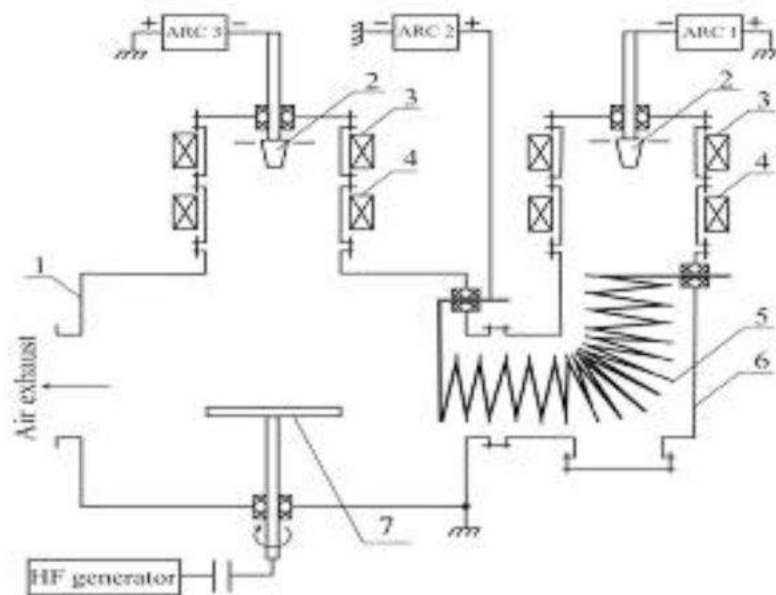
Для зміцнення тонкостінних дискових ножів зі сталі 65Г запропоновано використання покриття TiN та, порівнюючи, досліджено два методи [289 - 291] очищення і зміцнення різального інструмента: з використанням бомбардування іонами титану (КІБ) та ВЧ – розряду (рис.2.6 і 2.7).



1 – вакуумна камера; 2 – катод; 3 – стабілізуюча котушка; 4 – фокусуюча котушка; 5 – підкладка

Рисунок 2.6 – Схема експериментального обладнання для нанесення покриття методом КІБ



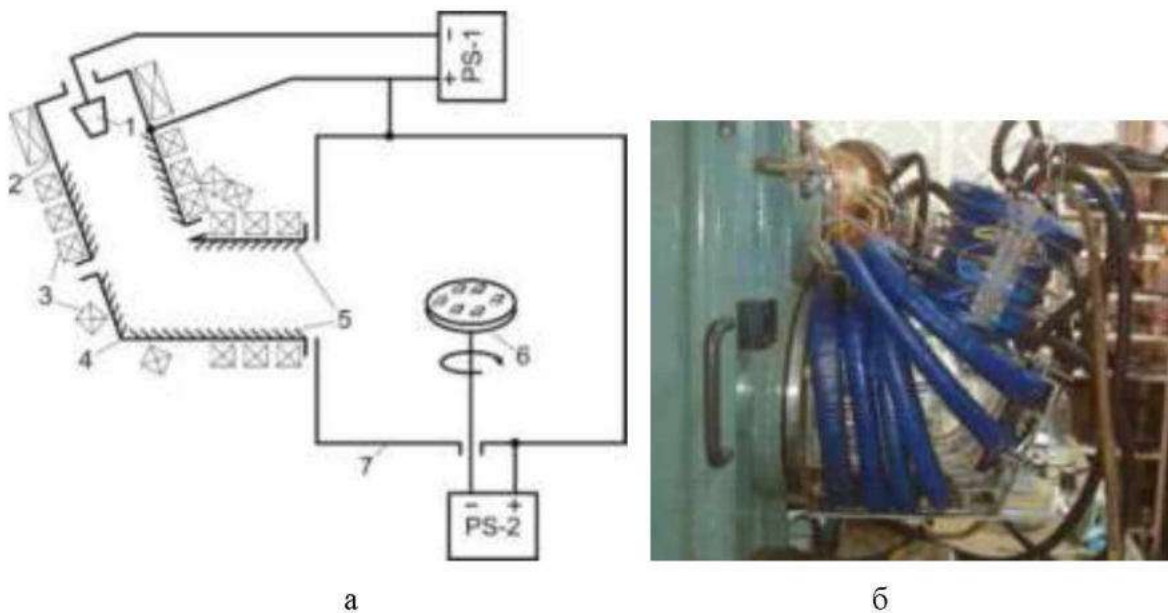


1 – вакуумна камера; 2 – катод; 3 – стабілізуюча котушка; 4 – фокусуюча котушка; 5 – соленоїд; 6 – камера соленоїда; 7 – підкладка

Рисунок 2.7 – Схема експериментального обладнання для нанесення покриття з використанням ВЧ – розряду

Базуючись на попередньому досвіді зміцнення робочої поверхні тонкостінного ножа зі сталі 65Г, розроблені підходи використали для підвищення довговічності різального інструмента зі сталі X12 для пакування цукерок. Для подовження терміну його експлуатації наносили нанопокриття TiN та CrN. Титанові покриття продемонстрували задовільні результати, але для умов експлуатації деталей, що працюють у спряженні, а також мають корозійну пошкоджуваність, зміцнення таким покриттям є недостатнім. Для підвищення корозійної стійкості та зменшення зношування робочого поверхневого шару розглянуто можливість нанесення багат шарового покриття на основі кераміки з формуванням вторинних захисних структур. В даному випадку в якості багат шарової композиції запропоновано використання покриття із нітриду та оксиду цирконію. Для дослідження впливу такої композиції спочатку вивчали параметри технології нанесення покриття та особливості осадження і формування структури окремо для кожного шару.

Для підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента зі сталі Х12 для пакування цукерок в роботі також досліджували два методи нанесення покриттів з нітриду цирконію. В першому випадку осадження покриття ZrN здійснювали іонно-плазмовим методом з використанням ВЧ – розряду (див. рис.2.7) [292]. В якості матеріалу катода використовували хімічно чистий цирконій (99,99%). У другому випадку, для зменшення кількості крапель на зміцненій поверхні в процесі осадження, обладнання "Булат-6" зазнало відповідну модернізацію з розробкою криволінійного фільтра (рис.2.8) для часткової сепарації мікрокраплинної складової плазмового потоку [293].



1 - катод; 2 - анод; 3 - електромагнітні котушки; 4 - повітропровід; 5 - перегородки; 6 - зразки; 7 - вакуумна камера; PS-1 – блок живлення дугового розряду; PS-2 - джерело імпульсного негативного зсуву

Рисунок 2.8 – Схема експериментального обладнання (а) для осадження покриття з використанням криволінійного фільтра (б)

Макрочастинки, що випускаються з катода 1, не досягають виходу каналу 4 та потрапляють в проміжки між перегородками 5, тоді як потік плазми рухається уздовж криволінійного магнітного поля, яке створюється електромагнітними котушками 3, і конденсується на поверхні інструмента 6.

Катод 1 та анод 2 джерела дугової плазми підключені до блоку живлення PS-1. PS-2 є джерелом імпульсного негативного зсуву, що подається на тримач із зразками, який обертається.

Зміцнююче покриття  $ZrO_2$  також було отримано конденсацією вакуумно-дугової плазми очищеної від макрочасток за допомогою криволінійного фільтра [294, 295] на обладнанні «Булат-6». Схему експериментального обладнання показано на рис.2.8. Зразок встановлювався у вакуумній камері на відстані 16-18 см від вихідного отвору фільтра. В якості матеріалу катода, як і для покриття  $ZrN$ , використовували хімічно чистий цирконій (99,99%).

Параметри формування багат шарового наноструктурного покриття з оксиду та нітриду цирконію [296] розглянуто у відповідному розділі.

### **2.3. Відновлення інструмента та матеріал для модифікування наплавленого покриття**

Якщо в процесі експлуатації зношення перевищує понад 5 мм, то зміцнювати інструмент недоцільно. Тому було прийнято рішення спочатку відновити зношену поверхню інструмента, який дорого коштує, а після цього наносити зміцнююче покриття.

Для відновлення поверхні зношеного інструмента проводили наплавлення електродуговим методом при силі постійного струму 135 А зворотної полярності. З огляду на той факт, що відновленню наплавленням піддавали вироби з високовуглецевої (2,2% C) легованої хромом (12,12% Cr) сталі, використовували електроди з різним вмістом цих компонентів, щоб оцінити їх найбільшу ефективність, згідно з якісними та експлуатаційними показниками покриття. Хімічний склад використаних електродів наведено у табл.2.2.

Наведена сталь містить велику кількість карбідної фази, тому вимагає особливого підходу. Для покращення якості покриття при відновленні додавали модифікуючі домішки в процесі наплавлення. В якості домішки

використовували вторинну сировину від утилізації боеприпасів [297], якою обмазували електрод. При наплавленні додавали детонаційну шихту, яка містить алмазну фракцію, для того щоб подрібнити зерно і знизити температуру рідкої ванни, зменшити схильність до утворення дефектів у перехідній зоні з основним металом.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад електродів

Електрод		Компоненти, %								
Тип	Марка	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	B	S	P
Э-320Х25С2ГР ГОСТ 10051-75	Т-590	2,9- 3,5	2-2,5	1-1,5	22- 27	-	-	0,5- 1,5	0,035	0,04
Э-08Х20Н9Г2Б ГОСТ 10052-75	ЦЛ-11	0,05- 0,12	<1,3	1-2,5	18- 22	8- 10,5	0,7- 1,3	-	0,02	0,03
Э46 ГОСТ 9467-75	АНО- 21	0,1	0,3	0,6	-	-	-	-	0,04	0,045

За допомогою рентгенофлуоресцентного (XRF) портативного аналізатора металів і сплавів Genius 5000XRF оцінено хімічний склад модифікуючої шихти з вторинної сировини від утилізації боеприпасів. Немагнітну фракцію шихти аналізували по чотирьох вимірах. Було встановлено, що шихта складається з наступних основних компонентів (табл.2.3). Статистичним рентгенофлуоресцентним аналізом детонаційної немагнітної шихти встановлено [298], що вона складається з компонентів: магнію, алюмінію, титану, заліза, міді, цинку, олова, свинцю. Їх середній вміст становить, %: 13,37 Mg; 5,69Al; 8,23 Ti; 6,42 Fe; 13,30 Cu; 5,88 Zn; 16,98 Sn; 22,48 Pb відповідно.

Недоліком даного методу аналізу є те, що він не дозволяє визначити легкі компоненти (до 12 елемента в таблиці Менделєєва), тому такі складові шихти як вуглець, кисень, магній неможливо було визначити таким приладом. Тому враховували вміст цих компонентів, оцінених за допомогою хімічного методу, який дозволив встановити, що кількість вуглецю складає 2,87-4,5% C (нано- та дисперсні алмази, невелика частка - до 0,3% графіту).

Таблиця 2.3 – Хімічний склад немагнітної шихти

Element, %	№ виміру					Середнє значення
	1	2	3	4	5	
Mg	-	66,826	-	-	-	13,37
Al	-	28,464	-	-	-	5,69
Si	-	1,945	-	-	-	0,39
Ti	20,185	-	-	11,014	9,963	8,23
V	8,155	-	-	-	-	1,63
Cr	1,17	-	-	0,659	0,544	0,47
Mn	0,856	0,035	-	0,462	0,435	0,36
Fe	6,231	0,461	4,91	9,614	10,884	6,42
Ni	0,005	-	-	0,205	0,177	0,08
Cu	7,807	1,45	9,147	25,005	23,087	13,30
Zn	-	0,819	4,632	11,362	12,61	5,88
Y	2,583	-	-	0,723	0,773	0,82
Zr	0,236	-	-	-	-	0,05
Mo	0,44	-	-	0,176	0,129	0,15
Sn	5,483	-	71,187	4,515	3,698	16,98
Hf	2,904	-	-	-	-	0,58
Ta	0,411	-	-	-	-	0,08
W	4,237	-	-	-	-	0,85
Pb	39,239	-	8,128	30,385	34,67	22,48
Bi	0,058	-	-	-	-	0,01
Ag	-	-	0,395	0,083	-	0,10
Sb	-	-	1,601	2,091	-	0,74
Co	-	-	-	1,122	1,09	0,44
Cd	-	-	-	2,584	1,94	0,90

Для забезпечення однорідного структуроутворення при наплавленні використовували немагнітну фракцію. Це пов'язано з тим, що магнітна складова відрізняється більшим розміром фракції алмазів, які в процесі експлуатації можуть викришуватися. Наявність більш дрібної немагнітної фракції сприяє формуванню вторинних захисних структур.

Для отримання уявлення про локальний розподіл компонентів в різних зернах шихти використовували і мікрорентгеноспектральний аналіз. Отримані результати виявленого хімічного складу наведено в табл.2.4.

Таблиця 2.4 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу

Елемент	№ виміру								Середнє значення
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Ваговий %								
<b>C</b>	-	8,42	8,74	-	-	13,33	7,04	24,17	7,71
<b>O</b>	48,17	37,52	42,00	49,35	59,62	35,74	51,07	37,66	45,14
<b>Mg</b>	3,68	5,59	4,38	2,14	1,35	1,86	9,53	5,34	4,23
<b>Al</b>	6,03	1,26	7,32	18,08	25,19	2,03	14,31	9,74	10,50
<b>Cl</b>	4,07	2,03	2,84	10,82	8,99	11,49	10,85	9,83	7,62
<b>Fe</b>	2,44	0,46	-	3,24	-	-	1,12	-	0,91
<b>Cu</b>	-	1,15	-	3,56	-	24,79	0,94	4,72	4,40
<b>Zn</b>	-	-	-	4,72	-	9,58	1,52	4,55	2,55
<b>Ba</b>	-	39,95	8,55	-	4,21	-	1,80	2,83	7,17
<b>Pb</b>	-	2,35	26,16	6,16	-	1,18	1,49	1,15	4,81
<b>Ti</b>	-	-	-	1,26	-	-	-	-	0,16
<b>Si</b>	35,61	-	-	-	-	-	-	-	4,45

Статистичним локальним спектральним аналізом конгломератів зерен встановлено, що вони складаються з компонентів: кисню, вуглецю, хлору, алюмінію, магнію, міді, цинку, барію, свинцю. Їх середній локальний вміст становить, %: 0,91 Fe; 4,4 Cu; 10,5 Al; 7,71 C; 7,16 Ba; 4,23 Mg; 7,6 Cl; 45,14 O<sub>2</sub>.

Однак, при введенні такої домішки в покриття при наплавленні частка її становить усього 5-7% від використаного електрода. При перерахунку (див. табл.2.3 та 2.4) на частку введеної домішки основними з них є, %: 0,73 Al; 3,16 O<sub>2</sub>; 0,54 C; 0,93 Cu; 0,45 Fe; 0,53 Cl; 0,50 Ba; 1,57 Pb; 0,94 Mg; 0,41 Zn; 0,58 Ti; та 1,19 Sn. Тому можна очікувати, що в якості оксидів в сформованих конгломератах шихти можуть бути сполуки з CuO; FeO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZnO і кисень, що вкриває алмазну фракцію [299].

## **2.4. Експериментальні методи досліджень структури і властивостей різальних інструментів**

Експериментальні дослідження структури та властивостей двох типів інструментів проводили на етапах: в процесі та після експлуатації, а також попередньо при зміцненні і відновленні з нанесенням покриттів.

В дослідженнях було важливим встановити ступінь впливу хімічного складу нанесеного багат шарового покриття і наплавленого шару, який компенсує зношення робочої поверхні, з використанням модифікуючої домішки, що змінює особливості структуроутворення та дозволять обґрунтувати параметри для підвищення зносостійкості відновленої та зміцненої поверхні інструментів з високовуглецевої легованої сталі X12.

Дослідження структури та властивостей проводили з використанням сучасних методів, які взаємно доповнювали один одного: оптичної і електронної мікроскопії; мікрорентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізів, з оцінкою мікротвердості, наноіндентування, неруйнівного магнітного методу контролю та стендових випробувань на тертя й зношування.

При дослідженні якості підготовленої поверхні її контролювали за допомогою оптичного мікроскопа XDS-3 MET. Оцінку мікроструктури проводили на шліфах, протравлених спеціальними розчинами (Beraha IV, царська горілка і Fry).

Для отримання високоякісного зображення досліджуваної поверхні, використовували растрову електронну мікроскопію. Для оцінки елементного складу, розподілу хімічних компонентів, зміни на локальних зонах поверхні металу проводили мікрорентгеноспектральний аналіз, який виконували на аналітичному комплексі, що складається з низьковакуумного скануючого мікроскопа JEOL JSM-6390LV, скануючого мікроскопа JSM-820 Link "JEOL", енергодисперсійного спектрометра AN10 / 85S "Link Analytical". Досліджували всі поверхні при збільшеннях від 50 до 10000 разів при напругах 10 - 20кВ.

Для дослідження фазового складу металу інструмента та покриттів проводили рентгеноструктурний аналіз на дифрактометрі ДРОН-3М у фільтрованому  $\text{Cu} - \text{K}\alpha$  - випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (002), встановленого на дифрагованому пучку. Сканування лінії рентгенівського випромінювання виконували в режимі за схемою  $\theta \dots 2\theta$  (зйомка по Бреггу - Brentano), де кут падіння  $\theta$  та дифрагований кут  $2\theta$  скануються одночасно.

Середній розмір зерна і кристалічність багатошарових покриттів досліджували методом рентгенівської дифракції. Для цього використовували демонстраційну версію програмного забезпечення «Match-3» для автоматичної ідентифікації фази за даними бази рентгенографічних стандартів. Середній розмір зерна кристалів  $D$  розраховували з використанням співвідношення Дебая - Шеррера [300], припускаючи, що в покриттях не виникло деформацій:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2.1)$$

де  $K$  - коефіцієнт, що залежить від рентгенівського випромінювання (постійна Шеррера,  $K = 1,541874$   $\text{Cu}$  для  $\text{Cu-K}\alpha$ );  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\beta$  - повна ширина рефлексу на рівні половинної амплітуди;  $\theta$  - кут дифракції (бреггівський кут).

Для підтвердження товщини отриманого зміцнюючого покриття застосовували рентгенофлуоресцентний аналіз за допомогою енергетично - дисперсійного спектрометра СПРУТ-К (АТ «Укррентген», Україна), який був оснащений  $\text{Si}$  ( $\text{Li}$ ) детектором X-100 (Amptek, США) в компонуванні з вторинною мішенню  $\text{Si}$  і  $\text{KCl}$ . Було використано рентгенівську трубку БС-22 з анодом із срібла. Режим трубки:  $U = 35$  кВ,  $I = 250$  А та час витримки 300 с. Крім того, рентгенофлуоресцентним аналізатором SciAps (США) визначали хімічний склад сплавів.

Для аналізу механічних властивостей матеріалу різальних інструмента на мікрорівні використовували методи визначення твердості та мікротвердості [301]. Мікротвердість оцінювали на стаціонарному автоматизованому приладі



мікро-Віккерс UIT HVmicro-1 та ультразвуковому портативному твердомірі UIT ТКМ-459М з отриманням значення твердості за методами Віккерса і Бринеля. Автоматично визначали мікротвердість при навантаженнях 0,098Н (10г), 0,245Н (25г), 0,49Н (50г), 0,98Н (100г), а також твердість - при навантаженні 9,807Н (1кг). В експериментальних дослідженнях для кожного зразка було проведено не менше 5 вимірів. На підставі проведення статистичної обробки результатів вимірювань металу інструмента одержали більш достовірну інформацію про стабільність досягнених властивостей.

За результатами вимірювань мікротвердості методом Віккерса оцінювали неоднорідність мікроструктури на різних етапах експлуатації, при зміцненні та відновленні, а також стендових випробуваннях інструмента по зміні анізотропії в залежності від параметрів технологічного процесу, згідно діагоналей відбитків індентора за коефіцієнтом анізотропії  $K$ :

$$K = \frac{P_{\text{поп}}}{P_{\text{позд}}}, \quad (2.2)$$

де,  $P_{\text{поп}}$  – поперечний вимір,

$P_{\text{позд}}$  – поздовжній вимір.

Даний спосіб визначення структурної неоднорідності робочого шару інструмента, згідно з анізотропією властивостей, захищено патентом України [302].

На підставі отриманих значень твердості за методом Бринеля оцінювали межу міцності на розтягнення (яка для вуглецевих сталей визначається за ГОСТ 22761 [303]) за формулою:

$$\sigma_B = c \cdot HB, \quad (2.3)$$

де коефіцієнт  $c$  розраховується залежно від діапазону отриманих значень твердості  $HB < 175$   $c = 0,362$ ;  $HB > 175$   $c = 0,345$ .

Для визначення фізико-механічних характеристик (нотвердість, модуль пружності, пружне відновлення, індекс пластичності, ефективний модуль пружності, коефіцієнт опору пластичній деформації, межу плинності та модуль зсуву) на нанорівні використовували прилад «Nanoindentor G200»

і метод CSM з автоматичним безперервним записом діаграми навантаження та розвантаження [304-309]. При випробуваннях глибина впровадження індентора не перевищувала 523нм. Швидкість наближення до поверхні зразка становила 10Нм/с. Максимальне навантаження на наноіндентор в залежності від глибини його впровадження досягало 120 мН. Щоб уникнути впливу металу інструмента при визначенні властивостей покриття методом наноіндентування, вимірювання проводили на 1/10 від товщини нанесеного шару [310].

Пружне відновлення оцінювали за величиною відносної зміни глибини відбитка при знятті навантаження за формулою:

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_{\text{відн.}}}{h_{\max}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

де  $h_{\max}$  – максимальна глибина впровадження індентора (нм),

$h_{\text{відн.}}$  – глибина відновлення відбитка індентора (нм),

На підставі отриманих даних при наноіндентуванні розраховували модуль зсуву за формулою:

$$G = \frac{E}{2} \cdot (1 + \mu) \quad (2.5)$$

де  $E$  - модуль пружності (ГПа),  $\mu$  - коефіцієнт Пуассона.

Межу плинності [311] робочої поверхні розраховували за допомогою рівняння:

$$\sigma_T = \frac{H_\mu}{3} \quad (2.6)$$

де  $H_\mu$  – максимальна твердість (ГПа).

Коефіцієнт стійкості до пластичної деформації розраховували як відношення  $H^3/E^{*2}$ , де  $E^*$  - приведений модуль Юнга (ефективний модуль пружності), який розраховували із співвідношення:

$$E^* = \frac{E}{1 - \mu^2} \quad (2.7)$$

Для оцінки ступеня і характеру зношування відновленого та зміцненого цирконієвими покриттями інструмента були проведені стендові випробування на спеціалізованій зворотно - поступальній машині тертя типу СМТ-1 за схемою «диск-колодка». На підставі проведених статистичних експериментів і літературних джерел [312, 313] були обрані оптимальні параметри стендових випробувань на тертя та зношування. Частота обертання роликів становила  $43 \text{ хв}^{-1}$ . Постійне навантаження на зразок досягало 10 Н. Тривалість випробування одного зразка не перевищувала 8,3 хв. Умови випробувань - сухе тертя. В якості контртіла для зразків були вибрані ролики, виготовлені зі сталі ШХ15. До і після випробувань фіксували вагу кожного зразка на лабораторних терезах марки WA-200. Робоча поверхня зразка -  $10 \times 8 \text{ мм}$ .

Для оцінки якості металу інструментів із залізвуглецевих сплавів, зміцнених шаром TiN з однієї сторони, та ножів зі сталі X12 з цирконієвими наноструктурними покриттями ZrO<sub>2</sub>/ ZrN використовували магнітний метод неруйнівного контролю і удосконалене обладнання. Визначення властивостей і якості металу вихідного різального інструмента здійснювали за коерцитивною силою з урахуванням металографічних досліджень. Виміри проводили приладом КРМ-Ц (коерцитиметр цифровий напівавтоматичний з мінімальним розміром перетворювача і перетином пластин магнітів 5мм, розроблений і виготовлений фірмою ТОВ «Спеціальні Наукові розробки»). За отриманими значеннями коерцитивної сили в поздовжньому і поперечному напрямках на дисковому тонкостінному різальному інструменті у вихідному стані оцінювали коефіцієнт анізотропії структури металу K, який розраховували за формулою 2.2.

Крім вихідного стану інструмента, оцінювали неоднорідність властивостей та напружений стан при нанесенні покриттів. При цьому, показники визначали за співвідношенням коерцитивної сили:

$$K = \frac{H_c}{H_{сн}}, \quad (2.8)$$

де:  $H_c$  – виміри коерцитивної сили інструментів без покриття;

$H_{cH}$  – виміри коерцитивної сили інструментів в зонах зміцнення нанопокриттями.

Показники оцінювали статистично за різними зонами вимірювання та однаковим розташуванням перетворювача на інструменті. Запропоновану методику оцінки якості тонкостінних виробів захищено патентом України [314].

За допомогою методів статистичної обробки отриманих експериментальних даних оцінювали істинне значення кожної вимірюваної величини (середнє арифметичне) з визначенням ступеня розкиду експериментальних результатів.

## **2.5. Теоретичні методи досліджень структуроутворення при виробництві, зміцненні та експлуатації різального інструмента**

Для дослідження процесів структуроутворення при виробництві, зміцненні та експлуатації різальних інструментів, які складно виявити за допомогою тільки експериментальних методів, запропоновано новий комплексний підхід, який базувався на раніше розробленій методиці математичної обробки металографічних зображень [315 - 317] та став основою подальших нових підходів до досліджень. Для якісного і кількісного аналізу структуроутворення в різальному інструменті використовували сучасну комп'ютерну програму Thixomet Pro та оптико - математичний метод, який заснований на аналізі пікселів отриманого цифрового металографічного зображення, що мають кольорові характеристики від 0 до 255 відтінків [318]. У раніше проведених дослідженнях ці кольори розподіляли на 16 однакових інтервалів та описували 3 групи фаз. Перша група включала інтервали з 1 по 9 (відтінки кольорів від 0 до 153) та відносилася до фериту. Друга група містила 10-й інтервал (від 153 до 170) - аустеніт (мартенсит). Карбіди відповідали відтінкам кольорів від 170 до 255 та формували останню групу з 11 по 16. Такий розподіл відповідає

традиційним структурним складовим. Істотний вплив на розподіл фаз і їх мінливість здійснює наявність розчинених в них вуглецю та легуючих компонентів, впливають режими термообробки і деформації. Тому для корегування інтервалів умовних кольорів структурних складових металу інструмента з високовуглецевої легованої сталі X12 (який використовується для розрізання металізованої плівки) був запропонований комплексний підхід, з використанням сучасної комп'ютерної програми Thixomet Pro та спеціально розробленого і вдосконаленого оптико-математичного методу обробки металографічних зображень. Для опису процесів структуроутворення використовували сучасний чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь та обчисленням частинних похідних. Для теоретичних досліджень з розв'язуванням алгебраїчних рівнянь методом скінченних різниць використовували прямокутну сітку пікселів металографічного зображення структури, на якій задавали значення функцій. Теоретично досліджували дифузію хімічних компонентів (згідно лапласіанів), а також зміни щільності структури (дивергенції), що відбуваються в робочому шарі.

Для визначення ступеня структурної неоднорідності на металографічних зображеннях зміцнюючих покриттів на різних етапах життєвого циклу інструментів у роботі запропоновано нові теоретичні дослідження. Розроблено комплексний підхід, який включає декілька способів оцінювання даного показника, як на окремих точках (з дослідженням їх співвідношення), так і в різних зонах зображення по інтервалах, які складаються з певної кількості пікселів та їх розташованню, згідно з виявленням анізотропії (в горизонтальному та вертикальному напрямках). Використовуючи математичний аналіз, виявляли локальну неоднорідність в наноструктурних складових, визначали певні ділянки, в яких відбуваються процеси дифузії, виникають деформації, формуються дефекти будови (краплі, пори, мікротріщини), відбувається розмежування

зон напруження й розрідження структури, які можуть бути осередками зародження пошкоджуваності.

Для детального аналізу перебудови структури і характеру зношення покриттів в процесі експлуатації розроблено математичний метод з визначенням суми фаз (які зазнають суттєвих змін) та їх взаємозв'язок, згідно з умовними кольорами зображення, з побудовою відповідних гістограм розподілу аналізованого показника. На основі отриманих гістограм та експериментальних характеристик, запропоновано розрахунок регресійних залежностей для виявлення закономірностей взаємозв'язку структуроутворення з мікротвердістю та експлуатаційною стійкістю.

Запропоновані підходи до теоретичних досліджень детально розглянуто у відповідних розділах роботи.

## ВИСНОВКИ

1. В роботі запропоновано нові підходи та методики комплексних теоретичних і експериментальних досліджень для пошуку ефективних параметрів технології нанесення покриттів і вибору матеріалу для зміцнення та відновлення двох видів ножів – тонкостінних дискових зі сталі 65Г для подрібнення горіхів та інструмента з інструментальної високолегованої сталі X12 для розрізання металізованої плівки при загортанні цукерок. На основі сформульованих мети і завдань досліджень розроблено методологію їх проведення відповідно до діаграми Ісікави. Проведено дослідження пакувального інструмента для розрізання металізованої плівки, що встановлено на машині моделі MC1DT-T для загортання цукерок, компанії MC Automations (виробництва Італія), хімічний склад якого відповідає інструментальній високолегованій сталі X12. Продовжено вдосконалення технологій зміцнення тонкостінних дискових ножів зі сталі 65Г, яке було розпочато у кандидатській дисертації, для подальшого збільшення їх експлуатаційної стійкості.

2. На основі проведеного аналізу існуючих сучасних досліджень та

з урахуванням геометричних параметрів і властивостей металу інструментів розроблено ефективні параметри технології нанесення покриттів іонно – плазовими методами для підвищення їх властивостей. Для запобігання перегріву тонкостінних дискових ножів запропоновано циклічний режим очищення їх поверхні та осадження зміцнюючого шару, що дозволило збільшити товщину нанесеного наноструктурного покриття до 4мкм. Для зменшення кількості значних за розміром крапель на зміцненій поверхні в процесі осадження використовували ВЧ – розряд та криволінійний фільтр з частковою сепарацією мікрокраплинної складової потоку. Для продовження терміну служби інструмента, який, крім зносу, має і корозійну пошкоджувальність, запропоновано використання багат шарового покриття із нітриду та оксиду цирконію для забезпечення формування вторинних захисних структур. Для отримання такої композиції розроблено параметри технології нанесення покриття та додатково розглянуто особливості осадження окремо для кожного шару.

3. При значному зношенні робочої поверхні інструмента із високовуглецевої (2,2% C) легованої хромом (12,12% Cr) сталі перед зміцненням при експлуатації було необхідним проведення відновлення. Це досягали наплавленням електродуговим методом при силі постійного струму 135 А зворотної полярності. В дослідженнях використовували електроди з різним вмістом вуглецю та хрому для визначення їх найбільшої ефективності. Для покращення якості покриття та зменшення температури рідкої ванни при відновленні використовували модифікуючу домішку з вторинної сировини від утилізації боєприпасів. За допомогою рентгенофлуоресцентного портативного аналізатора, хімічного та мікрорентгеноспектрального аналізів оцінювали хімічний склад немагнітної частки фракції модифікуючої шихти, яку додавали у рідку ванну, як складову обмазки електрода. Наявність більш дрібної немагнітної фракції сприяла формуванню вторинних захисних структур на поверхні тертя.

4. Аналіз механічних властивостей та структуроутворення поверхневого шару інструментів проводили на макро- і мікрорівнях, які досліджували на всіх етапах життєвого циклу інструмента. Фізико-механічні характеристики захисних наноструктурних покриттів (нанотвердість, модуль пружності, пружне відновлення, індекс пластичності, ефективний модуль пружності, коефіцієнт опору пластичній деформації, межу плинності та модуль зсуву) визначали на нанорівні, використовуючи прилад «Nanoindentor G200» і метод CSM з автоматичним безперервним записом діаграми індентування. Методи статистичної обробки отриманих експериментальних даних були спрямовані на отримання стабільних результатів кожного вимірюваного показника з визначенням ступеня їх розкиду.

5. Для дослідження якості металу та виявлення структурної неоднорідності різних зон різального інструмента використано комплексний підхід із застосуванням неруйнівного магнітного методу контролю, металографічного, мікрорентгеноспектрального та рентгенофлуоресцентного аналізів, оптичної та електронної мікроскопії. За отриманими значеннями коерцитивної сили, вимірюної цифровим напівавтоматичним приладом КРМ-Ц з певним розташуванням перетворювача мінімального розміру, оцінювали анізотропію структури, пов'язану з технологією виробництва та дефектами будови (порожнинами і мікротріщинами), деградаційними явищами й рівнем виникаючих напружень.

6. Для дослідження процесів, які складно виявити за допомогою тільки експериментальних методів, розроблено новий комплексний методологічний підхід, який базувався на раніше запропонованому оптико-математичному описі структуроутворення, із застосуванням сучасної комп'ютерної програми Thixomet Pro. Теоретичні дослідження металографічних зображень, отриманих з оптичного та електронного мікроскопів, спрямовані на виявлення особливостей структуроутворення у вихідному стані (зміни фазового складу, дифузію компонентів, деградацію



структури металу різальних інструментів) та процесів, які відбуваються у поверхневому шарі зміцнюючих нанопокриттів під час їх нанесення і експлуатації. Для виявлення ділянок локальної неоднорідності, в яких формуються дефекти будови (краплі, пороутворення) й відбувається розмежування зон напруження - стиснення й розрідження структури, що можуть бути осередками зародження пошкоджуваності.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГРАДАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТАХ

У розділі розглядаються експериментальні та теоретичні дослідження механізму руйнування і утворення структурних дефектів в різальних інструментах, які використовуються в кондитерському виробництві. Це ножі для подрібнення горіхів (див. рис.2.3) та розрізання металізованої пакувальної плівки (див. рис.2.4), які встановлено на моделях CD-A та MCIDT-T (див. рис.2.1).

#### **3.1. Дослідження якості металу тонкостінних дискових ножів**

Основною причиною низької стійкості тонкостінних дискових ножів, яку детально розглянуто в роботах [1-6, 40], була висока їх схильність до втомної пошкоджуваності, сколи робочої кромки, кільцеве руйнування по периметру ножа та інтенсивна деформація з втратою форми. Це не тільки порушує технологічний процес виробництва, але й частинки металу потрапляють в переробну продукцію, і відокремити їх неможливим оскільки метал ножа виготовлений, в тому числі, з нержавіючої немагнітної сталі.

В раніше виконаній дисертаційній роботі [40] цю проблему вирішували двома шляхами зміцнення нанопокриттями. В першому випадку - конструктивним способом при осадженні захисного шару на все лезо та з формуванням смуг жорсткості в основній зоні ножа. В другому випадку – наносили покриття на всю поверхню тонкостінного різального інструмента. Зміцнююче покриття наносили з одного боку для забезпечення ефекту самозаточування. Запропоновані технології зміцнення тонкостінного інструмента наноструктурними покриттями складу  $W + C$  і  $Cr + CrN$ , які наносили іонно-плазмовим методом в стаціонарному зовнішньому магнітному полі та в присутності ВЧ – розряду, забезпечили подовження терміну експлуатації зміцненого інструмента в 25-45 разів та періодичну його заточку. Разом з тим, виходячи з раніше виконаних досліджень і враховуючи попередні розробки та їх впровадження у переробне харчове виробництво, в даній роботі

намітили нові напрямки пошуку, які б в більшій мірі дозволили додатково підвищити експлуатаційну стійкість таких ножів і знизити витрати на їх зміцнення.

Так як істотний вплив в показники експлуатаційної стійкості тонкостінного інструмента вносить якість металу у вихідному стані, то важливо своєчасно виявити ступінь його дефектності та рівень виникаючих напружень. Для цього використовували метод неруйнівного магнітного контролю за коерцитивною силою [302, 319]. Оцінку показників якості проводили приладом КРМ-Ц в чотирьох зонах з однаковим розташуванням перетворювача на інструменті (пронумеровані точками), які вказані на рис.3.1. Проводили усереднення отриманих значень та оцінювали коефіцієнт К за формулою 2.2.

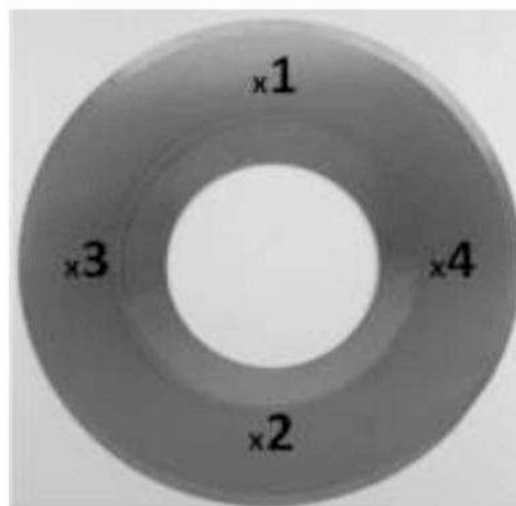
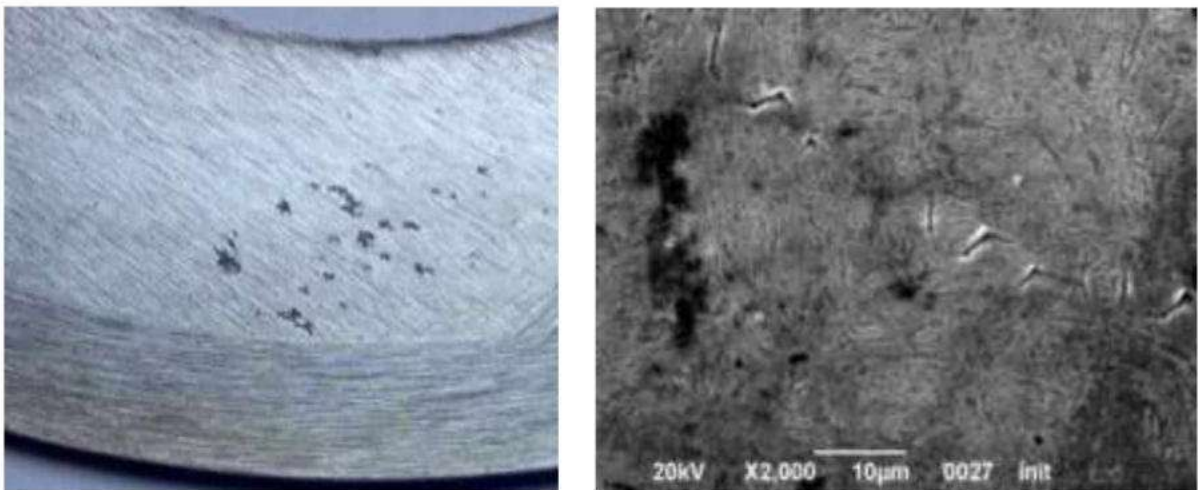


Рисунок 3.1 – Дисковий ніж з зонами вимірювань

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що аналізований показник істотно відрізнявся у вихідному стані інструмента. Це пов'язано з різним ступенем якості виготовленого металу інструмента. Отримані результати дозволили виявити рівень виникаючої напруги і розвиток структурної неоднорідності ножа. Зниження показників коерцитивної сили в окремих локальних зонах в порівнянні з якісним вихідним станом виробу досягає, в середньому, 42%, що свідчить про наявність великої кількості

дефектів (порожнин), як на поверхні ножа, так і - всередині (рис.3.2). Це призводить до значного перегріву при зміцненні, меншому тепловідведенню і непридатності такого інструмента до експлуатації.

Статистично встановлено, що максимально допустиме відхилення показників коерцитивної сили, пов'язане з наявністю дефектів, в тонкостінному інструменті вихідного матеріалу без зміцнення не повинно перевищувати 10%. Крім того, в результаті аналізу показано, що у 8% (з 50 шт.) вихідного інструмента зі сталі 65Г рівень напружень вище, ніж у всієї досліджуваної партії в 1,8 рази. Це свідчить про низьку якість попередньо одержаного металу та залишкові напруги в ножах. Магнітний метод неруйнівного контролю та своєчасне виявлення напружень дозволяє запобігти використанню таких ножів в експлуатації та їх подальшого зміцнення, уникнути руйнувань не тільки цього інструмента, але й сусіднього, встановленого в єдиному блоці, так як при подрібненні горіхів у кондитерському виробництві одночасно на шпинделі їх встановлюється і працює 48шт.



а

б

а – на поверхні; б – в перерізі

Рисунок 3.2 – Наявність дефектів в ножах, які виявлено при відхиленні показників коерцитивної сили

### 3.2. Дослідження структуроутворення при експлуатації інструмента для розрізання металізованої пакувальної плівки

Дослідження деградаційних процесів в інструменті зі сталі Х12 (для розрізання металізованої пакувальної плівки) проводили після закінчення терміну його експлуатації та для цього використовували комплекс різних методів, які детально розглянуто в розділі 2.

#### 3.2.1. Дефекти структури інструмента для пакування та характер його руйнування

У процесі аналізу макрофотографій інструмента для пакування [320] біля поверхні зламу встановили, що він має в'язкий втомний характер руйнування (рис. 3.3), який виник в результаті циклічних навантажень в процесі експлуатації [321]. Виявлено також корозійне пошкодження робочої поверхні (рис. 3.3,б).

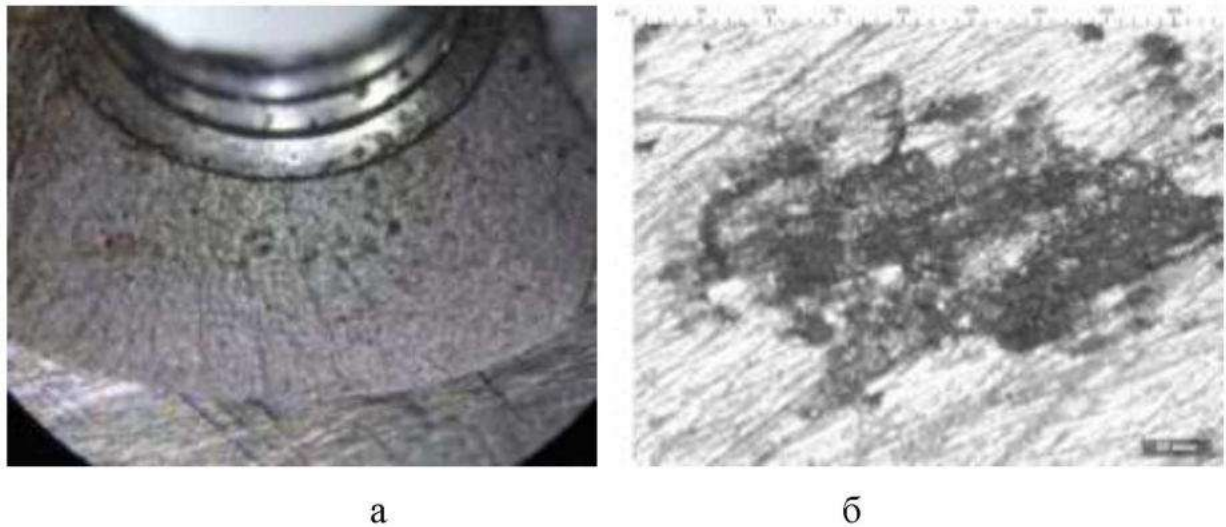


Рисунок 3.3 – Фрактограми поверхні втомного зламу інструмента (а) та корозійне пошкодження робочої поверхні (б)

Зародження і подальше поширення мікротріщин почалося від краю робочої поверхні інструмента. Вони були виявлені в процесі проведення електронікроскопічних досліджень при збільшенні  $\times 1500$  (рис. 3.4). Локально в структурі металу інструмента спостерігаються мікропори, які утворилися в процесі пластичної деформації та руйнування карбідної фази.



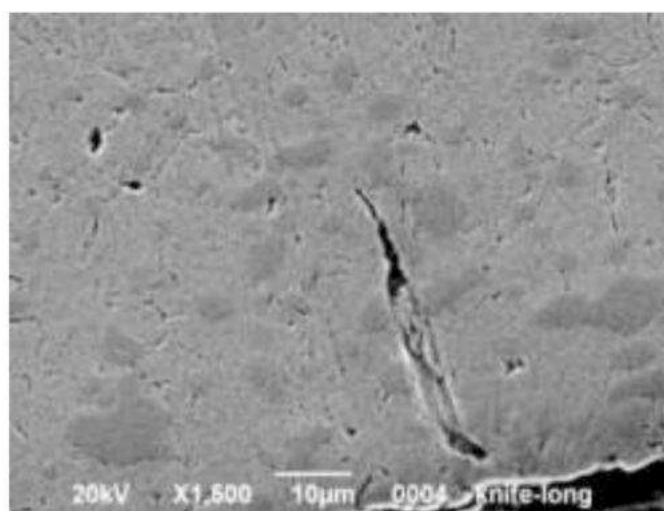
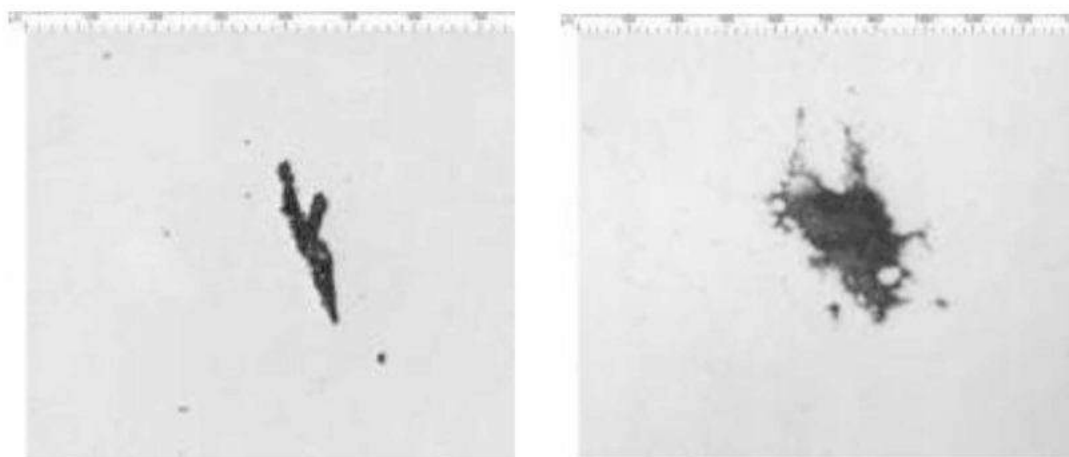
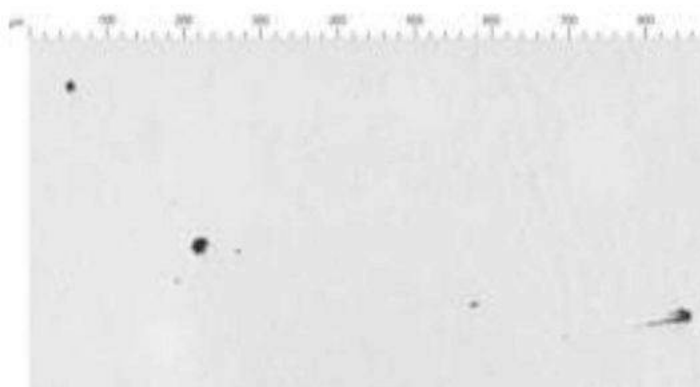


Рисунок 3.4 – Зображення структури поверхневого шару інструмента

Сформовані порожнини (рис 3.5) та неметалеві включення є концентраторами напружень. Все це призвело до його руйнування (див. рис. 3.3). Зона доламування займає велику площу.



а



б

а - пори, б - неметалеві включення

Рисунок 3.5 – Основні дефекти структури інструмента

### 3.2.2. Карбідна неоднорідність структури металу ножа

В результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу встановили, що тип карбідів відповідає  $Cr_7C_3$  та матриця складається з мартенситу відпускання. Наявність залишкового аустеніту не було виявлено.

Карбідна неоднорідність сталі X12 після експлуатації відповідає 2-3 балам (згідно з ГОСТ 5950 [322]), що проявляється в слабо вираженій полосчатості та стрічковому розташуванні.

В результаті досліджень виявлено і оцінено карбідну сітку в інструментальній легованій сталі при збільшенні  $\times 500$  (відповідно до ГОСТ 5950). Встановлено, що в полі зору шліфа має місце поява ланцюжка карбідних частинок у вигляді обривків слабо вираженої сітки, а також по межах зерен. Одночасно виявлено зони з помітно вираженою сіткою.

В результаті металографічного аналізу окремих зон інструмента було встановлено, що на зображеннях структури розміри і кількість легованих спецкарбідів відрізняються між собою. Тому порівняльно аналізували структуру середньої їх частини та зокрема біля краю робочої поверхні. За допомогою програми Thixomet Pro визначали кількість карбідів, їх розмір та обсяг, який вони займають [318, 323]. В результаті такого аналізу в полі шліфа середньої частини інструмента виявлено структурну неоднорідність та наявність великих легованих карбідів. Досліджуване зображення структури з виділенням карбідної складової різних розмірів представлено на рис. 3.6.

На зображеннях мікроструктури металу інструмента карбіди виділені різними кольорами в залежності від їх розмірів. Результати оцінки кількості карбідів в залежності від їх розмірів (периметра) наведено в Додатку Б табл. Б.2. В результаті аналізу встановлено, що 87,9% від усієї кількості складають дрібні карбіди, максимальний розмір яких не перевищує 6,64 мкм. Чим більше поверхня зерен, тим вищим є прагнення системи перейти в більш рівноважний стан. Це можливо при нагріванні до температури, достатньої для інтенсивного розвитку дифузійної рухливості атомів, а також виникаючих напружень, в результаті чого змінюються структура, розмір і форма зерен.

Результати кількісної оцінки площі кожного карбіду подано у вигляді гістограм (рис. 3.6.в).

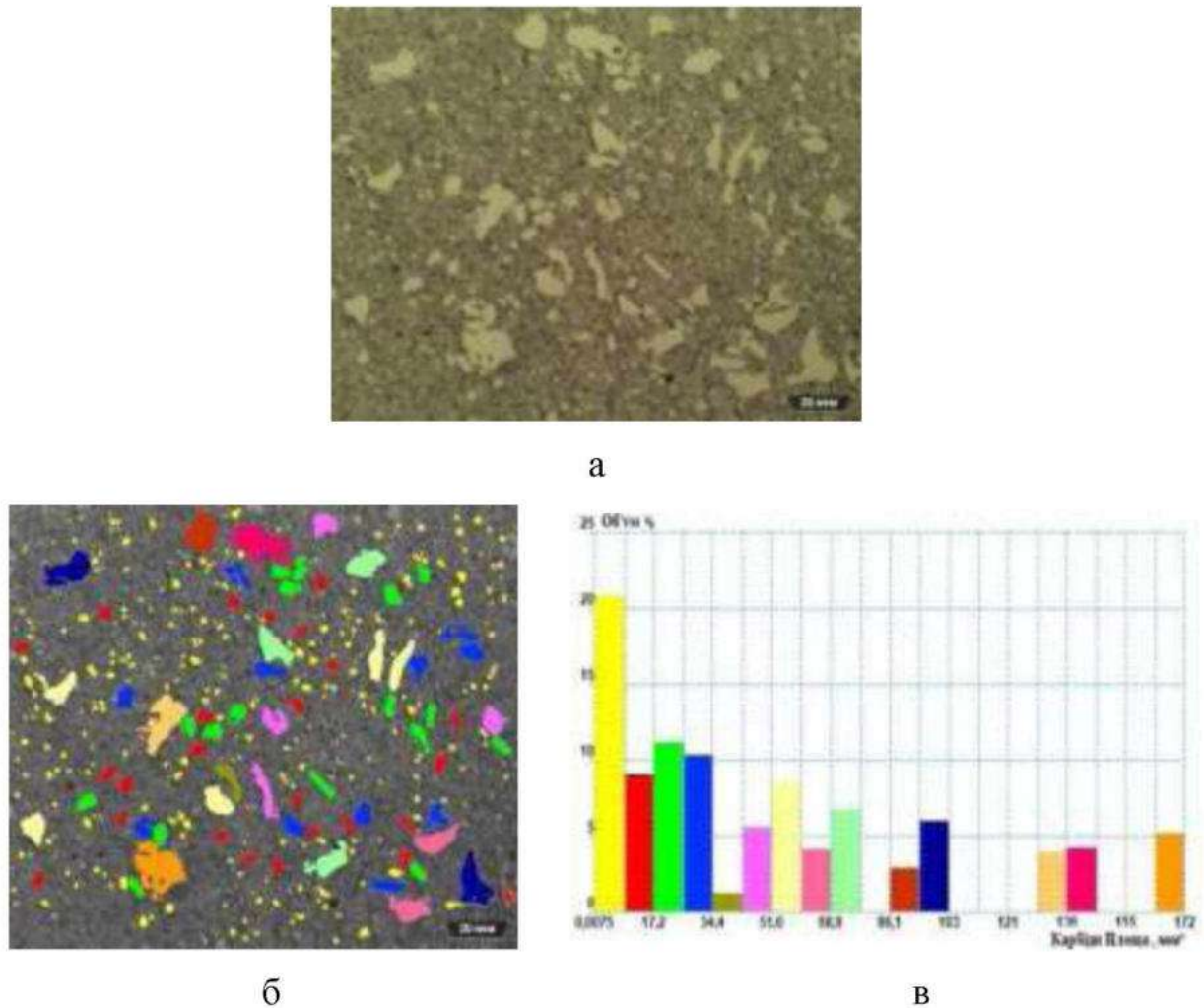


Рисунок 3.6 – Зображення структури металу в середній частині інструмента (а) з виділенням карбідної складової по площі (б) та, відповідна гістограма (в)

При дослідженні зображень мікроструктури металу в середній частині пакувального інструмента були отримані дані про те, що площа великих спецкарбідів коливається в межах 129-172мкм<sup>2</sup>, а їх кількість у полі зору шліфа не перевищує 3 шт. В той же час, виявлено максимальну частку дрібних карбідів у кількості 1410 шт., що складає 20,8% від усього обсягу карбідної фази. При цьому загальна кількість карбідів становить 14,4% від частки матриці металу середньої зони інструмента. Досліджуване зображення структури інструмента з виділенням зеленим кольором карбідної складової показано на рис. 3.7.



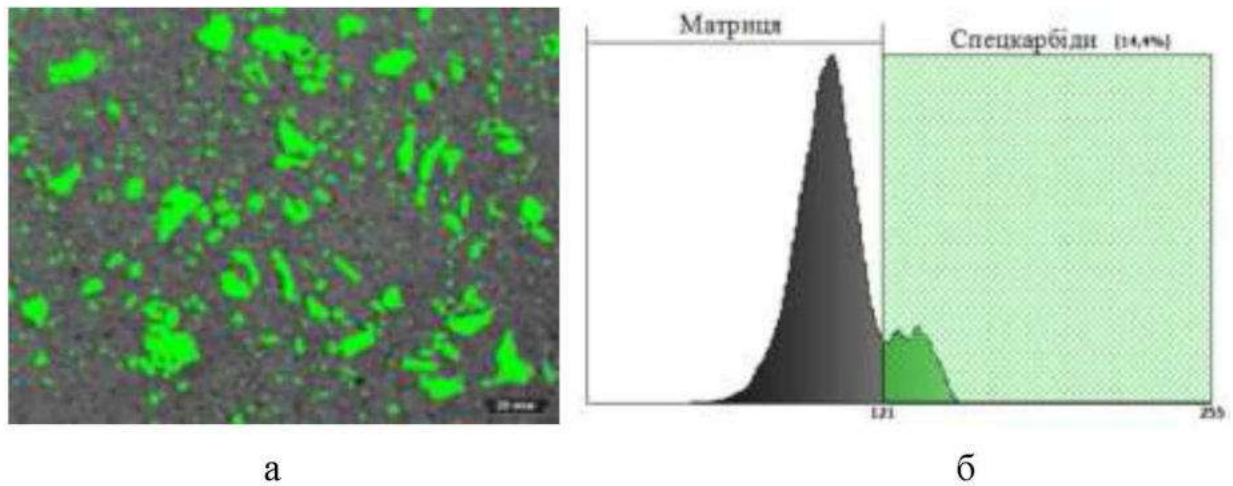


Рисунок 3.7 – Зображення спецкарбідів (а) та відповідна гістограма структурних складових металу в середній зоні інструмента (б)

В результаті металографічного аналізу в полі аналізованого інструмента у зоні його робочої поверхні виявлено структурну неоднорідність по перетину. На глибину до 100мкм від краю поверхні відсутні великі спецкарбіди. По мірі віддалення вглиб зразка площа та об'єм карбідів збільшуються.

Результати оцінки кількості карбідів в структурі металу робочої поверхні інструмента, в залежності від їх розміру, наведено в Додатку Б табл. Б.3. Після експлуатації в робочій зоні та дії напружень 70,0% від усієї кількості складають дрібні карбіди. Їх розмір не перевищує 8,41мкм. Додатково проаналізували зону шириною 100мкм від краю робочої поверхні і встановили, що максимальний розмір карбідів досягає 91,4мкм. При цьому 69,2% від усієї кількості, а саме 488 карбідів не перевищують 4,75мкм.

Результати кількісної оцінки площі кожного розміру карбідної складової та його обсягу з краю робочої поверхні представлені у вигляді гістограм (рис. 3.8.в).

Відмінність в розмірах карбідів у металі інструмента зі сталі X12 пов'язана з двома факторами. На першому етапі впливають умови їх формування в процесі вилівки металу та подальшою деформацією при експлуатації. Виявлені зміни розмірів карбідної фази в робочій зоні. Під дією

напружень відбувається не тільки подрібнення таких включень, а й їх упорядкування з формуванням стрічок та сітки.

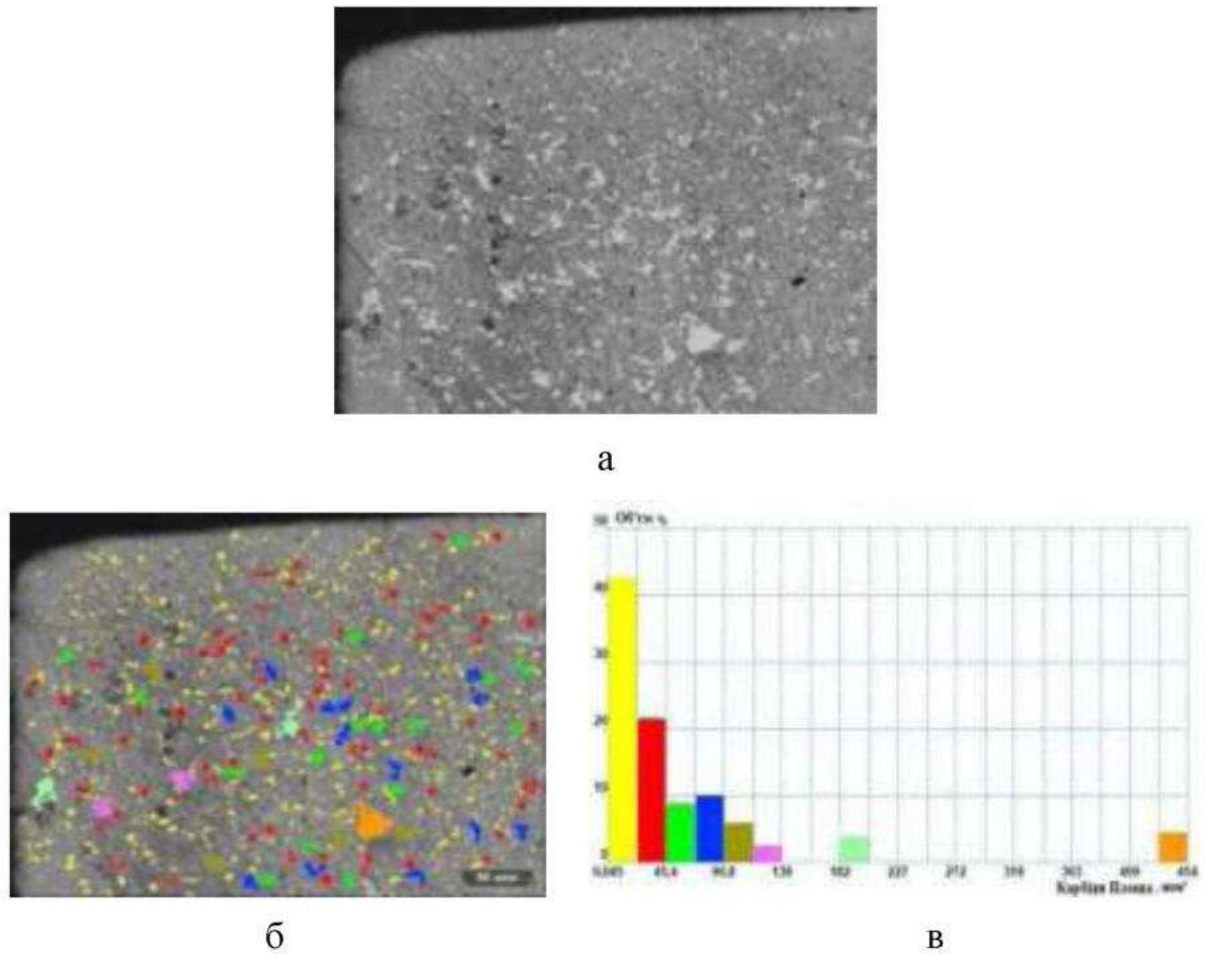


Рисунок 3.8 – Зображення структури металу біля краю робочої поверхні інструмента (а) з виділенням карбідної складової по площі (б) та відповідна до них гістограма (в)

При дослідженні зображень мікроструктури металу по краю робочої поверхні інструмента встановили, що максимальна кількість дрібних карбідів досягає 1387 шт. та вони займають 42,7% від усього обсягу карбідної складової. Крім цього, виявлено один великий карбід площею 431-454мкм<sup>2</sup>. Загальна кількість карбідів досягає 8,15% від матриці металу по краю робочої поверхні інструмента (рис. 3.9).

Порівняльно проаналізували кількісні та якісні структурні зміни складу металу двох зон інструмента (див. рис. 3.7 і рис. 3.9). Слід зазначити, що по краю робочої поверхні не тільки виявлено в 1,77 разів меншу кількість



включень карбідної фази (інтервал кольорів 160 - 255), але вони відрізняються і діапазоном кольорових відтінків, що свідчить про зміну концентрації в них основних компонентів. В процесі експлуатації відбувається розпад менш стабільних структурних складових, і це супроводжується зменшенням частки карбідів до 8,15% з максимальною концентрацією вуглецю (оцінено за гамою кольорів, які відповідають раніше отриманим результатам [324]).

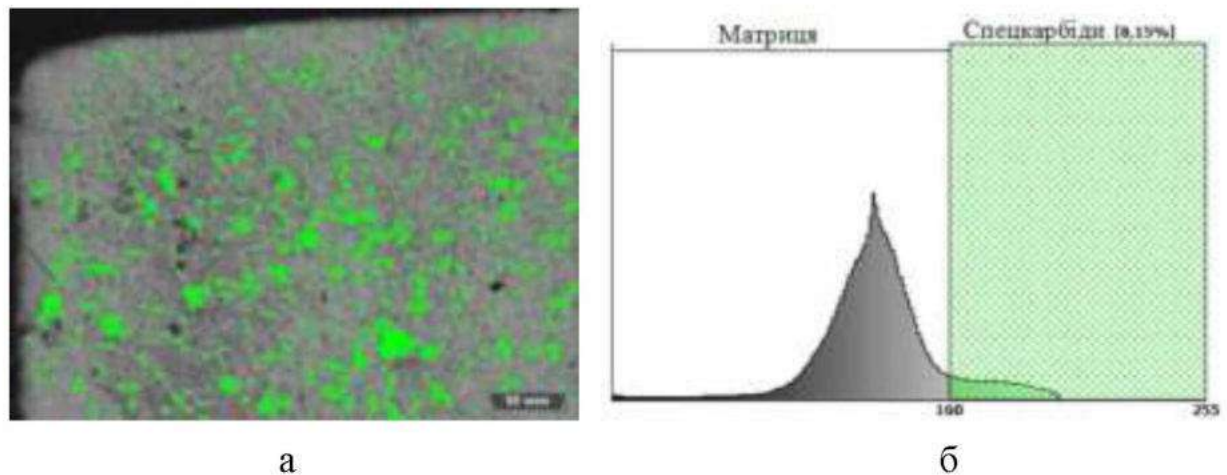
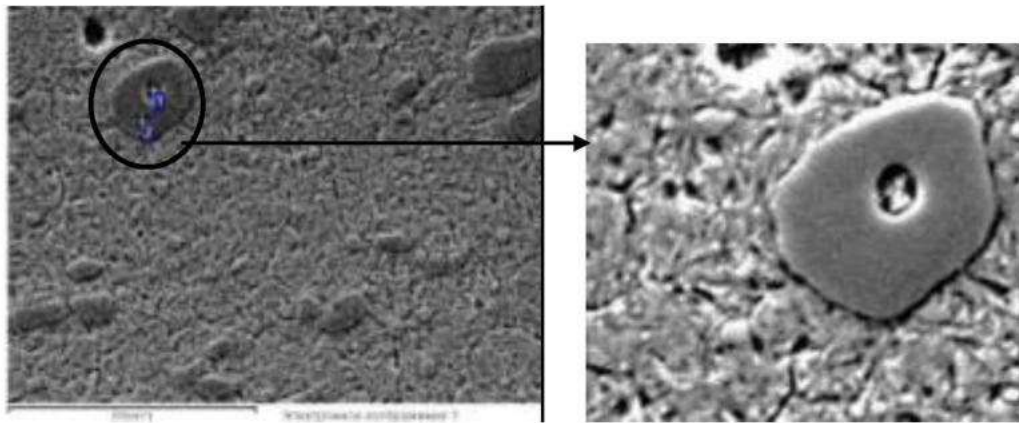


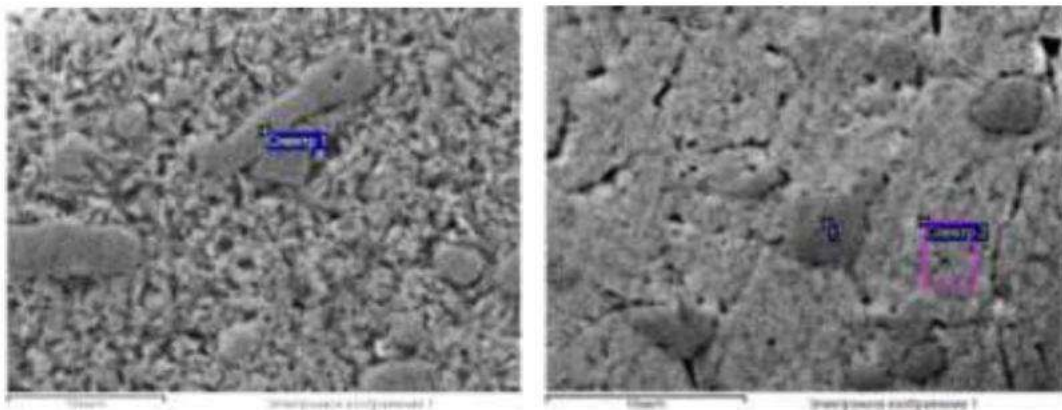
Рисунок 3.9 – Зображення спецкарбідів (а) і відповідна гістограма структурних складових металу на краю робочої поверхні інструмента (б)

Виявлена неоднорідність структури з метастабільною карбідною фазою по перетину інструмента може істотно знизити експлуатаційні властивості деталі. Це відбувається в результаті подрібнення таких карбідів з 14,4% до 8,15% під дією виникаючої напруги протягом терміну служби. Від робочої поверхні вглиб інструмента під кутом  $45^\circ$  під дією напружень відбувається упорядкування дисперсних карбідів, які є осередками зародження тріщин. В процесі експлуатації відбуваються розпад цих карбідів, дифузія вуглецю і хрому, що підтверджують результати зонального визначення цих компонентів мікрорентгеноспектральним методом (рис.3.10).

Локально визначали хімічний склад матриці та спецкарбідів хрому в різних зонах інструмента. У їх центральній частині карбіди містять до 44,11% Cr (табл.3.3), концентрація якого істотно зменшується біля краю робочої поверхні і сягає лише 26,98 – 27,64% (табл.3.4).



а



б

в

а – в центральній частині ножа; б, в – біля краю робочої поверхні

Рисунок 3.10 – Зображення мікроструктури

Встановлено, що в процесі експлуатації на краю робочої поверхні знижується концентрація вуглецю в карбідній фазі. Виявлена локальна карбідна неоднорідність супроводжується зниженням концентрації хрому біля краю робочої поверхні в порівнянні з центральною частиною інструмента на 6,7% і підвищенням вмісту вуглецю в 1,58 раз (табл.3.5).

Таблиця 3.3 – Хімічний склад структури металу в центральній частині інструмента (рис.3.10, а)

Спектр	C	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Аналізована зона
1	4.70	0.27	11.82	0.69	82.21	0.30	Матриця
2	8.55	-	44.11	-	47.34	-	Карбід

Таблиця 3.4 – Локальний спектральний аналіз біля краю робочої поверхні в зоні подрібнення карбідів при експлуатації

Спектр	C	Na	Si	V	Cr	Mn	Fe	Mo	O	Примітка
1	4.53	-	-	0.15	27.64	-	29.53	0.34	37.81	рис.3.10,б
1	7.09	-	0.16	0.22	26.98	-	65.55	-	-	рис.3.10,в
2	3.67	0.28	0.33		8.28	0.39	87.06	-	-	

Таблиця 3.5 – Інтегральний аналіз центральної частини ножа (рис.3.11) та біля краю робочої поверхні (рис.3.12)

Елемент	Ваговий %	
	Центральна частина	Біля краю робочої поверхні після експлуатації
C	6.85	10.83
Al	0.10	0.22
Si	0.28	0.22
Cr	12.17	11.36
Mn	0.44	0.41
Fe	78.65	64.55
Cu	1.07	1.21
Mo	0.45	-
O	-	10.75
Ni	-	0.17
S	-	0.14
Cl	-	0.07
V	-	0.06
Всього	100.00	100.00

Розподіл компонентів вивчали з використанням термоелектронної емісії (див.рис.3.11 та рис.3.12). Встановлено, що частка заліза в дрібних карбідах зменшується більшою мірою, ніж знижується концентрація хрому, а вуглець розподіляється по аналізованій зоні більш рівномірно.

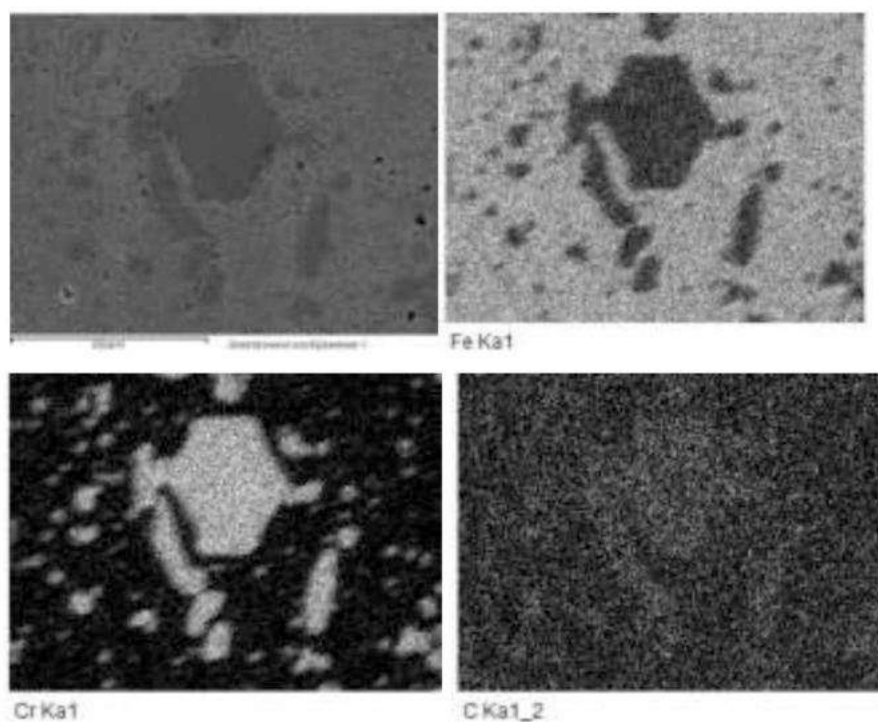


Рисунок 3.11 – Розподіл компонентів в центральній частині ножа.

Термоелектронна емісія

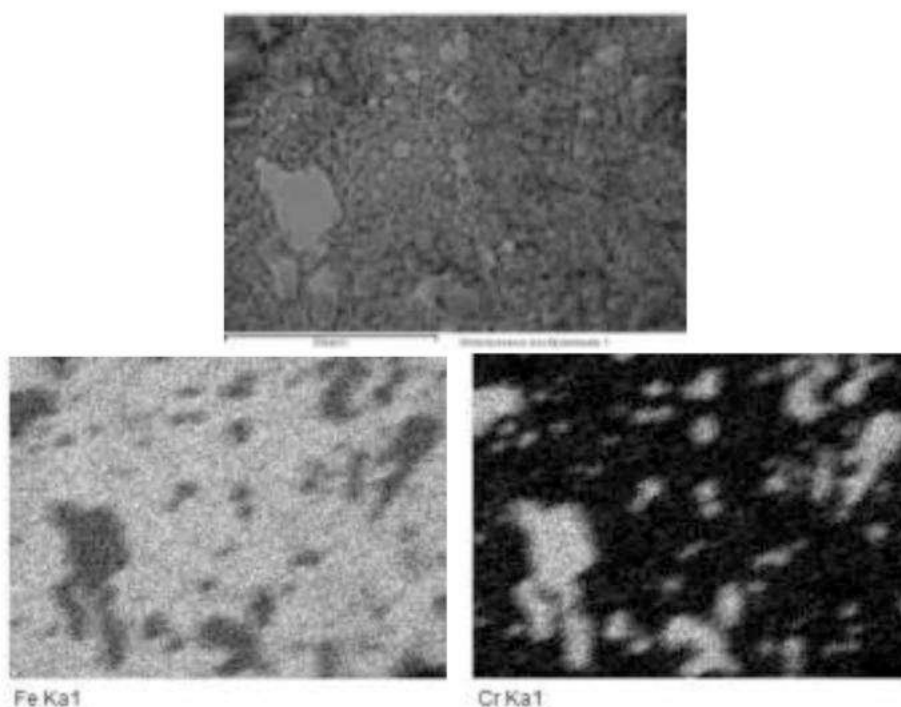


Рисунок 3.12 – Розподіл компонентів біля краю робочої поверхні.

Термоелектронна емісія

Аналізом показано, що біля краю робочої поверхні (ближче до зони впливу максимальних напружень) відзначається найбільш інтенсивна дифузія заліза зі спецкарбіду хрому.



Сформована неоднорідність фаз (пов'язана з подрібненням легованих карбідів під дією виникаючої напруги) по перетину інструмента істотно знижує експлуатаційні властивості деталі.

### 3.2.3. Теоретичні дослідження структуроутворення в процесі експлуатації

Для якісного і кількісного аналізу структури і оцінки дисперсності всередині кожної фази, пов'язаної з виявленою локальною неоднорідністю, додатково використовували спеціально розроблений і вдосконалений оптико-математичний метод опису металографічних зображень [325, 326], який засновано на аналізі пікселів отриманого цифрового металографічного зображення в горизонтальному і вертикальному напрямках. Також, для теоретичного опису процесів структуроутворення, як у вихідному стані, так і в умовах експлуатації, використовували сучасний чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь та обчисленням частинних похідних [327-330]. Для вирішення двомірних задач використовували прямокутну сітку [331], яку вибирали таким чином, щоб на ній можливо було легко апроксимувати похідні за допомогою кінцевих різниць.

Вирази для кінцево - різницевої апроксимації похідних [332] отримали з розкладання функції в ряд Тейлора:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \Delta x^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x^3} \Delta x^3 + \dots \quad (3.1)$$

З використанням індексів точок вираз (3.1) можна записати у вигляді:

$$f_{i+1} = f_i + \frac{\partial f_i}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} \Delta x^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f_i}{\partial x^3} \Delta x^3 + \dots \quad (3.2)$$

Отримуємо

$$\frac{\partial f_i}{\partial x} = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + \theta(x) \quad (3.3)$$

де  $\theta(x)$  – залишок, відкинувши який, отримуємо апроксимацію першої похідної:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x} \approx \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} \text{ або } \frac{\partial f_i}{\partial x} \approx \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} \text{ або } \frac{\partial f_i}{\partial x} \approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} \quad (3.4)$$

Аналогічні розрахунки для функції з координатами  $y$ .

Апроксимацію другої похідної отримали, як відношення приросту функції (першої похідної) до приросту аргументу:

$$\frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (3.5)$$

Апроксимація третьої та четвертої похідних мають наступний вигляд:

$$\frac{\partial^3 f_i}{\partial x^3} \approx \frac{\frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} - \frac{f_i - 2f_{i-1} + f_{i-2}}{\Delta x^2}}{\Delta x} = \frac{f_{i+1} - 3f_i + 3f_{i-1} - f_{i-2}}{\Delta x^3} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial^4 f_i}{\partial x^4} \approx \frac{\frac{f_{i+2} - 2f_{i+1} + f_i}{\Delta x^2} - 2\frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x^2} + \frac{f_i - 2f_{i-1} + f_{i-2}}{\Delta x^2}}{\Delta x^2} = \frac{f_{i+2} - 4f_{i+1} + 6f_i - 4f_{i-1} - f_{i-2}}{\Delta x^4} \quad (3.7)$$

На підставі залежностей (3.4) та (3.5) теоретично досліджено зміни щільності структури (3.8) та дифузію хімічних компонентів (3.9) на оцифрованих зображеннях структури металу інструмента у вигляді прямокутної сітки пікселів, на якій задані значення функції  $C(x,y)$  (в даному випадку це кольори  $c_{ij}$ ).

$$D(x, y) = \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3.8)$$

$$L(x, y) = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (3.9)$$

де  $D(x,y)$  – дивергенція;  $L(x,y)$  – лапласіан.

Функція координат пікселя металографічного зображення  $C(x,y)$  (з координатами  $x$  і  $y$ ), в скінченно-різницевому представленні матиме вигляд матриці  $C_{ij}$ :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} c_{i-1,j-1} & c_{i-1,j} & c_{i-1,j+1} \\ c_{i,j-1} & c_{i,j} & c_{i,j+1} \\ c_{i+1,j-1} & c_{i+1,j} & c_{i+1,j+1} \end{pmatrix},$$

де в якості координат використано піксель зображення (відносно центрального елемента  $c_{ij}$ :  $i$  – номер рядка,  $j$  – номер стовпця);  $c_{ij}$  – колір.



Скінченно-різницевий аналог (3.8) і (3.9) в напрямку вісей  $x$  і  $y$  з кроком сітки  $\partial x = \partial y = 1$  має наступний вигляд:

$$D_1 = |c_2 + c_4 - 2c_1| \quad (3.10)$$

$$L_1 = |c_2 + c_4 + c_6 + c_8 - 4c_1| \quad (3.11)$$

Пікселі з зазначеними кольорами розташовані згідно з рис.3.13.

$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{15}$	$c_{16}$
$c_{11}$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_{17}$
$c_{10}$	$c_2$	$c_1$	$c_6$	$c_{18}$
$c_{25}$	$c_9$	$c_8$	$c_7$	$c_{19}$
$c_{24}$	$c_{23}$	$c_{22}$	$c_{21}$	$c_{20}$

Рисунок 3.13 – Схема розташування точок (пікселів) та їх нумерація навколо середньої

Зі збільшенням значення дивергенції інтенсивніше відбуваються структурні зміни.

Так як в роботі розглядаються процеси структуроутворення в наноструктурних покриттях, тому необхідно враховувати взаємодію усіх точок на зображенні. Якщо розглядаються похідні у напрямку під кутом  $45^\circ$  до вісей  $x$  і  $y$ , то крок сітки буде більший. Тому формула (3.9) для визначення лапласіану в напрямку під кутом  $45^\circ$  буде виглядати наступним чином:

$$L_2 = |c_3 + c_5 + c_7 + c_9 - 4c_1|/2. \quad (3.12)$$

Середнє значення дифузії хімічних елементів в структурі нанопокриття оцінювали, як з урахуванням в напрямку осей  $x$  і  $y$ , так і під кутом  $45^\circ$ :

$$L = (L_1 + L_2)/2 \quad (3.13)$$

Значення дивергенції у напрямку під кутом  $45$  градусів до осей  $x$  і  $y$  визначали у наступному вигляді:

$$D_2 = |c_3 + c_5 - 2c_1|/\sqrt{2}, \quad (3.14)$$

Середнє значення щільності фрагментів зображення структури (оцінено за дивергенцією) покриття розраховували за формулою:

$$D = (D_1 + D_2) / 2. \quad (3.15)$$

Відповідно, третій лапласіан записується як:

$$L_3 = |c_{10} + c_{14} - 3c_2 + 6c_1 - 3c_4 - c_6 - c_8| \quad (3.16)$$

Залежність (3.16) є кінцево – різницеvim аналогом формули:

$$L_3 = \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 c}{\partial y^3}. \quad (3.17)$$

Четвертий лапласіан записується як:

$$L_4 = |c_{10} + c_{14} + c_{18} + c_{22} + 12c_1 - 4c_2 - 4c_6 - 4c_4 - 4c_8|. \quad (3.18)$$

Залежність (3.18) є кінцево – різницеvim аналогом формули:

$$L_4 = \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 c}{\partial y^4}, \quad (3.19)$$

Узагальнений градієнт оцінювали за абсолютною величиною (є середньої ефективною швидкістю зміни кольору, що відповідає інтенсивності виникаючих деформацій):

$$g = \frac{|c_2 - c_1| + |c_4 - c_1| + |c_6 - c_1| + |c_8 - c_1|}{4} \quad (3.20)$$

Середньоквадратичне відхилення кольору зображення оцінювали по залежності:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(c_1 - \bar{c})^2 + (c_2 - \bar{c})^2 + (c_4 - \bar{c})^2 + (c_6 - \bar{c})^2 + (c_8 - \bar{c})^2}{5}}, \quad (3.21)$$

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + c_4 + c_6 + c_8}{5}, \quad (3.22)$$

Для металографічного аналізу структури металу використовували підготовлений по перетину інструмента шліф. Всього аналізували 18 фотографій різних зон інструмента (Додаток Б, рис.Б.2). Такі зображення були отримані на електронному мікроскопі (11шт.) і додатково 7 на оптичному. На

отриманих металографічних зображеннях структур розраховували наступні показники:

- абсолютне значення дивергенції (даний показник описує щільність фрагменту зображення. чим більше значення дивергенції, тим інтенсивніше відбуваються структурні зміни);

- абсолютні значення першого, третього і четвертого лапласіанів відповідно (описують дифузію хімічних компонентів);

- узагальнений градієнт оцінювали за абсолютною величиною (є середньою ефективною швидкістю зміни кольору, що відповідає інтенсивності виникаючих деформацій).

Результати значень описаних функцій наведено в табл.3.6. Використовуючи сучасний чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь та обчисленням приватних похідних, теоретично дослідили зображення структури металу інструмента, які були отримані з електронного та оптичного мікроскопів при збільшенні до 2000 та 500 крат відповідно. Перше, четверте, п'яте, шосте зображення були одержані з електронного мікроскопу і дванадцять фото - з оптичного, та вони відносяться до краю робочої поверхні. Зображення 9-11 - це бічна поверхня ножа, що піддається деформації при експлуатації.

В результаті якісних та кількісних теоретичних досліджень 18 зображень структури металу інструмента виявлено структурні перетворення, що супроводжуються суттєвими локальними змінами. Значний розкид у 1,63 рази біля краю робочої поверхні в отриманих значеннях пов'язаний з подрібненням спецкарбідів та інтенсифікацією дифузійних процесів, наявністю мікропор й тріщин, що утворилися в процесі пластичної деформації і руйнування карбідної фази, а також неметалевих включень, які є концентраторами напружень. Максимальна дифузія хімічних компонентів та виникаючі структурні зміни (див. табл. 3.6, фото №4) характерні для зображення з пошкоджуваністю у вигляді тріщин.

Таблиця 3.6 – Значення середніх аналізованих функцій

Колір	Середньо-квадратичне відхилення кольору	Узагальнений градієнт	Лапласіан	3-й лапласіан	4-й лапласіан	Дивергенція	№ фото
72,3	42,7	43,2	127,3	215,3	407,8	71,7	1
103,3	54,0	46,7	146,8	253,8	478,4	82,9	4
95,5	32,5	32,4	97,0	168,7	317,1	55,3	5
107,1	28,9	30,5	89,8	152,7	288,6	50,8	6
110,7	32,1	32,8	95,6	164,3	310,0	54,9	2
128,7	29,5	31,6	94,0	157,0	295,7	53,3	3
117,1	29,6	29,5	85,8	146,4	275,5	49,3	7
143,4	51,6	47,9	142,2	250,0	473,4	81,6	8
93,6	23,1	22,5	68,1	121,0	231,3	37,8	9
58,4	15,7	15,6	48,3	83,1	156,9	27,0	10
95,0	29,2	25,7	75,2	127,8	236,9	45,2	11
112,6	18,0	14,2	47,9	85,6	161,1	27,0	12
43,0	22,3	16,7	62,2	117,2	228,3	32,5	13
41,5	21,1	15,7	58,6	110,6	215,1	30,7	14
95,5	17,6	13,8	48,2	88,4	168,8	26,6	15
89,3	17,3	13,6	48,3	89,2	171,3	26,3	16
60,6	23,6	18,5	64,0	116,9	222,8	35,5	17
60,8	23,5	18,5	64,0	117,2	223,3	35,4	18

Отримані результати дозволили оцінити інтенсивність виникаючих деформацій та структурних змін біля краю робочої поверхні, які на 10,36% перевищують досліджувані показники в центральній частині інструмента.

### 3.3. Дослідження мінливості фізико-механічних характеристик інструмента зі сталі X12 в процесі експлуатації

Так як структура інструмента зі сталі X12 гетерогенна, то є можливість дослідити властивості окремо матриці та легованих спецкарбідів на макро-, мікро- та нанорівнях, щоб виявити оптимальні характеристики, які найбільш чутливі до структурних змін. Усі дослідження проводили порівняльно по двох зонах: на робочій поверхні та у центральній частині інструмента.

У зв'язку з тим, що в процесі експлуатації відбувається руйнування зміцнюючої карбідної фази у вихідному металі, то на першому етапі досліджували фізико-механічні характеристики на нанорівні окремо кожної структурної складової з визначенням мінливості властивостей інструмента.

На другому етапі для своєчасного контролю структурного стану інструмента використовували неруйнівний метод з визначенням механічних характеристик на макро- і мікрорівні та оцінкою динаміки їх змін в процесі експлуатації на стаціонарному автоматизованому твердомірі мікро-Віккерс UTT HVmicro-1 та ультразвуковому портативному твердомірі UTT ТКМ-459М. Визначали коректність застосування портативного твердоміру при оцінці механічних властивостей металу в умовах виробництва.

На третьому етапі на основі статистичної вибірки після експлуатації проведено теоретичні дослідження ступеня вертикальної та горизонтальної неоднорідності з оцінкою анізотропії властивостей для прогнозування стабільності інструмента.

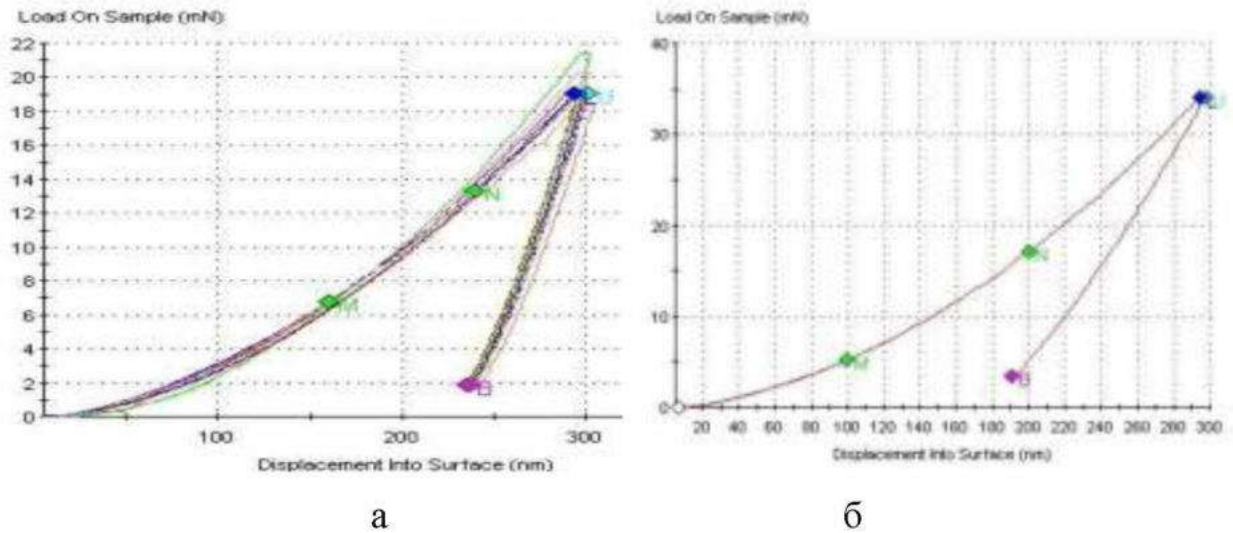
### **3.3.1. Оцінка властивостей структурних складових високовуглецевої легованої сталі**

Для визначення локальних пружних і пластичних властивостей структурних складових металу інструмента використовували метод вдавлювання наноіндентора з реєстрацією глибини його проникнення при зростанні навантаження та записом діаграм (рис.3.14.) (за допомогою приладу «Nanoindenter G200»). Вимірювання проводили до глибини впровадження індентора 300нм [333].

На підставі отриманих діаграм впровадження оцінювали пружне відновлення різних структурних складових за величиною відносної зміни глибини відбитка при знятті навантаження за формулою 2.4. В основному металі матриці пружне відновлення відбитка індентора становить 20,8%. Даний показник в спецкарбіді досягає 36,1%.

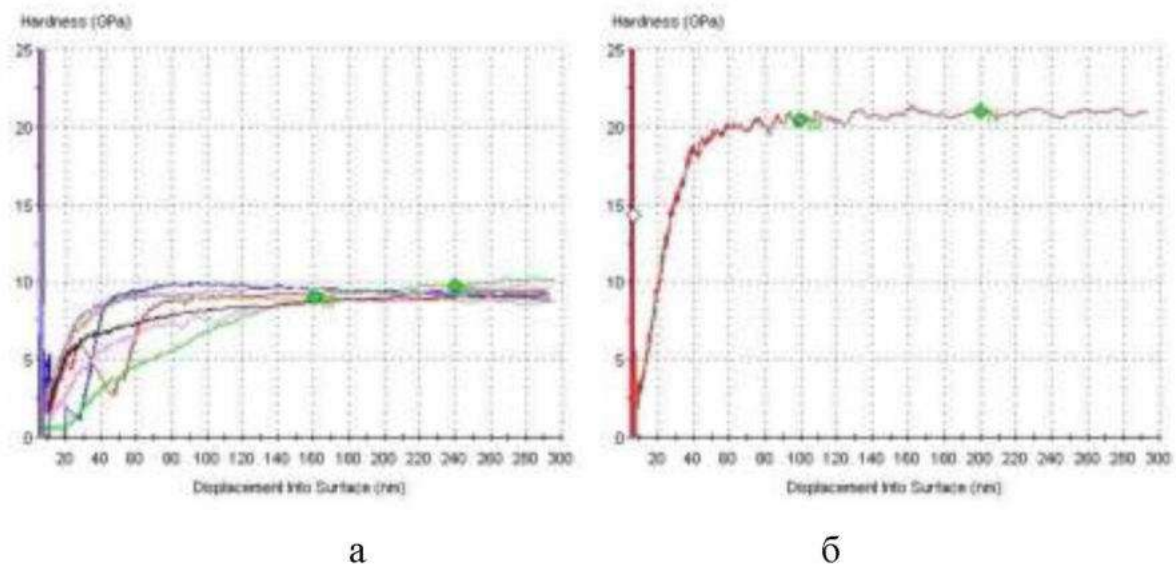
Середнє значення нанотвердості оцінювали за найбільш стабільними результатами на глибині 160 – 240нм. Проведені дослідження показали, що

нанотвердість сталі X12 досягає 9,2 ГПа (рис.3.15.,а) та розкид показань не перевищує 4,28 %.



а – метал матриці; б – спецкарбіди  $Cr_7C_3$

Рисунок 3.14 – Діаграми проникнення індентора при наноіндентуванні інструмента зі сталі X12

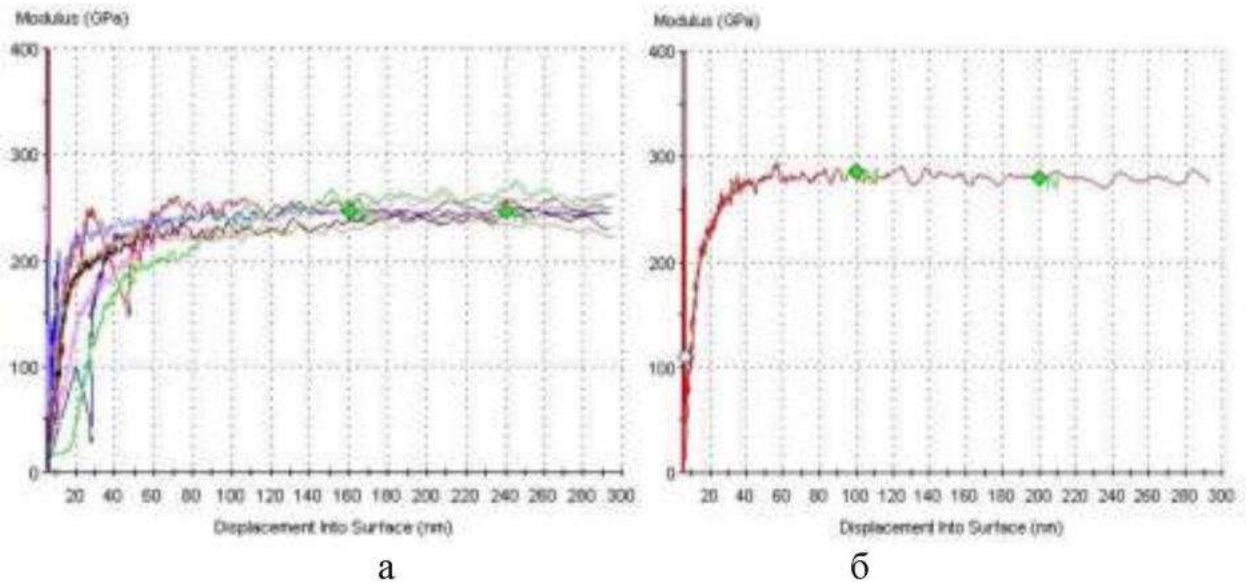


а – метал матриці; б – спецкарбіди  $Cr_7C_3$

Рисунок 3.15 – Змінення нанотвердості в залежності від глибини проникнення індентора для інструмента зі сталі X12

За результатами випробувань середнє значення модуля пружності для матриці інструмента зі сталі X12 складало 246,4 ГПа (рис.3.16.,а). Розкид отриманих статистичних вимірювань дорівнює 5,39 %.





а – метал матриці; б – спецкарбіди  $Cr_7C_3$

Рисунок 3.16 – Показники зміни модуля пружності в залежності від глибини проникнення індентора для інструмента зі сталі X12

Вимірювання фізико - механічних характеристик металу інструмента підтвердили зроблене раніше припущення про наявність в структурі більш твердих включень (спецкарбідів). Отримані дані свідчать про те, що вони мають в 2,2 рази вищий рівень нанотвердості, ніж матриця (табл.3.7). Середнє значення досягає 20,33 ГПа (рис.3.15., б). При цьому, в результаті проведених випробувань встановлено, що спецкарбіди також мають й більш високі пружні властивості. Модуль їх пружності дорівнює 275,88 ГПа (рис.3.16.,б) з мінімальним розкидом показань, який не перевищує 1,69%.

На підставі отриманих даних при наноіндентуванні розраховували за формулами 2.5. - 2.7 ефективний модуль пружності  $E^*$ , межу текучості  $\sigma_T$ , модуль зсуву  $G$  та коефіцієнт опору пластичній деформації  $H^3/E^{*2}$ . Усі оцінені характеристики спецкарбідів суттєво перевищують показники матриці інструмента. Максимальний коефіцієнт стійкості до пластичної деформації характерний для карбідної складової і він досягає 0,101, що майже в 9 разів вище, ніж у основного металу.

Знаючи нанотвердість кожної структурної складової, а також відсоток виявленої карбідної фази в металі інструмента, оцінили зміни середнього значення даного показника в кожній зоні. Так як в процесі експлуатації інструмента частка спецкарбідів з нанотвердістю 20,33 ГПа змінюється з 14,4% до 8,14%. Це призводить до зниження середнього показника по всій робочій поверхні на 6,89% та свідчить про початок деградаційних процесів.

Таблиця 3.7 – Фізико - механічні характеристики металу інструмента зі сталі X12

№	E GPa	H GPa	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup>	E*	H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	G, GPa	σ <sub>r</sub> , GPa
<b>Матриця металу</b>								
1	248,499	9,414	0,038	0,014	265,06	0,012	155,31	3,14
2	242,637	9,371	0,039	0,014	258,81	0,012	151,65	3,12
3	259,652	9,436	0,036	0,012	276,96	0,011	162,28	3,15
4	235,89	8,796	0,037	0,012	251,62	0,011	147,43	2,93
5	254,216	9,045	0,036	0,011	271,16	0,010	158,89	3,02
6	238,713	8,919	0,037	0,012	254,63	0,011	149,20	2,97
7	245,074	9,345	0,038	0,014	261,41	0,012	153,17	3,12
Середнє	246,383	9,189	0,037	0,013	262,81	0,011	153,99	3,063
<b>Спецкарбіди</b>								
1	275,962	20,585	0,075	0,115	294,36	0,101	172,48	6,86
2	271,197	19,682	0,073	0,104	289,28	0,091	169,50	6,56
3	280,486	20,736	0,074	0,113	299,18	0,100	175,30	6,91
Середнє	275,882	20,3343	0,074	0,111	294,27	0,097	172,43	6,78

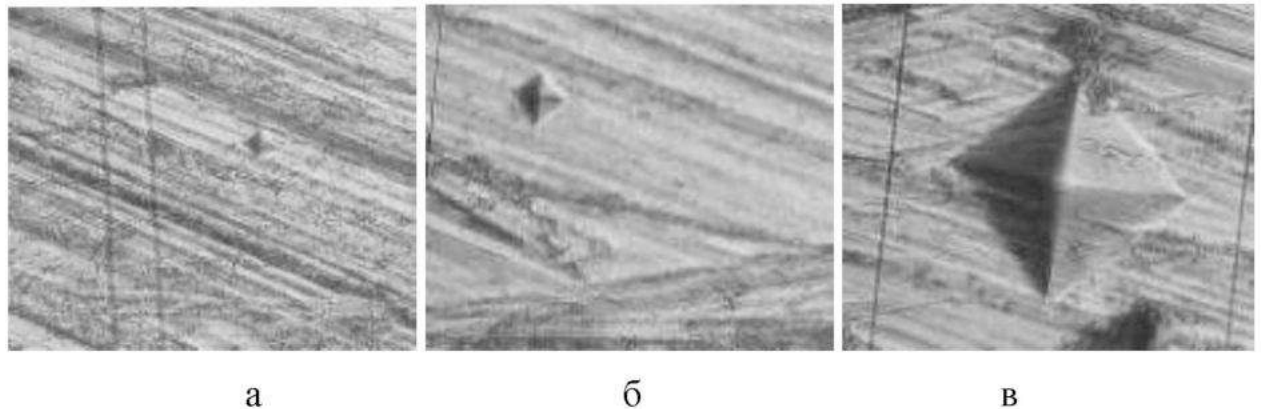
### 3.3.2. Визначення механічних характеристик на макро- і мікрорівні

Для своєчасного контролю структурного стану різального інструмента на кондитерському виробництві запропоновано використання неруйнівного методу з визначенням механічних характеристик на макро- і мікрорівні та оцінкою динаміки їх змін в процесі експлуатації [334]. Вимірювання здійснювали на стаціонарному автоматизованому твердомірі мікро-Віккерс



УІТ HVmicro-1 та ультразвуковому портативному твердомірі УІТ ТКМ-459М.

Зображення відбитків індентора на аналізованій робочій поверхні інструмента при різних величинах прикладеного навантаження, а також отримані значення твердості та мікротвердості представлені на рис. 3.17 і табл. 3.8 відповідно.



а – 25г, б – 50г, в – 1кг

Рисунок 3.17 – Зображення відбитків індентора при різних навантаженнях

Середнє значення мікротвердості при навантаженні 25г (0,245Н) по поверхні пакувального ножа становило  $761,42 \text{ кгс/мм}^2$  при максимальному розкиді показань до  $256,1 \text{ кгс/мм}^2$ , що дорівнює  $\sim 33,6\%$ . Імовірно, що отримана різниця в діагоналях вимірювань свідчить про структурну неоднорідність та наявність легованих карбідів різних розмірів та їх нерівномірний розподіл в металі інструмента.

Зі збільшенням навантаження до 50г (0,49Н) зростають значення твердості, які досягають  $800,36 \text{ кгс/мм}^2$  з одночасним зменшенням розкиду показань до  $82,14 \text{ кгс/мм}^2$ , що становить ( $\sim 10,3\%$ ).

З підвищенням навантаження збільшується і глибина проникнення індентора в поверхню зразка (рис. 3.18).

Середнє значення твердості при навантаженні 1кг (9,807Н) складало  $835,44 \text{ кгс/мм}^2$ , при цьому розкид показників не перевищував  $4,7\%$ . Це пояснюється тим, що метод визначення твердості є менш чутливим

показником при локальних оцінках ступеня неоднорідності структури в порівнянні з мікротвердістю.

Таблиця 3.8 – Результати вимірювання твердості та мікротвердості по поверхні інструмента, отримані на твердомірі мікро-Віккерс UIT HVмікро-1

№	Твердість та мікротвердість, кгс/мм <sup>2</sup>	Діагоналі індентора, мкм		Навантаження
		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	
1	784,5	7,38	8,8	25г (0,245 Н)
2	681,1	8,5	11,13	
3	564,5	9,06	9,00	
4	759,5	7,75	7,88	
5	1017,5	6,38	6,63	
Середнє	<b>761,42</b>			
1	831,1	10,69	10,50	50г (0,49 Н)
2	724,5	8,94	11,31	
3	831,1	10,69	10,50	
4	732,6	11,56	11,50	
5	882,5	8,50	12,00	
Середнє	<b>800,36</b>			
1	855,3	45,25	47,94	1кг (9,807 Н)
2	830,6	49,63	49,56	
3	857,6	45,31	45,25	
4	796,5	46,13	50,38	
5	837,2	46,56	46,63	
Середнє	<b>835,44</b>			

Примітка: d<sub>1</sub> - відповідає горизонтальній діагоналі відбитка, а d<sub>2</sub> – вертикальній

Своєчасний контроль структурного стану інструмента ефективно здійснювати при виробництві неруйнівними методами з подальшим аналізом для визначення динаміки його зміни. Це дозволить прогнозувати якість як у виробництві, так і при експлуатації. Для того, щоб оцінити структуроутворення та властивості металу в умовах виробництва та

експлуатації, застосовували ультразвуковий портативний твердомір УІТ ТКМ-459М. Крім досліджень, проведених на стаціонарному автоматизованому приладі мікро-Віккерс УІТ HVmicro-1, порівняльно додатково проаналізували дані, отримані портативним твердоміром. Оцінені показники твердості за методами Віккерса та Бринеля наведено в табл. 3.9.

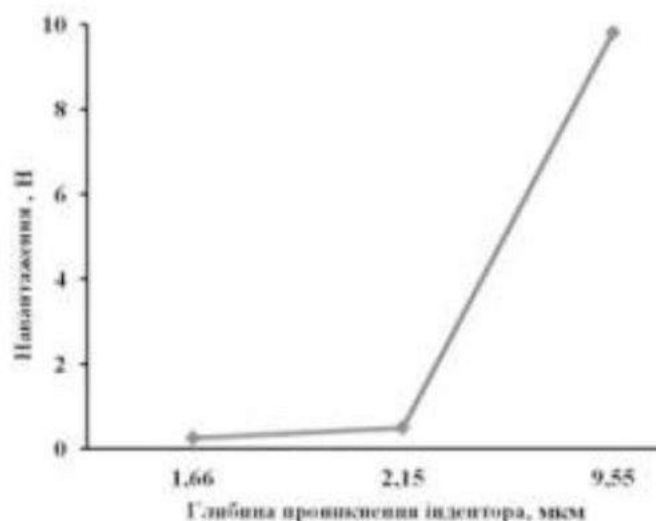


Рисунок 3.18 – Залежність глибини проникнення індентора від величини навантаження

Таблиця 3.9 – Результати вимірювання твердості, отримані на ультразвуковому портативному твердомірі УІТ ТКМ-459М

№	HV, кгс/мм <sup>2</sup>	HB, кгс/мм <sup>2</sup>	Навантаження
1	714	626	1кг (9,807 Н)
2	758	635	
3	725	620	
4	698	625	
5	735	644	
6	704	629	
7	736	627	
8	748	611	
9	702	615	
10	744	623	
Середнє	726,4	625,5	

З аналізу отриманих в табл. 3.9 даних показано, що середнє значення твердості за методом Віккерса при навантаженні 1кг складає 726,4 кгс/мм<sup>2</sup>, при цьому розкид не перевищує 4,35%. Порівняльний аналіз отриманих результатів твердості за Віккерсом (див. табл. 3.8. і табл. 3.9) показав, що твердоміри в обох випадках при однаковому навантаженні 1кг (9,807Н) мають стабільні результати з мінімальним розкидом в отриманих значеннях.

На підставі отриманих значень твердості за Бринелем оцінено межу міцності на розтяг (за формулою 2.3). Даний показник змінюється в межах від 210,8 до 222,2 кгс/мм<sup>2</sup>, що залежить від розміру та складу фаз.

Так як розкид даних з портативного твердоміру не перевищує 4,35%, а зниження твердості від середнього значення більш ніж на 7% свідчать про початок виникнення деградаційних процесів в структурі металу, то це дозволяє рекомендувати застосування даного приладу при контролі структурного стану в процесі експлуатації і прийняття рішень про доцільність подальшого зміцнення.

Для коректного трактування отриманих результатів вимірювання твердості та мікротвердості необхідне проведення комплексних досліджень, тому що не завжди відхилення в отриманих значеннях свідчать про помилку у вимірюваннях. Виявлення істотного розкиду даних може свідчити про:

- структурну неоднорідність та наявність дисперсних карбідних включень зі зміною складу при термообробці;
- різний ступінь деградації металу у відмінних зонах під навантаженням при експлуатації;
- вертикальну та горизонтальну анізотропію властивостей зон виробів для аналізу, пов'язаних з технологіями виробництва та умовами експлуатації.

### **3.3.3. Дослідження анізотропії властивостей ножів**

На основі статистичної вибірки після експлуатації проведено теоретичні дослідження для прогнозування стабільності інструмента.

Порівняльно досліджували ступінь вертикальної та горизонтальної неоднорідності з оцінкою анізотропії властивостей при механічних методах випробування та при математичному моделюванні за формулами:

$$H_1 = \frac{(c_3c_4 + c_2c_1 + c_9c_8 + c_4c_5 + c_1c_6 + c_8c_7)^2}{(c_3^2 + c_2^2 + c_9^2 + c_4^2 + c_1^2 + c_8^2)(c_4^2 + c_1^2 + c_8^2 + c_5^2 + c_6^2 + c_7^2)} \quad (3.23)$$

$$H_2 = \frac{(c_3c_2 + c_4c_1 + c_5c_6 + c_2c_9 + c_1c_8 + c_6c_7)^2}{(c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_2^2 + c_1^2 + c_6^2)(c_2^2 + c_1^2 + c_6^2 + c_9^2 + c_8^2 + c_7^2)} \quad (3.24)$$

При механічних методах випробування визначали оптимальне навантаження на індентор, враховуючи розміри структурних складових. Так як в результаті проведених досліджень зображень мікроструктури металу інструмента було виявлено, що велика частка карбідів (70,0% від усього обсягу карбідної складової) біля краю робочої поверхні мають дрібні розміри та їх площа не перевищує 8,41мкм, а також з урахуванням розмірів відбитків індентора при вимірюваннях твердості та мікротвердості (див. табл.3.8) й глибини його проникнення в поверхню зразка (див. рис.3.18), то в цьому випадку чутливе і допустиме навантаження, при визначенні структурної неоднорідності, становить 25г (0,245Н). Тому подальші дослідження проводили при даному навантаженні. Максимальна мікротвердість легованого спецкарбиду ( $Cr_7C_3$ ), виявленого при навантаженні 25г (0,245Н) в полі зору шліфа, досягає 1604,7 кгс/мм<sup>2</sup>.

За результатами вимірювання горизонтальної та вертикальної діагоналей відбитків індентора при визначенні мікротвердості на стаціонарному автоматизованому твердомірі мікро-Віккерс UIT HVmicro-1 аналізували анізотропію властивостей для різних зон інструмента та відмінних структурних складових. Отримані результати представлені в табл.3.10.

Крім того, оцінювали неоднорідність структури в вертикальному та горизонтальному напрямках за допомогою оптико-математичного методу (табл.3.11). Чим ближче даний показник до одиниці, тим сформована структура більш однорідна.

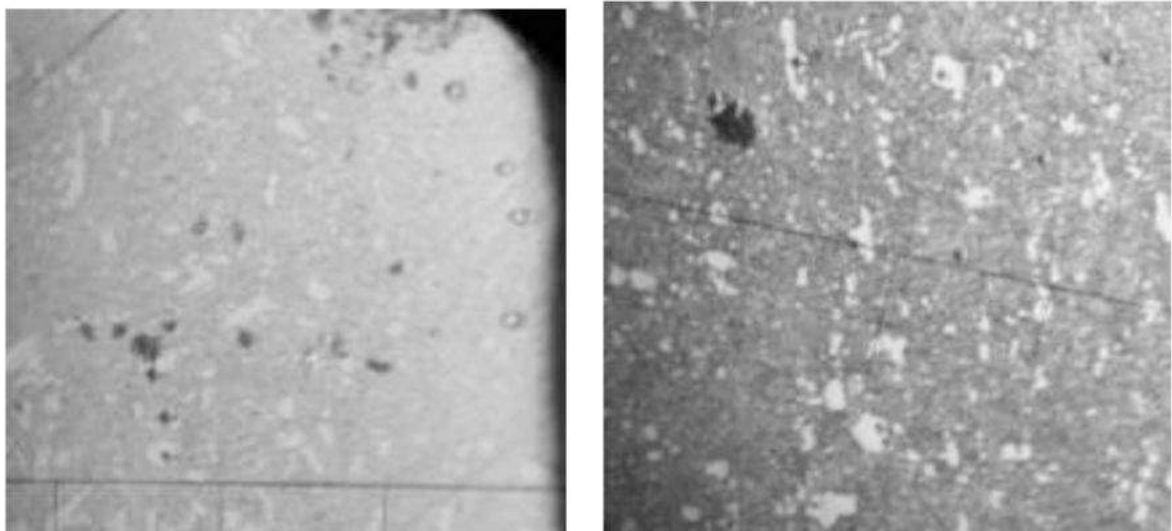
Таблиця 3.10 – Визначення анізотропії структури інструмента

Діагоналі індентора, мкм		Анізотропія структури, %	Відхилення від середнього	Досліджувана зона	
d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>				
5,38	5,44	1,10	7,56	Світлі ділянки (спец. карбіди)	центральна частина зразка (рис.3.19, б)
6	6,75	12,50	3,84		
5,5	6,38	16,00	7,34		
5,75	6,5	11,54	2,88		
5,44	5,56	2,16	6,50		
Середнє для спецкарбідів		8,66			
8,06	8,94	9,84	8,50	Матриця	
7,44	8,94	16,78	1,56		
7,25	8,63	19,03	0,69		
7	8,94	27,71	9,37		
Середнє для матриці		18,34			
Середнє для досліджуваної зони		12,96			
8,06	8,63	7,07	6,24	Матриця	на краю робочої поверхні (рис.3.19, а)
7,88	8,44	7,11	6,20		
7	8,38	19,71	6,40		
7,44	8,88	19,35	6,04		
Середнє для матриці		13,31			
5,44	5,5	1,10	4,47	Світлі ділянки (спец. карбіди)	
6,19	6,88	10,03	4,47		
Середнє для спецкарбідів		5,57			
Середнє для досліджуваної зони		10,73			

Примітка: d<sub>1</sub> - відповідає горизонтальній діагоналі відбитка індентора, а d<sub>2</sub> – вертикальній

Проаналізувавши неоднорідність в різних зонах (центральної частині інструмента та біля краю робочої поверхні) за ступенем анізотропії, підтвердили виявлені істотні структурні зміни, що відбуваються в процесі

експлуатації. По краю робочої поверхні спостерігається подрібнення карбідної фази та її перебудова у вигляді формування ланцюжків під дією деформації (рис. 3.19, а), наявність більш світлої зони вздовж робочої та прилеглої до неї поверхні з істотно відмінною у всіх вимірах вертикальною і горизонтальною неоднорідністю. Все це призводить до появи тріщин і подальшого руйнування робочої поверхні та ножа в цілому.



а

б

а – біля краю робочої зони, б – в середній частині

Рисунок 3.19 – Відбитки індентора, отримані при визначенні твердості на досліджуваному ножі

Локально максимальний розкид показань анізотропії при механічних методах випробування біля краю робочої поверхні змінюється в межах від 1,1% до 10,03% у спецкарбідах та в матриці інструмента становить 7,07 % - 19,71%, що в середньому не перевищує 10,73 % для даної досліджуваної зони. Близькі до значень анізотропії структури, отриманих при механічних методах випробувань (з відхиленням не більше 1,29 %) біля краю робочої поверхні були виявлені при математичному моделюванні. Дана характеристика досягає 9,44 % (див.табл.3.7, № фото 12). Аналіз отриманих даних свідчить про те, що під дією деформації біля краю робочої поверхні формується максимально однорідна структура як у вертикальному, так і в

горизонтальному напрямках. При цьому, металографічно виявляються зони з локальною пошкоджуваністю та підвищеною неоднорідністю, пов'язаною з наявністю пороутворення і тріщин, що впливає на міцність та експлуатаційну стійкість інструмента (див.табл.3.7, фото №1 та 4). Підвищену локальну анізотропію властивостей до 38,49% виявлено в зонах з формуванням тріщини, що в даному випадку визначає ступінь деградації металу. В процесі експлуатації зони з меншою анізотропією властивостей пошкоджуються в більшій мірі (подрібнюються карбіди, інтенсифікуються дифузійні процеси), поряд з цим їх неоднорідність наближається до 1,0.

Таблиця 3.11 – Значення неоднорідності структури інструмента

Горизонтальна неоднорідність	Вертикальна неоднорідність	Анізотропія структури, %	№ фото
0,832	0,518	37,74	1
0,938	0,577	38,49	4
0,93	0,759	18,39	5
0,935	0,840	10,16	6
0,943	0,814	13,68	2
0,942	0,891	5,41	3
0,961	0,853	11,24	7
0,966	0,731	24,33	8
0,971	0,863	11,12	9
0,941	0,849	9,78	10
0,914	0,786	14,00	11
0,996	0,902	9,44	12
0,976	0,735	24,69	13
0,975	0,745	23,59	14
0,993	0,921	7,25	15
0,993	0,915	7,85	16
0,982	0,766	22,00	17
0,982	0,766	22,00	18

Порівняльним аналізом отриманих результатів (див.табл.3.10) в різних зонах одного і того ж пакувального ножа виявлено максимальну



неоднорідність матриці центральної частини інструмента, та показники анізотропії досягають 27,71%, а у спецкарбідах змінюються в межах від 1,1% до 16,0%. Це пов'язано з початком деградації (руйнування) карбідної фази в металі та зміною його складу за рахунок розвитку дифузійних процесів, що сприяє формуванню анізотропії структури. Її середнє значення складає 12,96 % для всієї досліджуваної зони. За допомогою математичного моделювання проаналізували сім зображень структури центральної частини ножа, які були отримані на електронному мікроскопі. Виявили показники анізотропії (див. табл.3. , № фото 2 - 3, 7 - 11), які змінюються з 5,41% до 24,33% (середнє значення - 12,79 %), що пов'язано з технологіями виробництва та характерно для вертикального напрямку литої заготовки, згідно з тепловідведенням. Такий напрям змін структурної неоднорідності завжди формується при виробництві литих виробів та з прокату. Максимальна анізотропія властивостей, виявлена на шести зображеннях з оптичного мікроскопу, не перевищує 24,69 % (див. табл.3. , № фото 13-18) Середнє значення не перевищує 17,89%. З аналізу отриманих даних видно, що неоднорідність структури, отримана за допомогою математичного моделювання подібна на зображеннях, як з оптичного, так і з електронного мікроскопів, а також має близькі значення до результатів анізотропії при механічних методах випробування. Розкид в отриманих теоретичних значеннях пов'язаний з різним рівнем структурних перетворень по перетину інструмента.

На основі проведених досліджень даних при механічних методах випробування та математичному моделюванні встановлено, що для стабільності інструмента показник анізотропії повинен бути в межах від 10 до 30%. Зони з меншою анізотропією властивостей пошкоджуються в більшій мірі, в той же час суттєве локальне підвищення даного показника характеризує зони з максимальним ступенем деградації металу.

### 3.3.4. Неруйнівний контроль напруженого стану різального інструмента у виробництві

Дослідження напруженого стану різального інструмента в процесі експлуатації здійснювали цифровим напівавтоматичним коерцитиметром КРМ-Ц в різних зонах [335].

В результаті неруйнівного контролю стану ножа зі сталі Х12 отримано середнє значення коерцитивної сили, яке складає 56,0 Нс. Встановлено, що допустиме відхилення не повинне перевищувати 7-10%. В процесі експлуатації в даному випадку коефіцієнт анізотропії  $K$  є достатньо стабільним, що забезпечує високий рівень експлуатаційних показників. В результаті детального аналізу виявлено, що суттєве підвищення анізотропії в значеннях коерцитивної сили свідчить про виникнення значних напружень в робочому шарі, а їх зниження менш ніж вихідного, відповідає досягненню періоду, який передує руйнуванню. При формуванні тріщини в різальному інструменті зі сталі Х12 в процесі експлуатації (рис.3.20) спостерігається підвищення коерцитивної сили на 20%. Зміна анізотропії властивостей свідчить про деградаційні явища, які відбуваються в робочому шарі інструмента, та недоцільність його подальшої експлуатації.

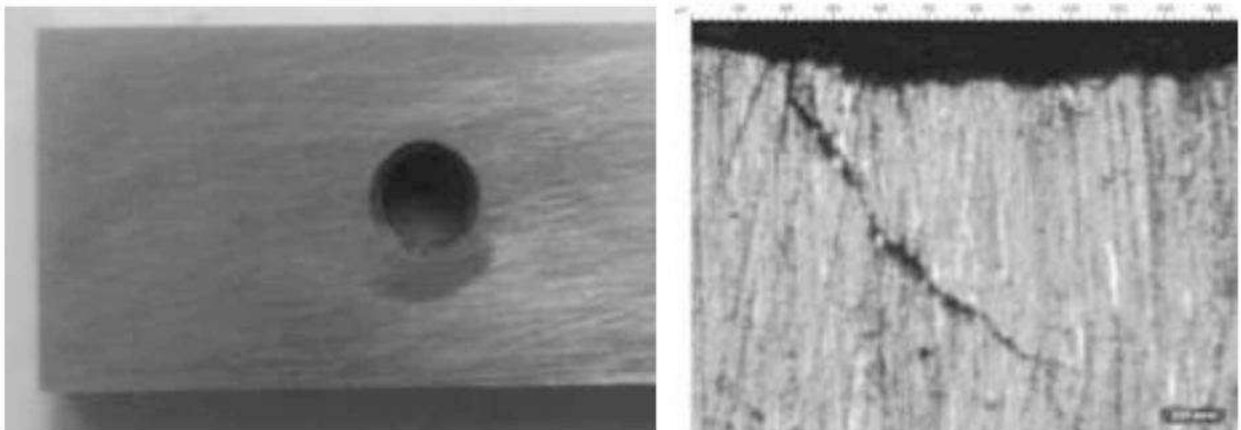


Рисунок 3.20 – Формування тріщини на робочій поверхні

Результати проведеного детального аналізу виникаючих процесів деградації структури металу дозволили визначити шляхи підвищення довговічності ножів та розробити найбільш ефективні технології їх

зміцнення та відновлення. Для збільшення терміну служби інструментів необхідно додаткове зміцнення поверхневого шару. Це можна забезпечити або дифузійними технологіями зміцнення та створення модифікованого шару, або використовуючи метод фізичного осадження поверхневих захисних шарів з парової фази (PVD), з формуванням досить рівномірних наноструктурних покриттів, що дозволить стабілізувати робочий поверхневий шар при деформації, а також буде перешкоджати розвитку виявлених дифузійних і корозійних процесів та руйнуванню інструмента.

## ВИСНОВКИ

1. Виходячи із завдання досліджень, розглянуто напрями підвищення якості і стабільної зносостійкості тонкостінного інструмента для подрібнення горіхів та – пакувального, що працюють в умовах харчового виробництва. Щоб вирішити цю проблему встановили основні чинники, які призводять до пошкодження їх при експлуатації в умовах використання на відповідному підприємстві.

В раніше виконаних автором роботах детально аналізувалися показники якості та стійкості тонкостінного інструмента і показано, що в ряді випадків в них виявляється пошкоджуваність і формування нестабільного структурного стану при експлуатації.

До них, в першу чергу, слід віднести матеріал деталі та наноструктурного покриття, параметри його нанесення, а також складності і підвищені витрати при зміцненні. Тому при подальших випробуваннях та розробках нових технологій зміцнення базувалися на одержаному досвіді і використовували лише новий матеріал з більш стабільними показниками, які і аналізували.

Що стосується пакувального інструмента, то його розглядали вперше і базова інформація була відсутньою, тому дослідження стосувалися, як змін основного металу, так і підбору покриттів для забезпечення його експлуатаційних властивостей.

2. Для забезпечення необхідної якості та експлуатаційної стабільності досліджували можливість використання на тонкостінному ножі наноструктурного покриття сполучення TiN, яке забезпечує підвищену твердість, зносостійкість, але має високу температуру плавлення.

Виконували статистичну оцінку властивостей тонкостінного інструмента, виготовленого зі сталі 65Г, до - та після його зміцнення. Для цього використовували магнітний метод контролю в різних його зонах, згідно з показниками коерцитивної сили. Комплексними дослідженнями розроблено нормовані показники контролю, які без зміцнення не повинні перевищувати 10,0%. Встановлено, що ця границя перевищується у 80% випадків. При наявності в структурі дефектів, виявлених після нанесення покриття, цей показник в локальних зонах збільшується до 42,0%. Це сприяє перегріву при зміцненні та зниженню його властивостей.

3. Дослідження деградаційних процесів при експлуатації пакувального інструмента зі сталі X12 і його руйнування проводили порівняльно на макро-, мікро- та нанорівнях з детальним вивченням структурних змін і фізико - механічних властивостей металу по двох зонах ножа: на робочій поверхні та в середній його частині.

Циклічні навантаження при експлуатації супроводжуються втомним характером руйнування та корозійною пошкоджуваністю робочої поверхні. Теоретично, згідно металографічних зображень, за допомогою комп'ютерної програми Thixomet Pro та спеціально розробленого і вдосконаленого оптико-математичного методу, виявили зміни фазового складу, деградацію структури за мінливістю колірних характеристик карбідної фази, пов'язаних з процесами, які виникають в період експлуатації. Встановлено, що в робочій зоні поверхні під дією напружень розпадаються менш стабільні структурні складові та їх частка зменшується в 1,77 разів, а кількість карбідної фази зменшується з 14,4% до 8,15%, яка також відрізняється концентрацією основних компонентів. Сформована неоднорідність фаз по перетину робочого

шару інструмента істотно знижує його експлуатаційні властивості. У центральній частині карбіди містять до 44,11% хрому, а його концентрація зменшується біля краю робочої поверхні і досягає лише 26,98 – 27,64%. Така локальна карбідна неоднорідність відрізняється і підвищенням вмісту вуглецю в 1,58 раз. При експлуатації відбувається фрагментація дрібних карбідів, а також їх упорядкування в ланцюжки та по межах зерен.

Використовуючи сучасний чисельний метод розв'язування задач з вирішенням диференціальних рівнянь та обчисленням приватних похідних, теоретично встановлено, що максимальна дифузія хімічних компонентів та формуючі структурні зміни характерні для зображення з пошкоджуваністю у вигляді мікротріщин.

В процесі експлуатації на початку відбувається руйнування зміцнюючої карбідної фази у вихідному металі, тому на першому етапі досліджували фізико-механічні властивості на нанорівні окремо кожної структурної складової з визначенням їх мінливості. Методом наноіндентування виявлено, що властивості спецкарбідів (нанотвердість, модуль пружності, межа текучості  $\sigma_T$ , модуль зсуву  $G$  та коефіцієнт опору пластичній деформації  $H^3/E^*2$ ) суттєво перевищують показники структури матриці. Карбідна складова має в 2,2 рази вищий рівень нанотвердості, відносно основного металу матриці (середнє значення - 20,33 ГПа). Модуль пружності спецкарбідів у вихідному стані дорівнює 275,87 ГПа з розкидом показань, який не перевищує 1,6%. Максимальний коефіцієнт стійкості до пластичної деформації, характерний для карбідної складової, досягає 0,101, що майже в 9 разів вище, ніж у основного металу.

4. Для своєчасного контролю структурного стану інструмента на всіх етапах його життєвого циклу запропоновано використання неруйнівного методу з визначенням анізотропії властивостей та структуроутворення на макро- і мікрорівні з оцінкою їх змін в процесі експлуатації. Порівняльним аналізом твердості на стаціонарному приладі мікро-Віккерс UIT HVmicro-1

та ультразвуковому портативному - УІТ ТКМ-459М встановлено, що при однаковому навантаженні одержано стабільні результати з розкидом показань 4,35% - 4,7%. Вимірювання мікротвердості виявили локальну неоднорідність анізотропії властивостей, які залежні від змін у структуроутворенні. На основі цих статистичних оцінок після експлуатації були проведені теоретичні дослідження, згідно зі змінами мікротвердості, для прогнозування стабільності інструмента. Показано, що неоднорідність структури, яку отримано при математичному моделюванні, відповідає експериментальним вимірам на зображеннях, як з оптичного, так і з електронного мікроскопів, а також має близькі значення до результатів анізотропії, одержаних при експлуатаційних випробуваннях.

5. При експлуатації на робочій поверхні формується достатньо однорідна структура як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках. Середнє її відхилення при математичному моделюванні досягає 9,44 % та не перевищує 10,73 % при оцінюванні інших властивостей. При цьому, металографічно виявляються зони з локальною пошкоджуваністю та підвищеною неоднорідністю, пов'язаною з наявністю пороутворення і тріщин, що впливає на зміни експлуатаційної стійкості інструмента. Виявлено зони з підвищеною локальною анізотропією властивостей до 38,49%, які відповідають ступеню деградації металу.

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що для стабільної роботи інструмента середнє значення локальних показників анізотропії властивостей та їх зміни повинні знаходитися в інтервалі від 10 до 30%. Зони з меншою анізотропією пошкоджуються в більшій мірі. Суттєве локальне підвищення даного показника характеризує зони з максимальним ступенем деградації структури металу.

6. Властивості та структуру пакувального інструмента з високовуглецевої легованої сталі X12 рекомендовано оцінювати неруйнівним

контролем напруженого стану у виробництві. Для забезпечення високого рівня експлуатаційних показників, коерцитивна сила повинна дорівнювати 56,0 Н<sub>c</sub> з допустимим відхиленням не більше ніж 7-10%. При формуванні тріщин спостерігається підвищення коерцитивної сили на 20%, а значне її зниження менше показників у вихідному стані відповідає досягненню періоду, який передує руйнуванню, і свідчить про деградаційні зміни в робочому шарі та недоцільність подальшої експлуатації інструмента.



## РОЗДІЛ 4

### ЗАСТОСУВАННЯ НАНОПОКРИТТІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ІНСТРУМЕНТА У ХАРЧОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Оскільки нанопокриття TiN є значно дешевшим ніж CrN та WC, то було необхідним встановити можливості його використання для поверхневого зміцнення тонкостінного різального інструмента. У зв'язку з цим, проводили порівняльні дослідження з методом, раніше випробуваним у виробництві, який забезпечував самозагострювання інструменту в експлуатації. Така технологія при збільшенні твердості покриття може і не забезпечувати підвищення зносостійкості тому, що зростає схильність до пошкоджуваності різального леза.

Однак, виникли труднощі з нанесенням більш дешевого покриття TiN, так як подібні температури його нижчі, ніж у раніше використаного покриття (CrN майже в 2 рази складають 1497 °C, а WC на 320 °C) і TiN  $t_{\text{пл}}$  - 2950 °C. Тому значний період досліджень був спрямований на відпрацювання параметрів нанесення такого покриття. Основні дефекти, які формувалися, стосувалися перегріву ножа при нанесенні покриття, що призводило до деформації його різальної кромки та всієї площини (їх товщина складала 0,1 та 0,64 см відповідно).

#### **4.1. Розробка технології та параметри зміцнення нанопокриттями тонкостінного різального інструмента**

Для тонкостінного дискового інструмента зі сталі 65Г розробляли параметри технології осадження покриття для забезпечення стабільної роботи та запобігання його перегріву із зниженням собівартості способу нанесення (за рахунок використання більш дешевого компонента, яким є титан).

Для очищення поверхні дискових ножів від забруднень після їх виготовлення і активації поверхні, при створенні оптимальних умов зчеплення покриття з різальним інструментом, спочатку їх піддавали



шліфуванню, поліруванню і попередній обробці ультразвуком (протягом 5 хв). Нанесення покриття TiN проведено на устаткуванні типу "Булат-6" з виготовленням спеціальних пристроїв, розроблених в Інституті фізики плазми ННЦ ХФТІ (м. Харків). Обробку та зміцнення здійснювали з одного боку для забезпечення при експлуатації ефекту самозагострювання.

Запропоновано та досліджено два методи очищення і зміцнення різального інструмента: з використанням іонного бомбардування іонами титану (КІБ); з використанням ВЧ - розряду (ВЧ).

У першому методі нанесення покриття TiN здійснювали вакуумно-дуговим методом з використанням бомбардування іонами титану (КІБ). В якості матеріалу катода використовували сплав, який складався з Ti – 92,89%, Mo – 4,9%, Cr – 1,7%, Fe – 0,45%, W – 0,06%. Для очищення поверхні інструмента в вакуумній камері було створено тиск не нижче  $P = 5,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Негативний зсув на підкладці складав  $U_{зсув} = - 1000$  В, при цьому струм дуги титанового катода досягав  $I_{д} = 100$  А,  $I_{фок} = 0,3$  А. Очищення проводили імпульсно, щоб уникнути перегріву інструмента. Для кращої адгезії покриття TiN з різальним інструментом наносили підшар чистого Ti (протягом 1,5 хв) при тиску не нижче  $P = 4 \cdot 10^{-3}$  Па,  $I_{д} = 100$  А,  $I_{фок} = 0,3$  А і  $U_{зсув} = - 200$  В. Для отримання нанопокриття TiN використовували газоподібний азот в якості реакційного газу. Вакуумну камеру заповнювали азотом чистотою 99,99% до тиску  $P = 4 \cdot 10^{-1}$  Па. Негативний зсув на підкладці складав  $U_{зсув} = - 200$  В, а також параметри вакуумної дуги:  $I_{д} = 100$  А,  $I_{фок} = 0,3$  А. Час напилення нанопокриття TiN становив 24 хв для сталі 65Г при циклічному режимі осадження для запобігання перегріву (3 хв напилення та 3 хв пауза) та 30 хв - для 20Х13. Товщина отриманого покриття TiN складала 3,3 мкм та 4,0 мкм на інструменті зі сталі 65Г і 20Х13 відповідно.

У другому методі нанесення покриття TiN здійснювали вакуумно-дуговим методом з використанням ВЧ – розряду [336, 337] для очищення поверхні інструмента та мінімізації макрочастинок в плазмовому потоці [338-

-340]. Для очищення поверхні інструменту ВЧ - розрядом у вакуумній камері було створено тиск аргону  $P = 1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2}$  Па. Негативний зсув на підкладці становив  $U_{зсув} = - 500$  В. Очищення інструмента ВЧ - розрядом проводилося протягом 15хв. Підшар чистого Ті наносили протягом 3хв при тиску  $P = 2 \cdot 10^{-1}$  Па,  $I_d = 110$ А,  $I_{фок} = 0,65$ А и  $U_{зсув} = - 100$ В. Для отримання нанопокриття TiN вакуумну камеру також заповнювали азотом чистотою 99,99% до тиску  $P = 1 \cdot 10^{-1}$  Па. Негативний зсув на підкладці становив  $U_{зсув} = - 100$ В, а також параметри вакуумної дуги:  $I_d = 110$ А,  $I_{фок} = 0,65$ А. Напилення покриття TiN здійснювали при циклічному режимі осадження для запобігання перегріву. Сумарний час становив 24 хв (5 хв + 5 хв + 5 хв напилення з паузами по 3 хв). Товщина нанесеного покриття TiN, яку вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопу МИИ-4-0, становила 3,0 мкм. Зовнішній вигляд поверхні таких дискових ножів з покриттям TiN наведено на рис.4.1. Параметри технології зміцнення з використанням ВЧ – розряду тонкостінних дискових ножів нанопокриттям TiN захищені патентами України [336, 341].

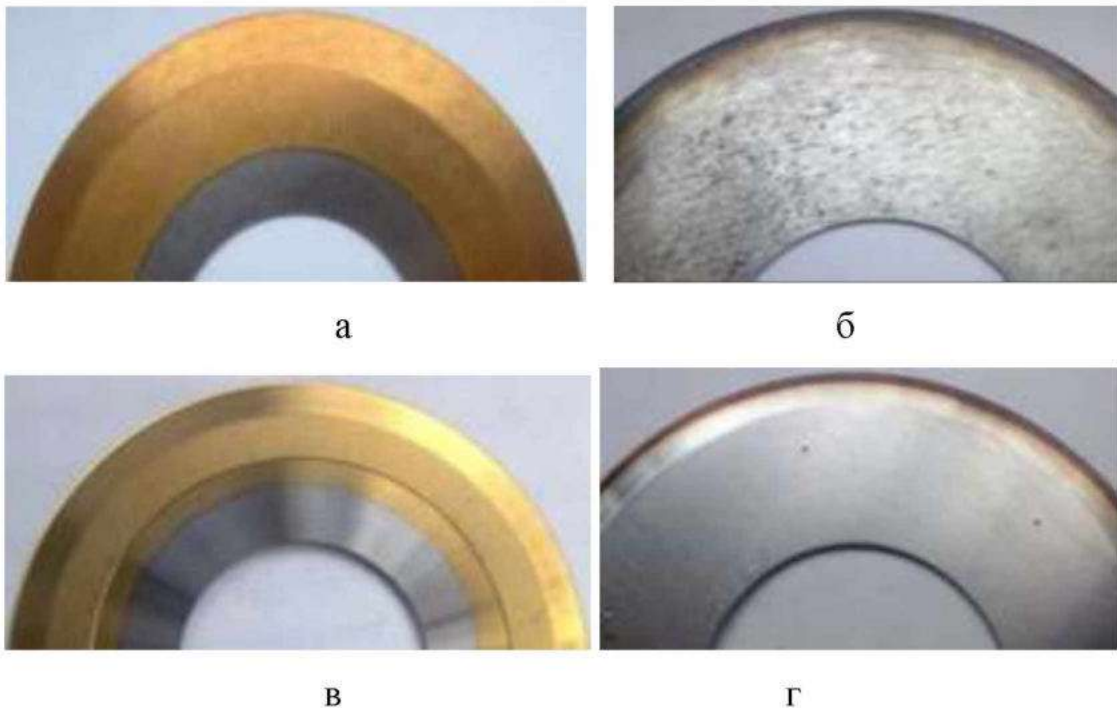


Рисунок 4.1 – Ножі із сталі 65Г (а) та 20Х13 (в) із покриттям TiN (ВЧ обробка) і зворотня, не зміцнена сторона ножів (б, г) відповідно

#### 4.1.1. Дослідження наноструктурного покриття TiN

Дослідження структури та однорідності хімічного складу зміцнюючого покриття TiN ножа виконували на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-6390LV при прискорюючій напрузі 10kV. За допомогою термоелектронної емісії були досліджені однорідність розподілу компонентів і склад поверхневого шару різального інструмента, зміцненого покриттям TiN КІБ (рис.4.2) та ВЧ (рис.4.3.) до експлуатації.

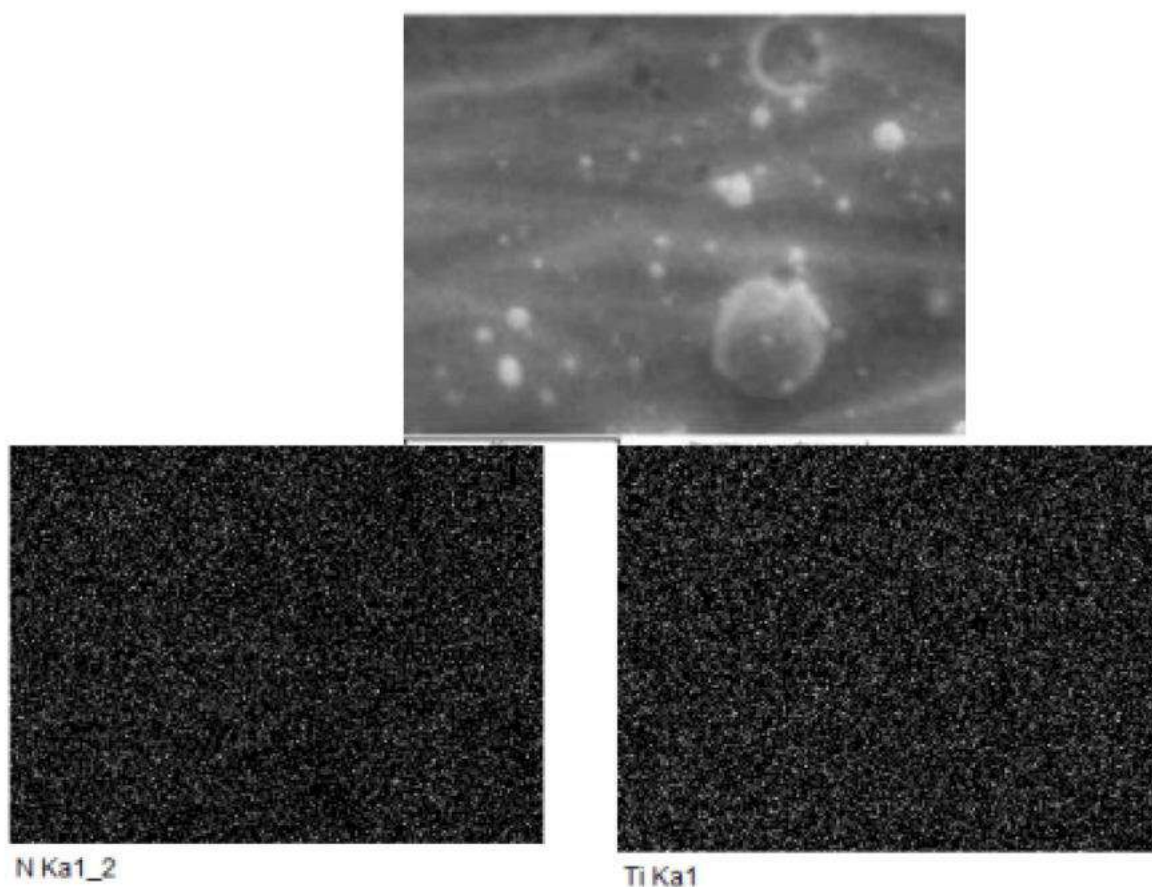


Рисунок 4.2 – Розподіл компонентів у покритті на поверхні ножа при нанесенні його КІБ методом

Кількісне співвідношення компонентів, згідно з інтегральним їх розподілом по поверхні дискового ножа, зміцненого TiN, становить (див. рис.4.2): 71.21% титану, 25.59% азоту, а також 1.88% вуглецю і 1.32% кисню.

Незважаючи на наявність крапельної фази в покритті, компоненти на



поверхні ножа розподілені достатньо рівномірно, але як показав локальний мікрорентгеноспектральний аналіз в покритті, яке має товщину 3,0 мкм (відповідає межі проникнення зонду глибиною 3,0мкм), виявили наявність компонентів основи, які в процесі обробки дифундують у зміцнююче покриття.

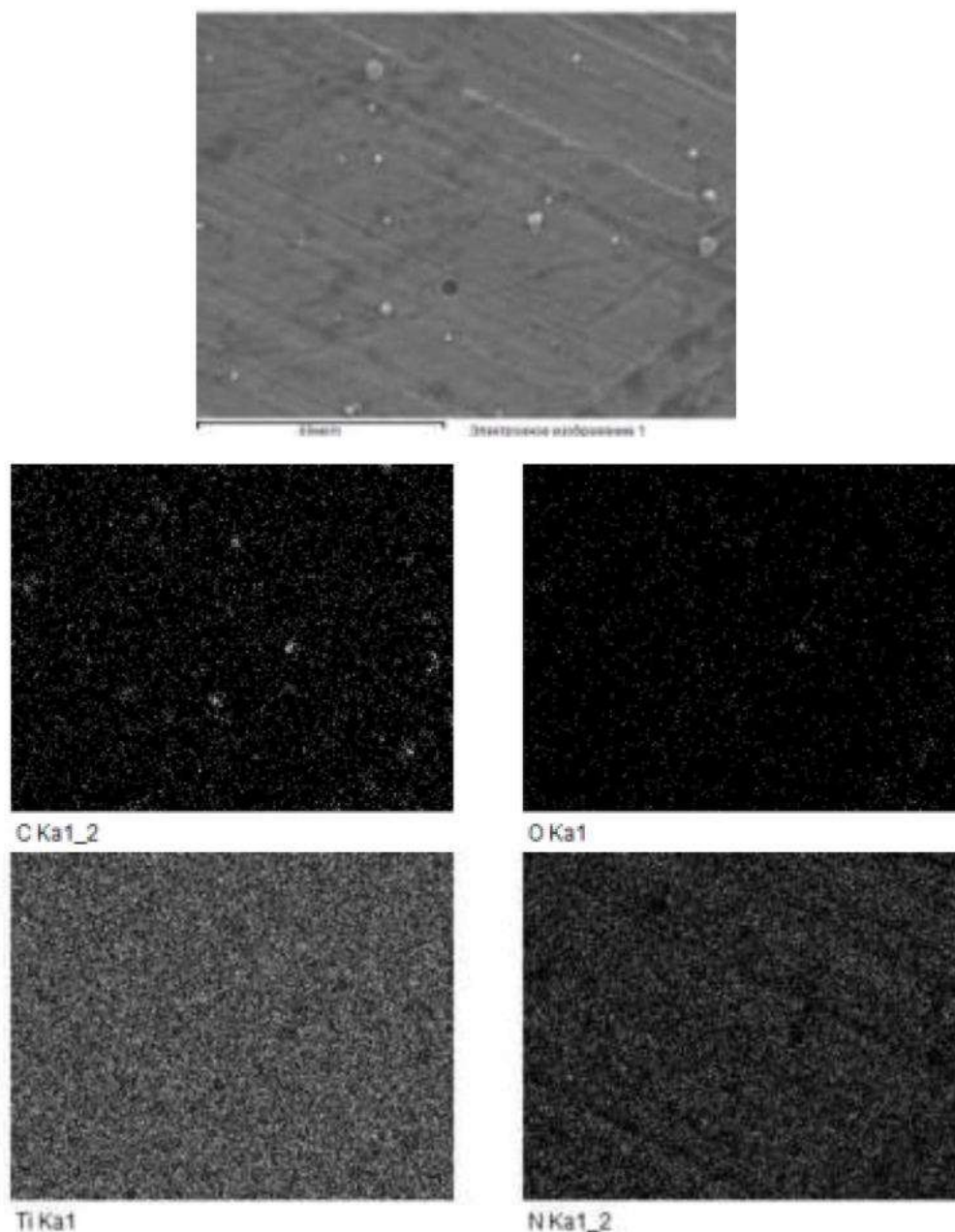


Рисунок 4.3 – Розподіл компонентів у покритті на поверхні ножа при нанесенні його з ВЧ обробкою

У табл. 4.1 наведено всі компоненти, які були виявлені в локальних зонах на зміцненій поверхні (згідно з рис.4.4,а). Великі краплі не містять

зайвих компонентів, в той час як у дрібних можна спостерігати наявність таких як Al до 0.31%. Наявність вуглецю до 5,0% в отриманих результатах лише на поверхні не має відношення до хімічного складу покриття, а є наслідком та недоліком використаного обладнання. Тому дані про вуглець використовували тільки порівняльно. Вихідний стан поверхневого шару тонкостінного ножа істотно впливає на якість зміцнення. Про це свідчить формування порожнин, в яких суттєво знижена концентрація титану з 70,79 - 74,58% до 41,93 - 54,54% (див табл.4.1, спектри 2 і 3) та присутні зайві компоненти Al, Si, S, Ca. Крім того, в них виявлено велику кількість вуглецю до 18,17%.

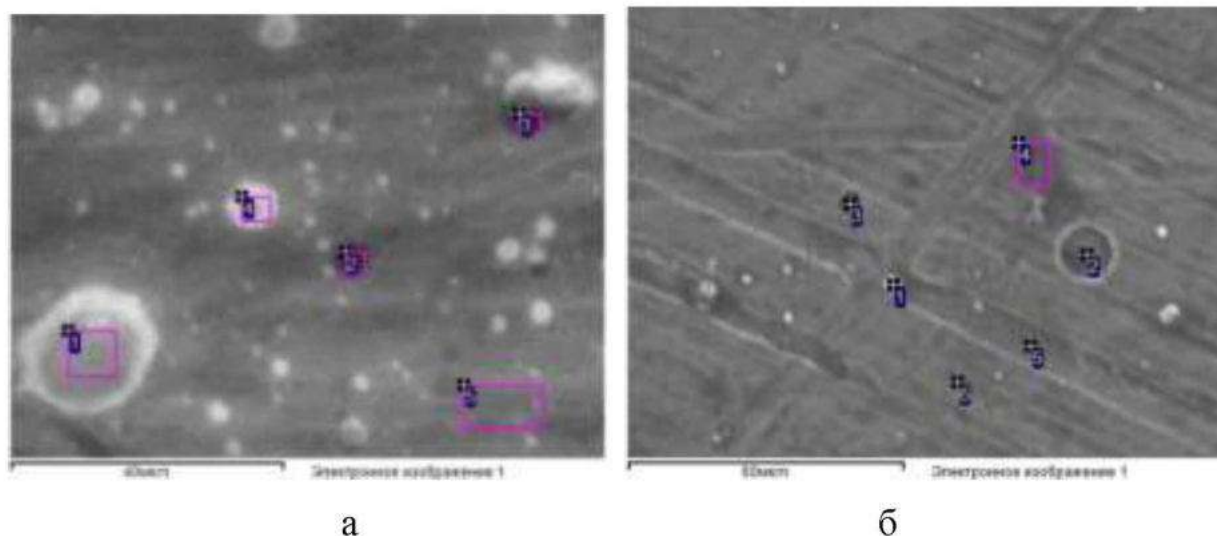
Таблиця 4.1 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу при нанесенні покриття КІБ методом (згідно з рис.4.4,а)

Спектр	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Ti
1	1.64	25.63	1.82					70.91
2	13.47	19.19	10.02	0.21	0.65	0.34	1.57	54.54
3	18.17	21.10	14.29		0.64		3.87	41.93
4	2.40	20.45	2.26	0.31				74.58
5	1.59	26.16	1.29	0.08	0.08			70.79

З результатів, показаних на рис.4.2, можна зробити висновок, що компоненти Ti і N, які утворюють ультрадисперсні нітриди TiN, розподілені рівномірно по всій поверхні. Однак спостерігається наявність крапельної фази, яка може змінювати фізико-механічні властивості покриття, та це є недоліком способу нанесення іонно-плазмового покриття з використанням КІБ технології. Для високотехнологічних процесів мікрочастинки можуть бути видалені за допомогою фільтрів. Застосування фільтрів зменшує продуктивність процесу напилення та ускладнює експлуатацію обладнання [342].

Кількісне співвідношення розподілених компонентів на поверхні ножа, зміцненого TiN при технології нанесення з використанням ВЧ розряду,

становить (див. рис.4.3): 63.43% титану, 31.76% азоту, 2.25% вуглецю, 1.84% кисню, 0.03 кремнію та 0.69% заліза [343].



а – метод КІВ; б – ВЧ- обробка

Рисунок 4.4 – Структура зміцненого покриттям TiN поверхневого шару

У табл. 4.2 наведено компоненти, які виявлено в локальних зонах на зміцненій поверхні (відповідно до рис.4.4, б).

Таблиця 4.2 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу після нанесення покриття ВЧ методом (згідно з рис.4.4,б)

Спектр	C	N	O	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	K	Ca	Ti
1	4.47	39.32	5.01	0.44	0.03	0.07			0.43			50.24
2	5.45	26.40	4.78	0.38		0.09		0.09	12.2			50.62
3	35.56	4.73	16.27	5.13	0.04	0.17	0.34	3.13	0.68	0.64	0.43	32.88
4	27.41	8.20	13.96	1.59	0.02	0.07	0.12	0.58	0.43	0.21	0.17	47.23
5	5.71	31.06	5.61	0.57	0.05				0.64			56.37
6	3.00	32.05	2.13	0.27					0.68			61.85

Порівняльний аналіз стану зміцненої покриттям TiN поверхні при різних технологіях його осадження свідчить, що ступінь очищення дефектів (порожнин) приблизно однаковий при обох обробках. Має місце наявність залишкових оксидів, силікатів, алюмосилікатів, вкритих зміцнюючим



покриттям TiN. При цьому, отримані результати значно кращі вихідного стану на поверхні ножа (талб.4.3, рис.4.5), про що свідчить кількість мікроелементів, які залишились під покриттям у таких зонах. Частка оксидів істотно більша зі зворотного боку ножа (не зміцненого). За різницею в цих показниках можна зробити висновки про ступінь неякісного вихідного стану поверхні інструмента та ефективність його очищення.

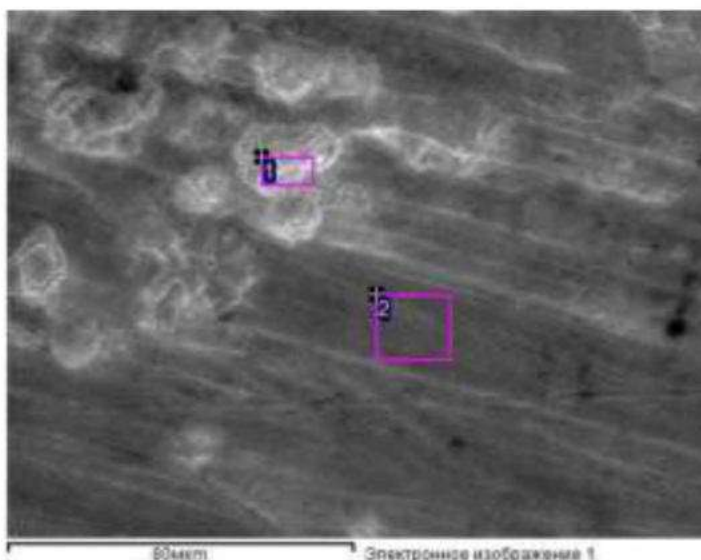


Рисунок 4.5 – Структура не зміцненої поверхні ножа (зворотна сторона)

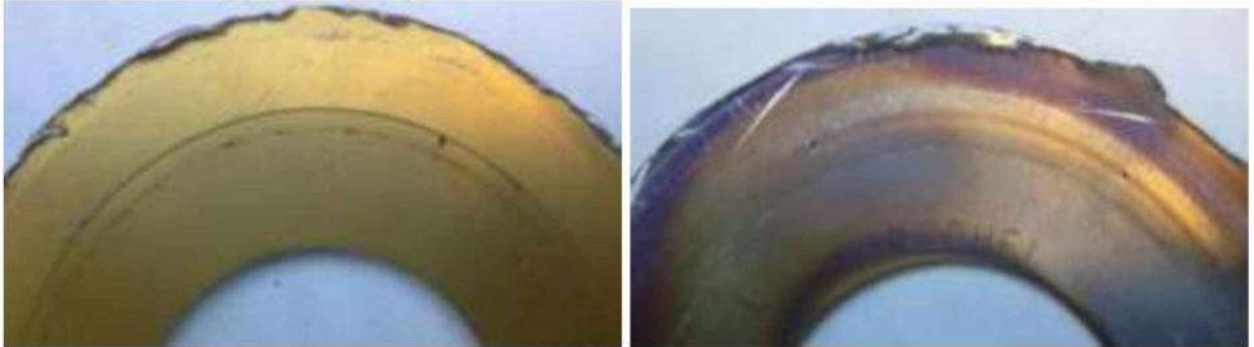
Аналіз отриманих даних показав, що концентрація легуючих елементів Si і Mn значно перевищує їх частку, згідно з ГОСТ 14959-2016 [344], що характеризує ступінь неоднорідності розподілу легуючих елементів в сталі і їх дифузію в процесі зміцнення.

Таблиця 4.3 – Хімічний склад сталі не зміцненої поверхні ножа

Спектр	C	O	Si	Mn	Fe
1	4.76	13.98	1.73	3.74	75.78
2	4.16	1.97	0.41	3.88	89.59

Мікрорентгеноспектральним аналізом було встановлено, що коричневі та блакитні ділянки із зворотного боку різальної кромки ножа (рис.4.6), які відповідають локальному перегріву при зміцненні, відрізняються за хімічним складом. Біля самого краю присутні такі компоненти: C - 5.74%, O - 12.48%,

Si - 0.45%, Ti - 1.16%, Mn - 4.51%, Fe - 75.66%. У зоні різальної кромки блакитного кольору спостерігається значно менша кількість кисню, майже в 2 рази (O - 6.25%), а також знижена концентрація компонентів: до 4.84 C%, 0.47 Si%, 4.07 Mn%, 84.38 Fe%.



а

б

а – зміцнена поверхня; б – зворотній бік

Рисунок 4.6 – Зовнішній вигляд ножа зі сталі 20X13 з покриттям TiN (КІБ методом) після експлуатації

Слід зазначити, що за кольорами мінливості можна робити висновки про температуру нагрівання інструмента. Отримані результати підтверджують, що максимальний нагрів при циклічному (багатошаровому) способі нанесення покриття на ніж зі сталі 65Г, відбувається на глибину 0,3 мм і відповідає 200 - 240 °С. В той час іонне бомбардування за цей же період часу призводить до перегріву ~ 600 °С не тільки різальної кромки, а й усього ножа товщиною 0,64мм (65Г) і 0,9 (зі сталі 20X13).

Нанесення покриття TiN на дискові ножі зі сталі 65Г вакуумно-дуговим методом з використанням бомбардування іонами титану призвело до перегріву інструмента із втратою планшетності (їх деформувало) в процесі зміцнення. Такий інструмент (особливо з неякісного металу) не придатний до подальшої експлуатації. При зміцненні ножів зі сталі 20X13 також спостерігається перегрів інструменту, але завдяки потовщеному обідку біля леза їх планшетність не було порушено. Термін експлуатації ножів зі сталі 20X13 з багатошаровим покриттям TiN до 4мкм після КІБ склав 12 днів



(рис.4.6), протягом яких перероблено 10,8т. продукції (горіхів). Така пошкоджуваність характерна і для тонкостінного інструмента без додаткового зміцнення покриттями [345, 346].

Розроблені та запатентовані параметри технологічного процесу циклічного очищення (3 циклами по 5хв кожний в середовищі аргону при тиску  $P = 1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2}$  Па і негативному зсуві на підложці  $U_{зсув} = -500$  В) та нанесення (три цикли осадження по 5 хв з паузами по 3 хв) багат шарового покриття TiN загальною товщиною 3,0 мкм з використанням ВЧ- розряду запобігли перегріву, а також сприяли формуванню захисного шару з мінімальною кількістю крапель й зміцненню тонкостінного інструмента без його деформації. Нанесення підшару чистого Ti забезпечило необхідну адгезію покриття з основним металом інструмента [72].

#### **4.1.2. Оцінка фізико - механічних властивостей зміцнюючого покриття TiN**

Відомо, що властивості покриттів суттєво впливають на їх експлуатаційні показники. Для визначення фізико-механічних характеристик покриттів TiN використовували метод виміру нанотвердості з реєстрацією глибини впровадження індентора при зростанні навантаження та записом відповідних діаграм приладом «Nanoindenter G200». Отримали значення (табл.4.4.) нанотвердості, модуля пружності, опір покриття матеріалу до пружної деформації руйнуванням (оцінювали за відношенням твердості до модуля пружності  $H / E$  - індекс пластичності), а також опір матеріалу пластичній деформації ( $H^3/E^2$ ).

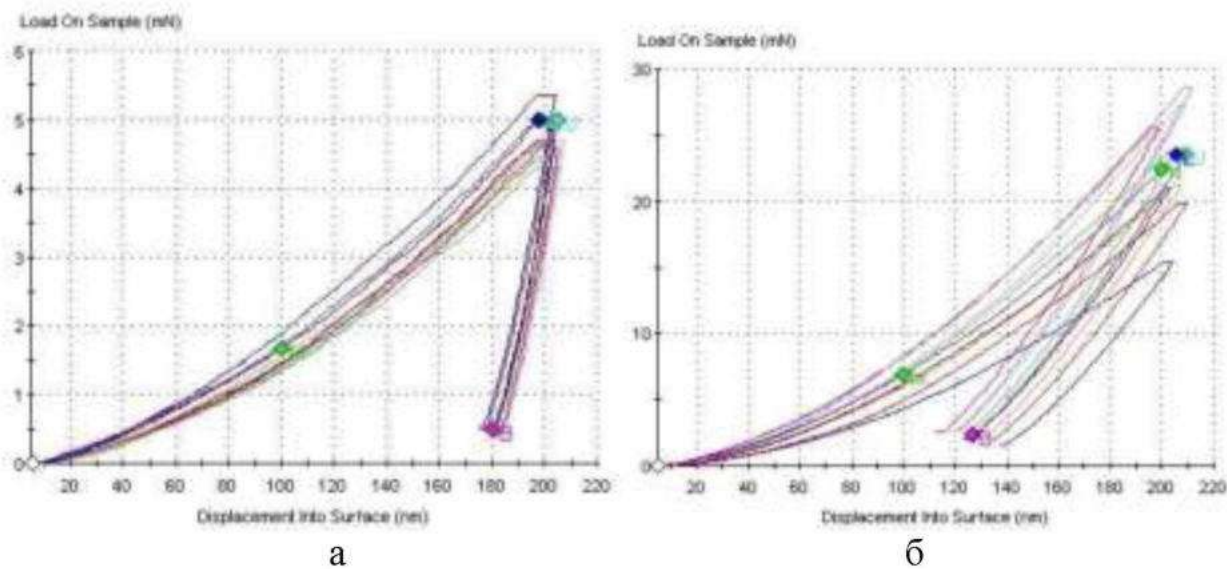
Порівняльний аналіз даних табл.4.4. та діаграм навантаження (рис.4.7) при наноіндентуванні свідчить про те, що у зразка з покриттям TiN всі показники значно вищі, ніж у вихідного. Опір пластичній деформації зміцненої частини ножа покриттям TiN збільшився в 99 разів, порівняно з вихідним станом [347].

Таблиця 4.4 – Фізико-механічні властивості тонкостінного інструмента

Зразок	№ виміру	Фізико-механічні характеристики						
		E GPa	H GPa	H/E	E*	H3/E* <sup>2</sup>	G, GPa	$\sigma_r$ , GPa
Вихідний стан	1	204,38	3,92	0,019	218,005	0,001	127,74	1,31
	2	204,5	3,73	0,018	218,133	0,001	127,81	1,24
	3	184,05	4,08	0,022	196,320	0,002	115,03	1,36
	4	203,59	3,87	0,019	217,163	0,001	127,24	1,29
	5	205,77	3,99	0,019	219,488	0,001	128,61	1,33
	6	198,27	3,61	0,018	211,488	0,001	123,92	1,20
	7	209,75	3,8	0,018	223,733	0,001	131,09	1,27
	8	217	4,36	0,020	231,467	0,002	135,63	1,45
Середнє значення		203,414	3,920	0,019	216,975	0,001	127,134	1,307
3 покриттям TiN	1	283,45	16,34	0,058	302,347	0,048	177,16	5,45
	2	423,46	28,72	0,068	451,691	0,116	264,66	9,57
	3	366,27	23,69	0,065	390,688	0,087	228,92	7,90
	4	451,88	30,5	0,067	482,005	0,122	282,43	10,17
	5	369,62	24,41	0,066	394,261	0,094	231,01	8,14
	6	483,03	34,31	0,071	515,232	0,152	301,89	11,44
	7	401,28	27,16	0,068	428,032	0,109	250,80	9,05
	8	335,31	20,19	0,060	357,664	0,064	209,57	6,73
Середнє значення		389,288	25,665	0,065	415,240	0,099	243,305	8,555

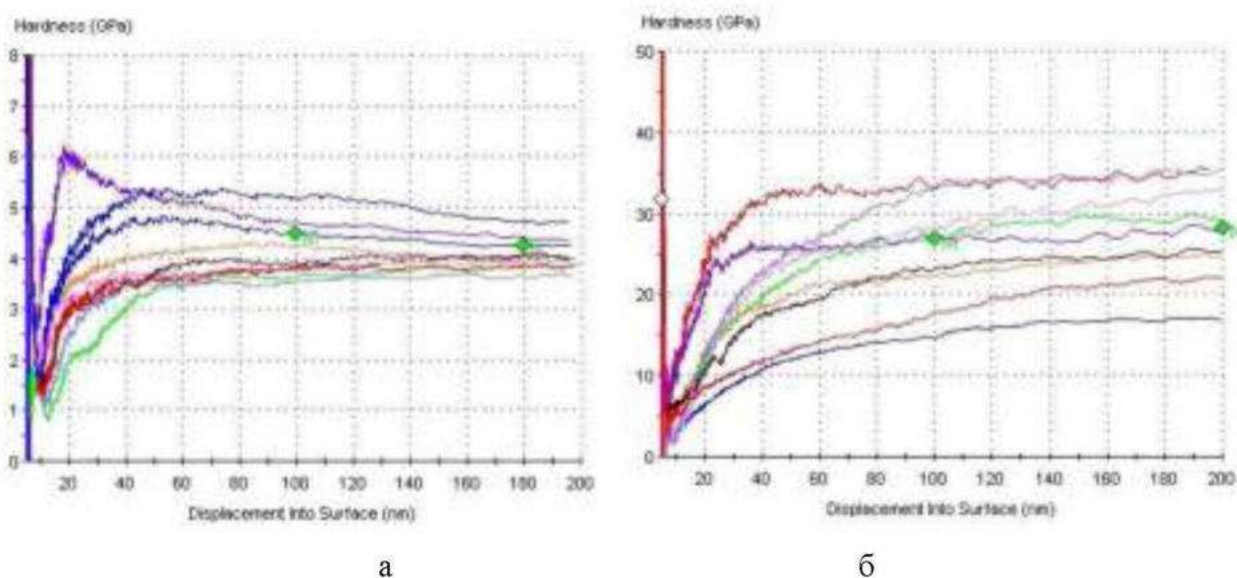
Середнє значення нанотвердості для вихідного тонкостінного інструмента зі сталі 65Г складало 3,92 ГПа. При цьому, розкид отриманих даних не перевищує 11,12%. Середнє значення нанотвердості для ножа, зміцненого покриттям TiN, досягає 25,67 ГПа (рис.4.8) з суттєвим розкидом показань до 36,34%, що свідчить про значну неоднорідність вихідного зміцненого стану та потребує розробки методу оцінювання впливу цього показника на експлуатаційні властивості.

За результатами випробувань встановлено, що середнє значення модуля пружності для ножа з покриттям TiN досягло 389,28 ГПа (рис.4.9, б). При цьому розкид отриманих даних дорівнює 27,19% за рахунок формування нітридовмісної фази з локальною неоднорідністю їх розподілу.



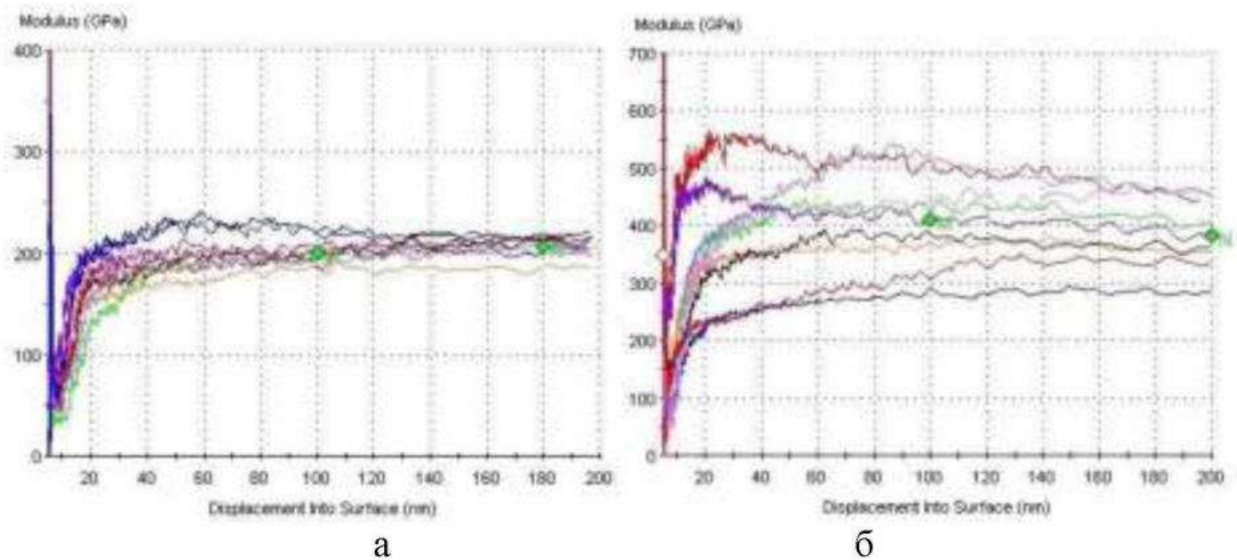
а – вихідний стан; б – з нанопокриттям TiN

Рисунок 4.7 – Діаграма впровадження індентора при nanoіндентуванні для інструмента зі сталі 65Г



а – вихідний стан; б – з нанопокриттям TiN

Рисунок 4.8 – Залежність нанотвердості від глибини впровадження індентора для інструмента зі сталі 65Г



а – вихідний стан; б – з нанопокриттям TiN

Рисунок 4.9 – Залежність модуля пружності від глибини впровадження індентора для інструмента зі сталі 65Г

Середнє значення модуля пружності для вихідного стану метала зразка склало лише 203,41 ГПа (рис.4.9, а) з розкидом показань 9,52%, що свідчить про нечутливість такого методу оцінювання у цьому випадку.

#### 4.2. Розробка технології зміцнення різального інструмента для пакування цукерок

Технологію зміцнення покриттями  $ZrO_2/ZrN$  вивчали згідно з різними підходами до їх оцінювання з формування фаз та властивостей. Виходячи з цього, характеристики таких багатошарових покриттів попередньо оцінювали їх окремим нанесенням.

Як показали проведені дослідження, викладені в розділі 3, що в залежності від умов експлуатації має місце розвиток процесів, які призводять до втрати жорсткості, стабільності роботи, і в кінцевому підсумку, до руйнування інструмента. Для запобігання передчасного виходу з експлуатації доцільно розробити параметри технології його зміцнення. Процес нанесення покриття на поверхню різального інструмента визначається як властивостями матеріалу покриття, умовами його експлуатації, так і специфікою протікання процесів структурних змін робочого шару. Характеристики покриттів

залежать від способу їх нанесення на робочу поверхню, а експлуатаційна стійкість ще від їх товщини і якості.

Для підвищення експлуатаційної стійкості і стабілізації структури пакувального інструмента зі сталі типу X12, крім використаних та досліджених захисних шарів CrN та TiN, на основі аналізу чинників його передчасного руйнування, запропоновано параметри технології нанесення зміцнюючого покриття. В умовах експлуатації інтенсивного зносу і корозійного середовища може бути більш ефективними застосування композиції на основі цирконію типу  $ZrO_2$  і ZrN. Таке поєднання шарів з різними структурами та властивостями забезпечать робочій поверхні інструмента одночасно в сукупності характеристики кожного з шарів. Однак, для використання таких покриттів потрібне проведення глибоких комплексних досліджень, які дозволять виявити особливості структуроутворення та оцінити властивості таких багатошарових композицій, визначити дифузійні процеси між відмінними шарами, в тому числі, що формуються і в перехідній зоні з основним металом. Важливими є оцінка структуроутворення і рівень досягнутих властивостей в різних за складом шарах композиції на основі  $ZrO_2$  / ZrN, які забезпечать добре сполучення між ними та основою.

Для досягнення стабільного структуроутворення та технологічного процесу при нанесенні багатошарового покриття, як відмічалось в розділі 2, дослідження починали з вивчення впливу технологічних параметрів окремо для шарів  $ZrO_2$  та ZrN. При цьому детально вивчали вплив ВЧ – розряду та часткової сепарації мікрокраплинної складової у плазмовому потоці. Досліджували структуроутворення і властивості у кожному шарі окремо та цілої композиції  $ZrO_2$  / ZrN.

#### **4.2.1. Дослідження наноструктурного покриття ZrN, нанесеного іонно-плазмовим методом із застосуванням ВЧ розряду**

На першому етапі досліджень аналізували окремо багатошарове



покриття тільки ZrN. Осадження такого покриття здійснювали іонно-плазмовим методом з використанням ВЧ - розряду на устаткуванні типу "Булат-6". Потенціал зсуву на підкладці забезпечувало ВЧ обладнання, яке генерувало імпульси коливань на частоті 5 МГц. Очищення та знежирення поверхні інструмента ВЧ - розрядом проводилося в аргонівій плазмі протягом 15хв. Тиск аргону складав  $P = 6 \cdot 10^{-1}$  Па та  $U_{зсув} = - 1000$  В. Для кращої адгезії покриття ZrN з інструментом наносили підшар чистого Zr товщиною 20 нм. Рівень імпульсного потенціалу було знижено до -200 Вольт. В якості активного газу використовували азот чистотою 99,99%. Для отримання наноструктурного покриття ZrN у вакуумній камері було створено тиск азоту  $5,0 \cdot 10^{-4}$  Па, а струм дуги досягав  $I_d = 110$ А. Сумарний час циклічного напилення нанопокриття ZrN становив 25 хвилин. Товщину нанесеного покриття вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопу МИИ-4-0, і вона складала  $\approx 4,4$  мкм. Досліджували мікроструктуру і фазовий склад отриманого наноструктурного шару [348].

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) виконували на приладі ДРОН-3М в монохроматизованому мідному випромінюванні [349]. Сканування ліній XRD виконували в режимі сканування  $\theta$ - $2\theta$ , де кут падіння  $\theta$  і кут дифракції  $2\theta$  скануються одночасно. Рентгенограму XRD покриття ZrN, отриманого іонно-плазмовим методом із застосуванням ВЧ розряду, наведено на рис.4.10. Дослідження виконували для того, щоб одержати інформацію про можливість формування різних фаз у покритті ZrN.

Всі кути дифракційних піків з основними відображеннями (111), (222) і (220) були проіндексовані як фаза ZrN з кристалічною структурою і типом кубічної решітки NaCl (згідно з JCPDS 35-0753, постійна решітки  $a = 0,4577$  нм).

Висока інтенсивність брегівського піку ZrN (111) вказує на те, що зерна ZrN ростуть з переважною орієнтацією (111), перпендикулярно площині зростання. Згідно з літературними даними, для перехідних нітридів з

решітками типу NaCl, в напрямку [111] відбувалося періодичне чергування атомних шарів, повністю зайнятих тільки атомами металу і неметалу. Таке розташування шарів відповідає найнижчій поверхневій вільній енергії системи і є найбільш частим випадком, який зустрічається, особливо при низькій напрузі, що виникає в конденсаті і на початкових стадіях росту плівки. Наявність сильно іонізованої плазми сприяє зростанню плівки в найбільш щільно упакованому напрямку [350, 351].

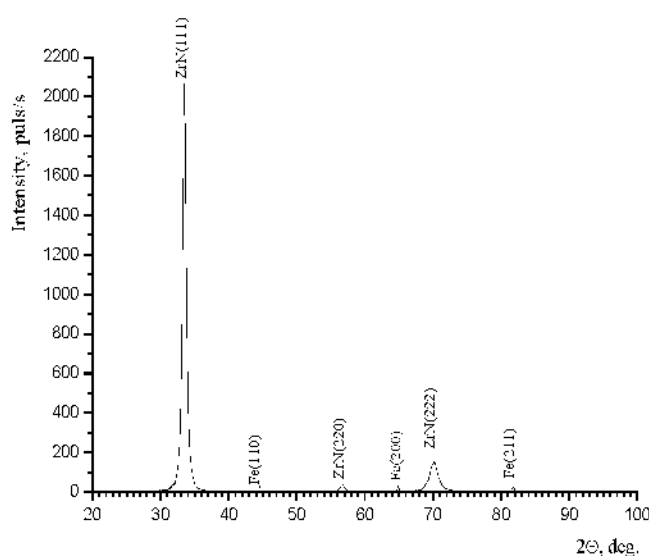


Рисунок 4.10 – Рентгенівські спектри покриття ZrN

Ширина піків рентгенограми XRD вказує на тонкокристалічну структуру з середнім розміром зерен 20 нм. Також встановлено, що високочастотний метод сприяє меншому середньому розміру кристалітів в порівнянні зі стандартним - PVD через більш високу щільність ядер кристала під час його формування. Мікродеформація кристалітів також була меншою при використанні методу ВЧ.

Дані рентгеноструктурного аналізу XRD мають гарний кореляційний зв'язок з дослідженнями просвічуючої електронної мікроскопії TEM, які проведені з використанням мікроскопа EMV-100L при прискорюючій напрузі 100 кВ [352]. Електронно - мікроскопічне зображення і електронограма плівки ZrN показані на рис. 4.11.

Усі дифракційні лінії були проіндексовані як фаза ZrN з ОЦК- ґраткою, що має стехіометричний склад [353]. Ніяких додаткових фаз виявлено не було.

Дослідження структури і однорідності хімічного складу проводили на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-6390LV з використанням прискорюючих напруг 15kV . Мікрорентгеноспектральним аналізом оцінено хімічний склад зміцнюючого покриття ZrN в різних зонах поверхні (табл. 4.5), і отримані дані корелюють з діаграмою стану ZrN (див.рис.1.8).

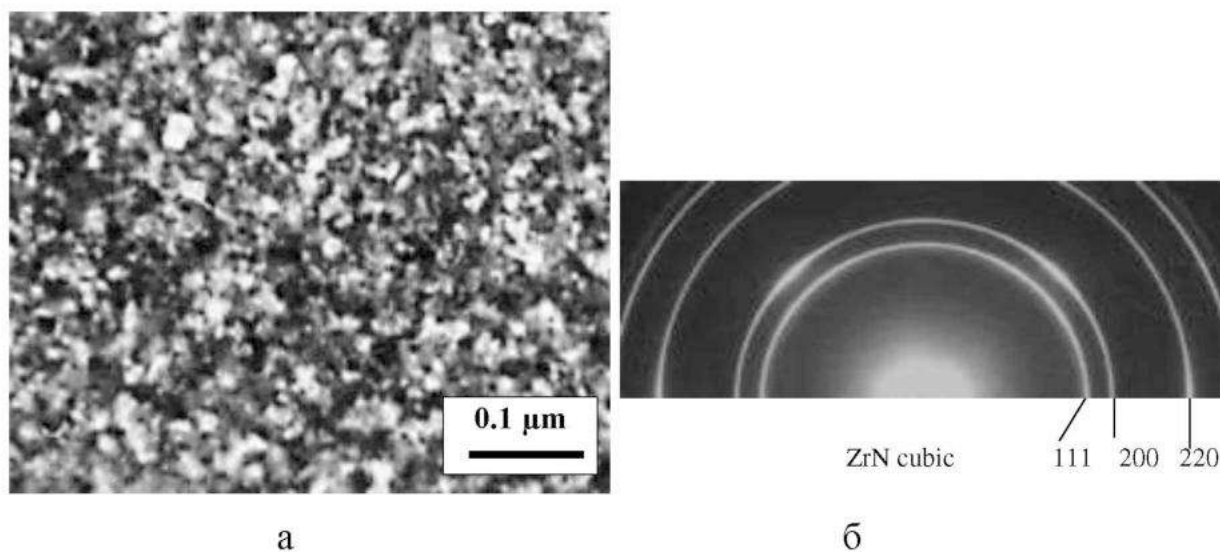


Рисунок 4.11 – Зображення з просвічуючого електронного мікроскопа (а) і електронограма (б) ZrN

Таблиця 4.5 – Результати мікрорентгеноспектрального інтегрального аналізу (згідно з рис.4.12)

Елемент	Ум. конц.	Інтенсивність попр.	Ваговий %	Атомний %
C	0.42	0.7480	3.89	13.22
N	0.29	0.1461	13.33	38.86
O	0.36	0.4829	5.07	12.93
Fe	0.09	0.9833	0.66	0.48
Zr	10.54	0.9330	77.06	34.50

Зміцнена покриттям ZrN поверхня інструмента має невелику кількість макродефектів, ідентифікованих як краплі, що належать матеріалу катода



(рис. 4.13). Хімічний склад виявлених крапель наведено в табл.4.6 (спектр 2) і табл.4.7 (спектр 1).

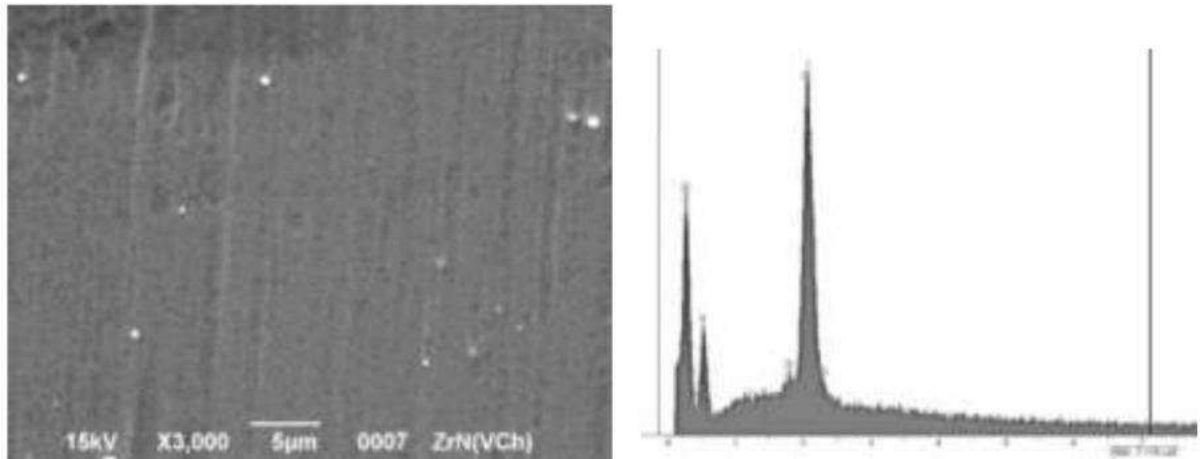


Рисунок 4.12 – Структура поверхневого робочого шару зміцненого інструмента (а) і відповідний їй енерго - дисперсійний спектр (б)

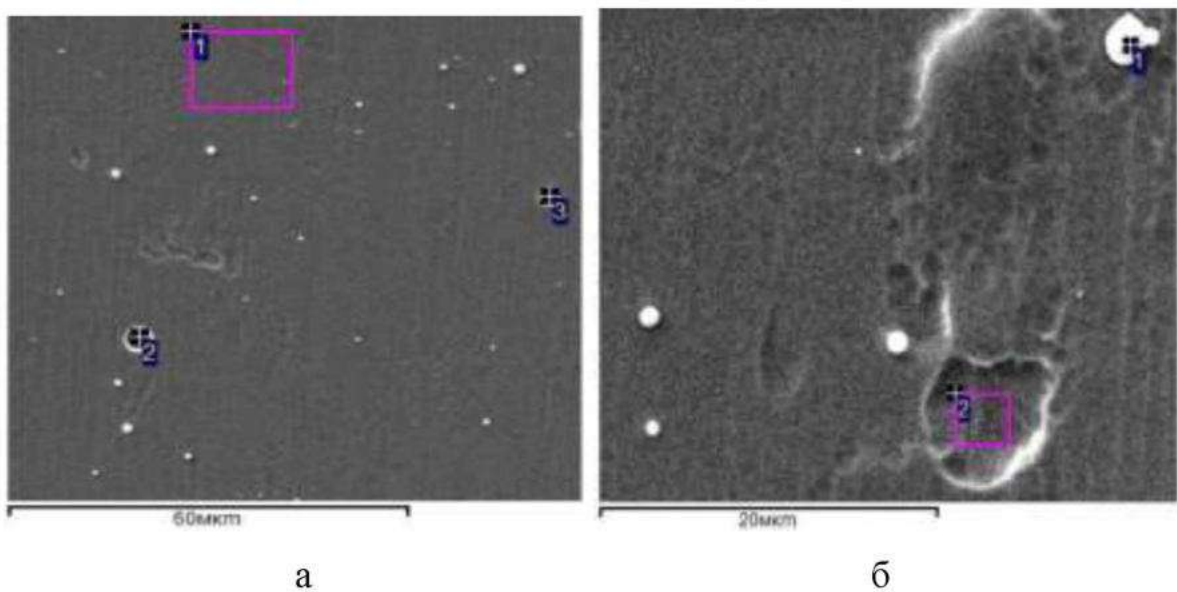


Рисунок 4.13 – Структура зміцненої покриттям ZrN поверхні інструмента

Таблиця 4.6 – Локальний спектральний аналіз зміцненої поверхні (згідно з рис.4.13,а)

Спектр	C	N	O	Fe	Zr	Підсумок
1	3.95	12.88	4.35	0.79	78.02	100.00
2	0.88	5.22	1.13	2.07	90.71	100.00
3	11.99	21.58	6.39	0.61	59.42	100.00

З аналізу отриманих даних мікрорентгеноспектрального аналізу можна зробити висновок, що в крапельній фазі на 1,62 - 13,65% підвищена концентрація цирконію в порівнянні із середнім рівнем по всій аналізованій поверхні (інтегральний аналіз, див. табл.4.4). При цьому, локально спостерігаються зони зі зниженням даного компонента та з істотним збільшенням концентрації вуглецю до 26.29%.

Таблиця 4.7 – Локальний спектральний аналіз зміцненої поверхні (згідно з рис.4.13,б)

Спектр	C	N	O	Fe	Zr	Підсумок
1	26.29	12.87	4.04	0.47	56.32	100.00
2	3.13	12.52	4.87	0.79	78.68	100.00

Максимальний розмір нітридних крапель не перевищує 4 мкм (рис.4.14).

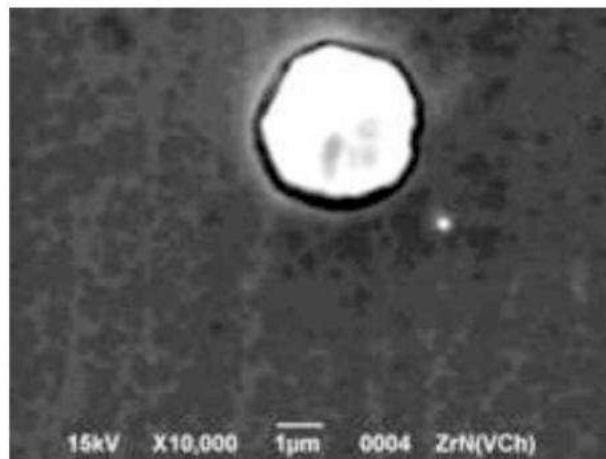


Рисунок 4.14 – Краплі в покритті ZrN

На підставі картування (рис.4.15) встановлено, що компоненти, які утворюють ультрадисперсні нітриди, розподілені рівномірно по всій поверхні зміцнених зон інструмента (аналізована область, згідно з рис.4.13,б).

Визначено вплив виявлених крапель на шорсткість поверхні покриття. В результаті вимірювань виявлено розкид в показаннях в зонах зміни профілю. Середнє арифметичне відхилення профілю  $R_a$  коливається в межах від 0,07

до 0,699 мкм, що, в першу чергу, пов'язано з вихідним станом поверхні інструмента. Всі параметри шорсткості зміцненої покриттям ZrN поверхні наведено в табл.4.8. Крім того, отримані дані з висоти найбільшого виступу профілю використовували як непрямий метод визначення геометричних розмірів сформованих крапель (їх висоти).

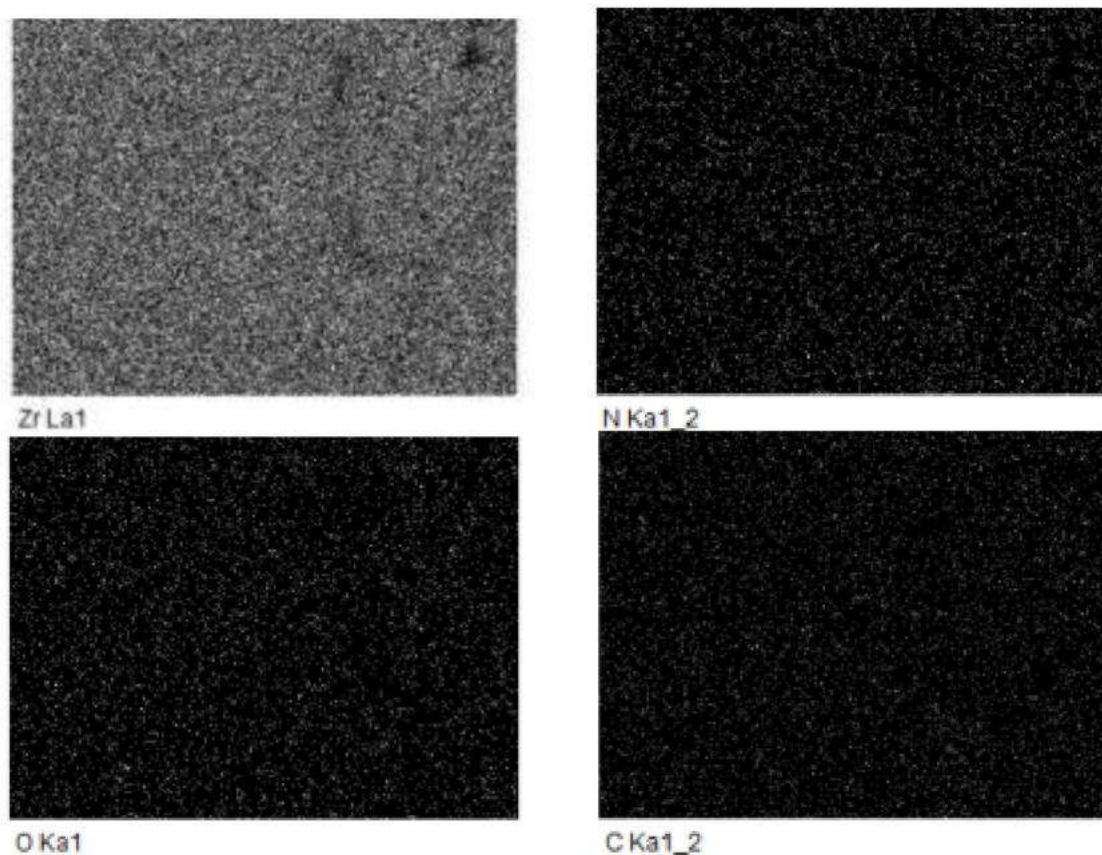


Рисунок 4.15 – Розподіл компонентів у покритті ZrN

Таблиця 4.8 – Ступінь шорсткості зміцненої поверхні

Параметри шорсткості	Значення, мкм
Середнє арифметичне відхилення профілю $R_a$	0,111
Середньоквадратичне відхилення профілю $R_q$	0,184
Висота нерівностей профілю по десяти точках $R_z$	1,992
Загальна висота нерівностей $R_t$	3,619
Висота найбільшого виступу профілю $R_p$	0,744
Висота найбільшої впадини профілю $R_v$	1,248

Аналіз отриманих даних показує, що висота сформованих крапель в покритті ZrN не перевищує 0,744 мкм.

#### **4.2.2. Дослідження наноструктурного покриття ZrN, нанесеного іонно-плазмовим методом із застосуванням криволінійного фільтра**

Для підвищення опору зносу розроблено параметри ефективної технології зміцнення покриттям ZrN різального інструмента іонно-плазмовим методом із застосуванням часткової сепарації мікрокраплинної складової потоку на обладнанні типу "Булат-6". Запропоновано наступні параметри іонно-плазмового методу з частковою сепарацією мікрокраплинної складової потоку за допомогою криволінійного фільтра. Перед осадженням поверхню інструмента очищали в ультразвуковій ванні зі спиртом протягом 10 хв. В якості матеріалу катода використовували хімічно чистий цирконій (99,99%). Спочатку імпульсний негативний зсув 1000 В з частотою 50 кГц було застосовано до тримача зразка для очищення протягом 1,5 хв. Потім знизили потенціал до -200 В для нанесення перехідного шару Zr товщиною 20 нм, який осаджали перед нітридом цирконію для поліпшення адгезії покриттів. Тиск азоту в процесі осадження становив  $5,5 \times 10^{-3}$  Торр. Наносили покриття ZrN протягом 8 хвилин. Швидкість осадження становила  $\sim 34$  мкм / год. Даний метод осадження дозволив отримати покриття з мінімальною кількістю крапель і дефектів [354, 355], які характерні для шарів, що формуються без сепарування плазмового потоку.

Вимірювання рентгенівських спектрів виконували на енергодисперсійному спектрометрі «Спрут» (виробництва АТ «Укррентген», Україна), оснащеного детектором Si (Li) X-100 (фірма Amptek, США) в компонуванні з комплексним вторинним випромінювачем. Товщина покриття ZrN була визначена за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF) і становила 4,15 мкм.

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) виконували на приладі ДРОН-3М в монохроматизованому мідному випромінюванні. За допомогою



рентгенівського методу і демоверсії програмного забезпечення «Match-3» для автоматичної ідентифікації фаз за даними порошкової дифракції вивчали середній розмір зерна і кристалічність покриття. Отриману рентгенограму XRD такого покриття ZrN наведено на рис.4.16. Як було наведено у розділі 4.2.1, рентгеноструктурні дослідження такого покриття використовували для можливості виявлення додаткових фаз. На додаток до фази ZrN [ICDD 96-153-9489] з кубічною решіткою ( $a = 4,60 \text{ \AA}$ ) була виявлена моноклінна фаза ZrO<sub>2</sub> [ICDD 96-810-4265]. Автори [356] вважають, що сильна спорідненість між Zr і O може призвести до утворення фази ZrO<sub>2</sub> під час осадження. В той же час N в фазі ZrN може бути заміщений O в навколишньому середовищі в ZrO<sub>2</sub>.

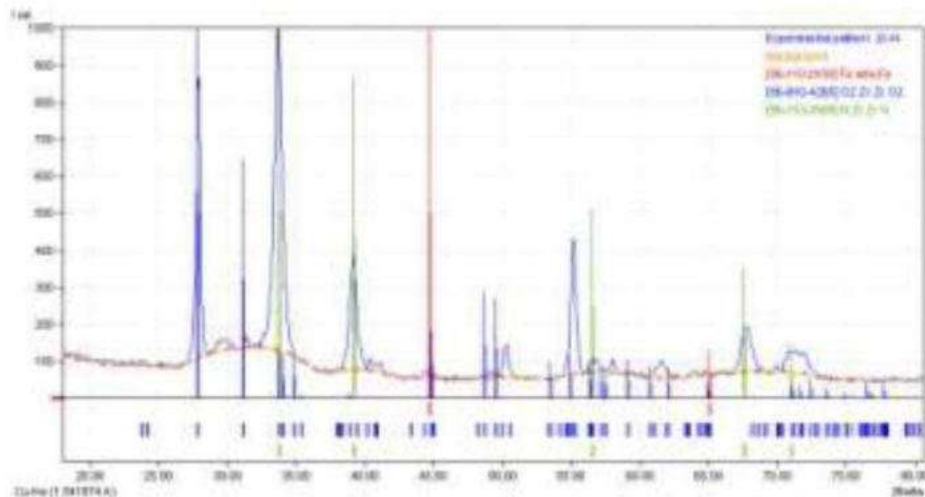
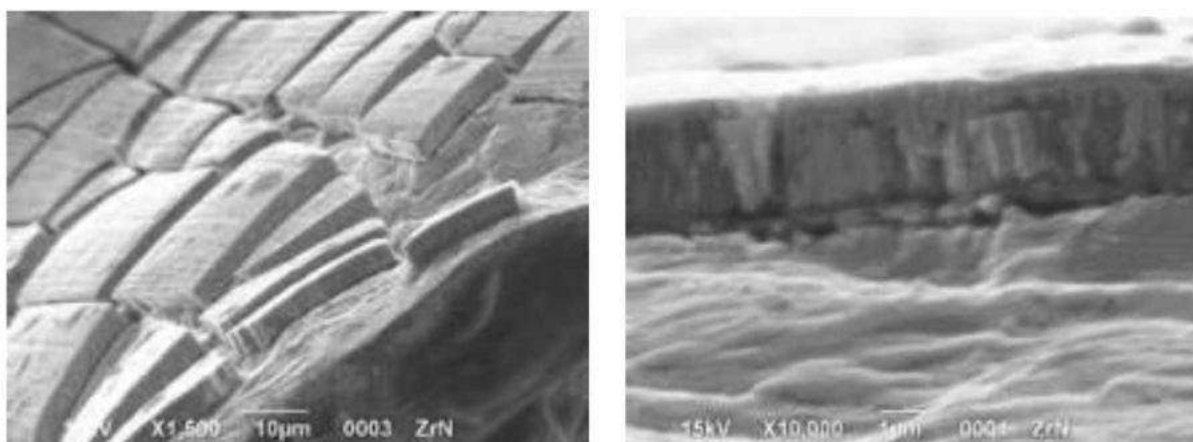


Рисунок 4.16 – Рентгенограма покриття ZrN

Середній розмір зерна розраховували з використанням співвідношення Дебая - Шеррера [357], припускаючи, що в покриттях не виникло деформацій. Розмір кристалітів в отриманій фазі ZrN склав 15 нм. Морфологію поперечного перерізу покриття ZrN спостерігали за допомогою скануючого електронного мікроскопа на тонкій мідній фользі (рис.4.17 та 4.18).

Поверхня з мінімальною кількістю макрочасток (рис.4.17, а). Максимальний розмір крапель не перевищує 4 мкм. Стовпчасте зростання, характерне для нітридів перехідних металів, що видно з рис. 4.17,б.

Картирування поверхні покриття дозволило виявити особливості розподілу кисню. Встановлено, що він, більшою мірою, знаходиться на межі зерен і у вигляді окремих світлих включень (рис.4.19).

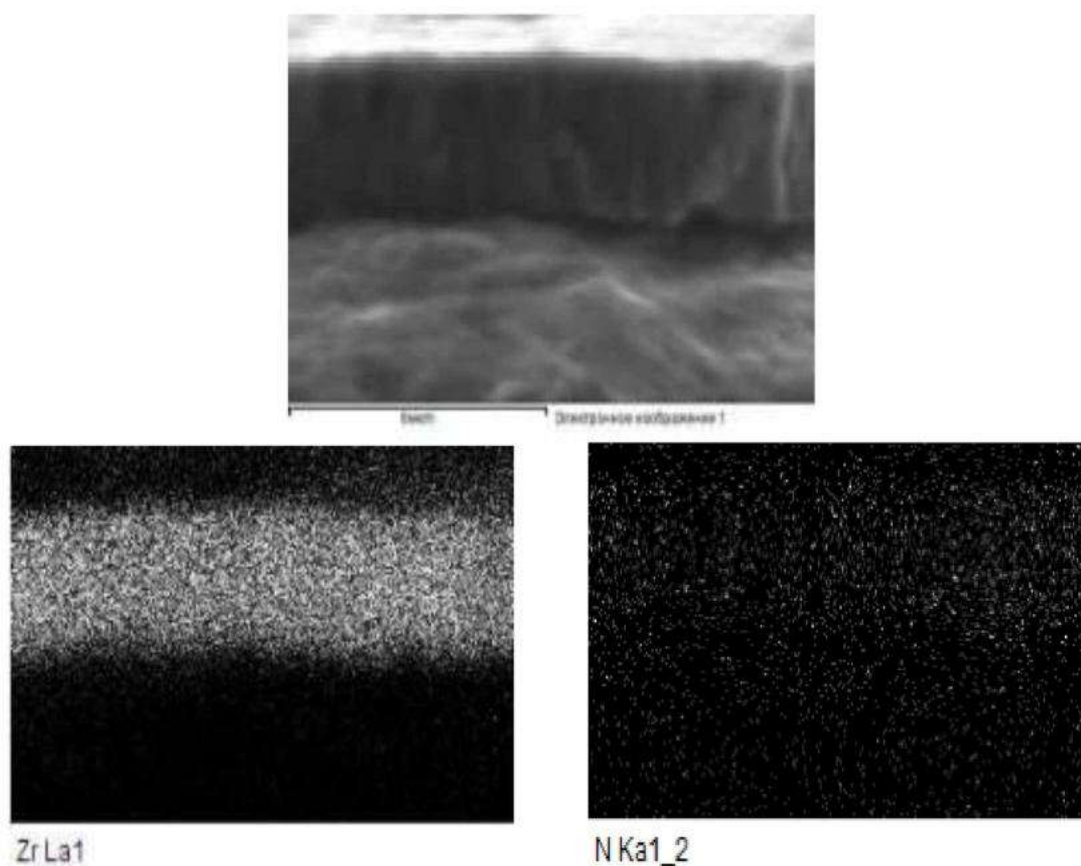


а

б

а – збільшення 1500 разів; б – 10000 разів

Рисунок 4.17 – Фрактограма зламу покриття ZrN



ZrLa1

N Ka1\_2

Рисунок 4.18 – Розподіл компонентів в перерізі покриття ZrN.

Термоелектронна емісія



Для отримання кількісної оцінки і виявлення відмінності в хімічному складі провели локальний аналіз в декількох ділянках покриття (рис.4.20 талб.4.9 та 4.10).

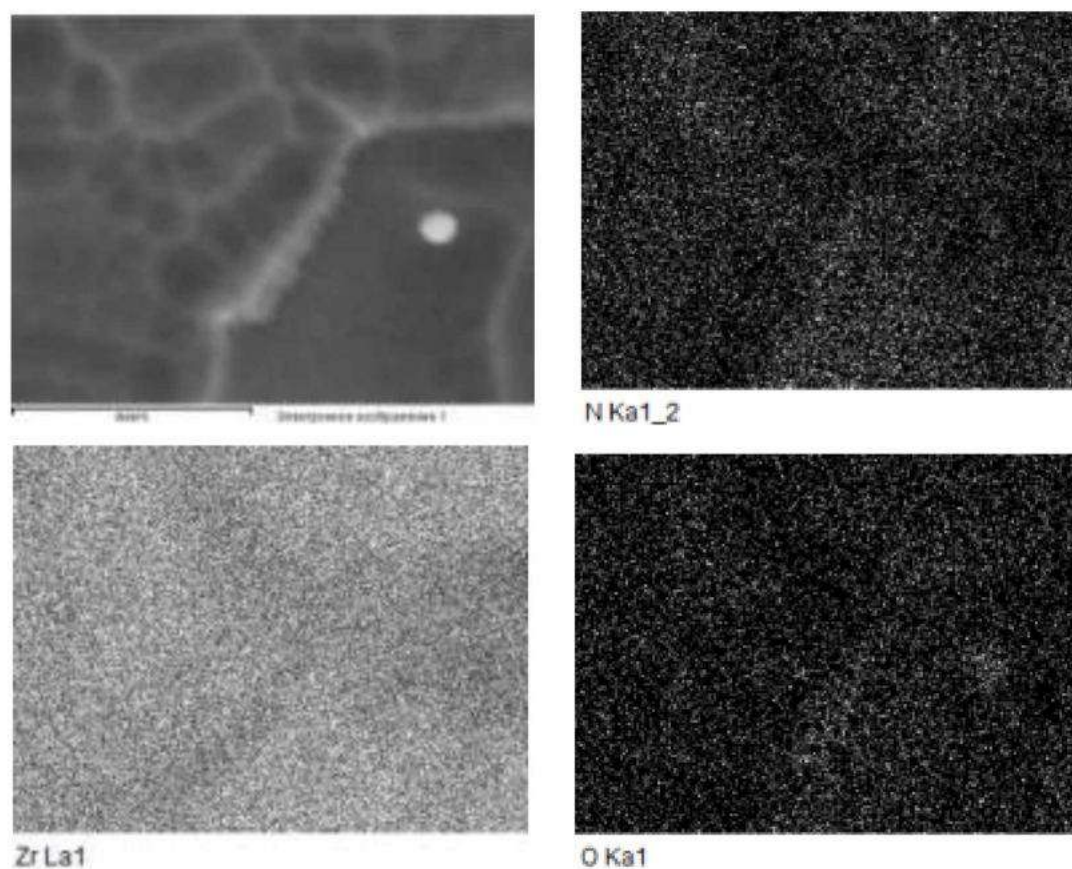
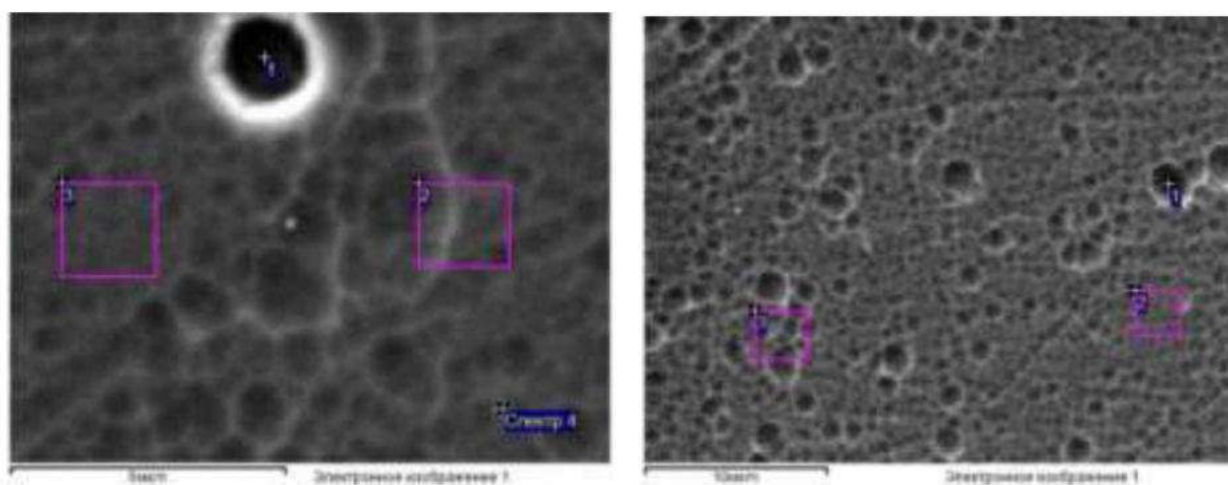


Рисунок 4.19 – Розподіл компонентів покриття ZrN на поверхні зміцненого інструмента. Термоелектронна емісія (картирування)



а

б

Рисунок 4.20 – Структура покриття ZrN

Інтегральний аналіз по всій поверхні (рис.4.20,б) дозволив оцінити кількісне співвідношення в хімічному складі покриття: Zr - 80,97%, N - 16,7%, O - 2,33% (вагових відсотків).

Таблиця 4.9 – Локальний спектральний аналіз зміцненої поверхні (згідно з рис.4.20, а)

Спектр	C	N	O	Zr	Підсумок
1	1.87	6.24	3.12	88.77	100.00
2	5.22	14.78	2.22	77.77	100.00
3	5.25	15.34	2.27	77.15	100.00
4	17.65	11.95	3.92	66.478	100.00

Таблиця 4.10 – Локальний спектральний аналіз зміцненої поверхні (згідно з рис.4.20, б)

Спектр	C	N	O	Zr	Підсумок
1	23.81	11.90	2.13	62.16	100.00
2	5.16	15.41	2.42	77.01	100.00
3	4.81	16.28	2.07	76.84	100.00

Проведено дослідження впливу сформованих крапель на шорсткість поверхні покриття. В результаті вимірювань виявлено розкид в показаннях в зонах зміни профілю із середнім арифметичним відхиленням  $R_a$  в межах від 0,118 до 0,388мкм. Всі параметри шорсткості поверхні при середньому його відхиленні складають 0,289 мкм та наведено в табл.4.11.

Таблиця 4.11– Ступінь шорсткості зміцненої поверхні

Параметри шорсткості	Значення, мкм
Середнє арифметичне відхилення профілю $R_a$	0, 289
Середньоквадратичне відхилення профілю $R_q$	0,391
Висота нерівностей профілю по десяти точках $R_z$	1,931
Загальна висота нерівностей $R_t$	5,480
Висота найбільшого виступу профілю $R_p$	1,343
Висота найбільшої впадини профілю $R_v$	0,588



Аналіз отриманих даних показує, що покриття ZrN, нанесене з частковою сепарацією мікрокраплинної складової потоку, має мінімальний розкид в шорсткості поверхні, пов'язаний зі сформованою крапельною складовою. Порівняльно аналізуючи дані з шорсткості покриття ZrN, нанесеного із застосуванням ВЧ розряду і з частковою сепарацією (див.табл.4.11 та табл.4.8), можна зробити висновок, що застосування фільтра сприяє поліпшенню якості поверхневого шару та суттєво зменшується вихідна нерівність інструмента з 1,248 мкм до 0,588 мкм, що буде покращувати його зносостійкість.

### 4.2.3. Дослідження властивостей керамічного шару ZrO<sub>2</sub>

Відомо, що для підвищення зносостійкості спряжень деталей велике значення має формування вторинних захисних структур на базі кисневих плівок, тому, виходячи з умов експлуатації пакувальних ножів у кондитерському виробництві, розглянули і ефективність використання покриття ZrO<sub>2</sub>. Для захисту поверхневого шару від корозійної пошкоджуваності нанесено зміцнююче покриття ZrO<sub>2</sub>, яке здійснювали на устаткуванні «Булат» конденсацією вакуумно-дугової плазми, очищеної від макрочасток за допомогою криволінійного фільтра [358, 359]. Камеру попередньо відкачували до тиску  $6 \times 10^{-5}$  Торр. До тримача зразка було застосовано імпульсний негативний зсув, який становив, як і для покриття ZrN, 1000 вольт з частотою 50 кГц. Додавання Ag у камеру устаткування здійснювали до тиску  $5 \cdot 10^{-4}$  Торр. Запалювання вакуумної дуги відбувалося при струмі 115 А. Очищення поверхні перед напиленням проводили бомбардуванням іонами Zr в імпульсному режимі: очищення 1,5с з паузами 6 секунд (всього 15 циклів протягом 2 хвилин). Потім знижували потенціал до -200 В і наносили підшар чистого Zr протягом 2 хвилин. Для осадження діоксиду цирконію камеру заповнювали киснем до тиску  $4 \cdot 10^{-3}$  Торр. Наносили покриття ZrO<sub>2</sub> протягом 12 хвилин. Товщину покриття визначали

за допомогою рентгенофлуоресцентної спектрометрії (XRF) і вона становила  $\sim 4$  мкм.

Для визначення хімічного фазового складу осадженого покриття  $ZrO_2$  використовували енерго - дисперсійний рентгенівський аналіз (EDX). Отриманий спектр осадженого покриття  $ZrO_2$ , сформованого при парціальному тиску кисню  $4,5 \times 10^{-3}$  Торр, показано на рис.4.21. Він складався з характерних піків цирконію і кисню без присутності будь-яких інших домішок. Хімічний вміст компонентів був  $Zr = 71,41\%$  та  $O = 28,59\%$  (табл. 4.12). Це вказує на те, що нанесене покриття було стехіометричним. Не виявили ніякої зміни хімічного складу в об'ємі плівок.

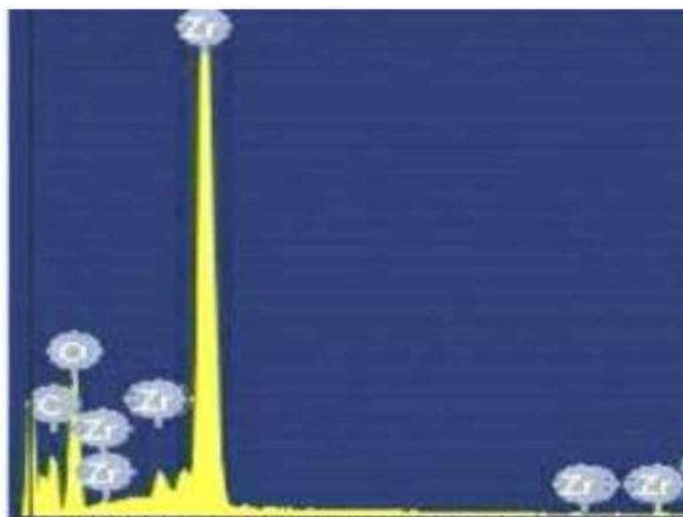


Рисунок 4.21 – Енерго - дисперсійний спектр EDX покриття  $ZrO_2$

Таблиця 4.12 – Хімічний склад плівки покриття  $ZrO_2$

Елемент	Ум. конц.	Інтенсивність попр.	Ваговий %	Атомний %
O	0.81	0.6336	28.59	69.54
Zr	2.91	0.9100	71.41	30.46
Підсумки			100.00	

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) проводили на приладі ДРОН-3М в монохроматизованому мідному випромінюванні. Рентгенограму XRD покриття  $ZrO_2$ , отриманого у вакуумно - дуговій плазмі, очищеній від макрочасток за допомогою криволінійного фільтра, показано на рис.4.22.

Основні піки дифракції відстежувалися за рентгенограмою при  $26,7^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $56,9^\circ$  та  $61,5^\circ$ . Вони пов'язані з відображеннями (111), (211), (310) і (311) моноклінної фази  $ZrO_2$ . Плівка є кристалічною і існує в одній моноклінній фазі  $ZrO_2$  відповідно до JCPDF з параметрами решітки  $a = 5,312$ ;  $b = 5,212$ ;  $c = 5,147$ . Ці результати добре корелюють з літературними даними, що вказують на формування стабільної при низьких температурах фази, яка відноситься до моноклінної модифікації  $ZrO_2$ .

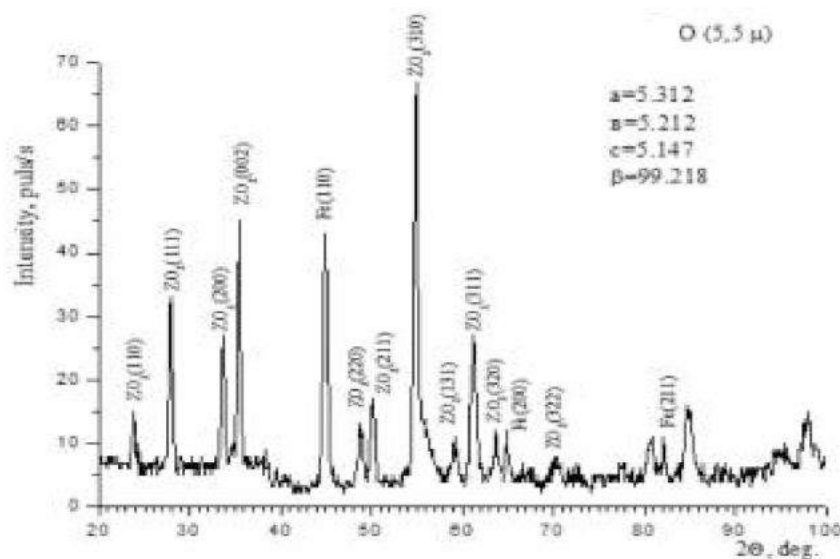


Рисунок 4.22 – Рентгенограма покриття  $ZrO_2$

З порівняльного аналізу літературних джерел і результатів проведених досліджень із встановлення існування фаз нестехіометричного складу структури, отриманої плівки  $ZrO_2$  випливає, що запропоновані параметри технології осадження покриття забезпечують формування рівноважного і стехіометричного складу. Розмір кристалітів нанесеного покриття  $ZrO_2$  розраховували з використанням співвідношення Дебая-Шеррера, враховуючи, що в покриттях не виникло деформацій. Стабільна моноклінна фаза має дрібне зерно, і розмір кристалітів оксиду цирконію в покритті становить 17 нм. Отриману інформацію використовували для оптимізації параметрів нанесення покриття з формуванням стабільних фаз.

Морфологію поверхні осадженого тонкого покриття  $ZrO_2$  досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії при збільшенні 15000 раз.

На рис. 4.23 показано однорідну поверхню такого покриття  $ZrO_2$ , яке не має тріщин. Інтегральний аналіз (згідно з рис.4.23) наведено в табл.4.12.

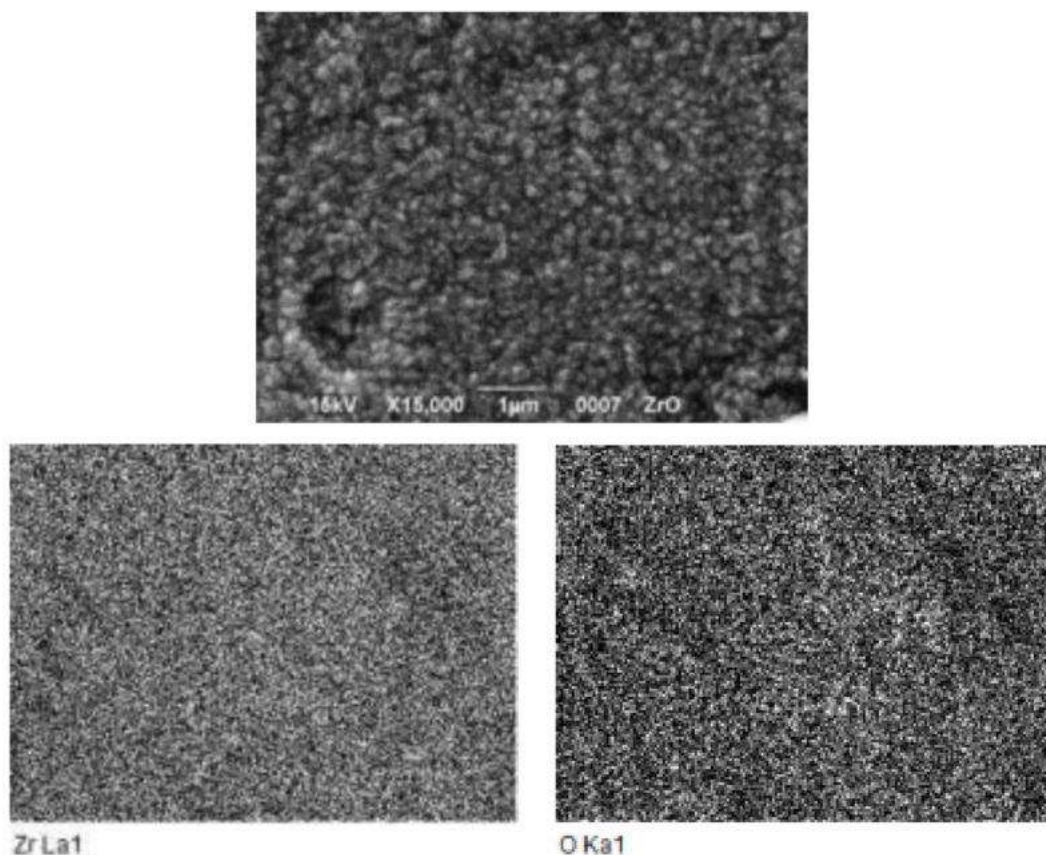


Рисунок 4.23 – Електронне зображення структури покриття  $ZrO_2$  та відповідний розподіл компонентів. Термоелектронна емісія

Локальну неоднорідність в розподілі компонентів оцінювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) JEOL JSM-6390LV при прискорюючій напрузі 15kV та збільшенні x2500 раз (рис. 4.24).

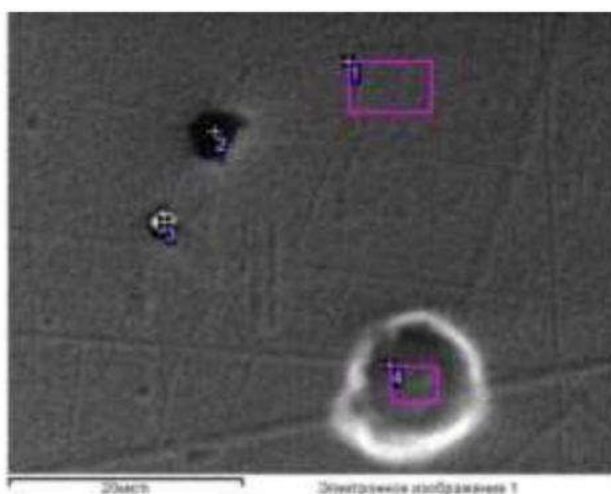


Рисунок 4.24 – Мікроструктура та мікрорентгеноспектральний аналіз поверхневого шару покриття  $ZrO_2$



Хімічний склад виявлених дефектів наведено в табл.4.13.

Таблиця 4.13 – Локальний спектральний аналіз зміцненої поверхні (згідно з рис.4.24)

Спектр	C	O	Zr	Підсумок
1	3.77	26.82	69.41	100.00
2	34.77	16.66	48.56	100.00
3	15.49	34.11	50.39	100.00
4	4.34	26.08	69.58	100.00

Розмір дефектів у вигляді крапель змінюється від 1 до 4 мкм (рис.4.25).

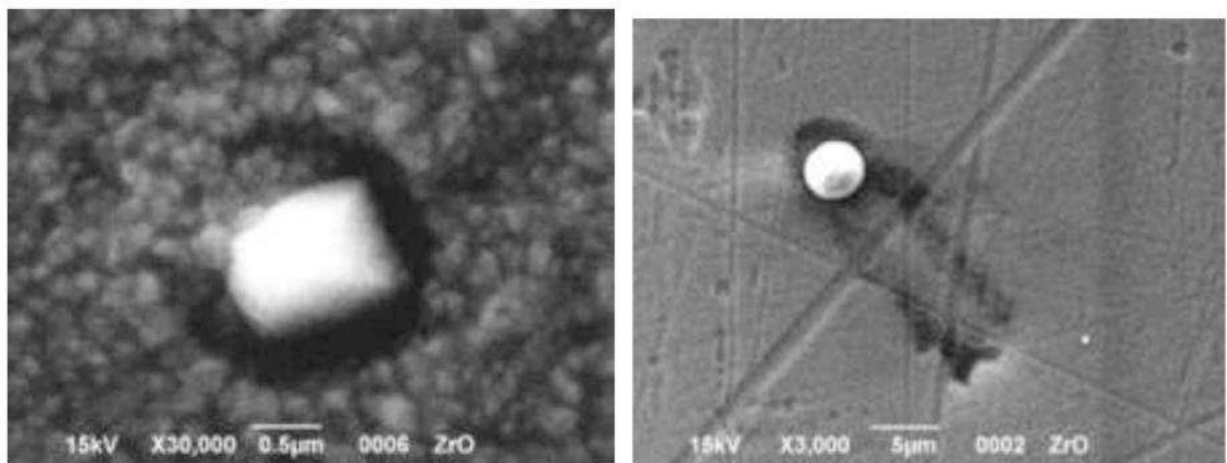


Рисунок 4.25 – Краплі в покритті  $ZrO_2$

Оцінку впливу виявлених включень на шорсткість зміцненої покриттям  $ZrO_2$  поверхні визначали за допомогою профілометра UIT TR200. В результаті вимірювань виявлено розкид у показниках в зонах зміни профілю. Середнє арифметичне відхилення профілю  $R_a$  коливається в межах від 0,079 до 0,479мкм. Всі параметри шорсткості поверхні при максимальному відхиленні профілю наведено в табл. 4.14. Аналізом отриманих даних встановлено, що при однаково обробленій вихідній якості поверхні інструмента нанесене покриття  $ZrO_2$  забезпечує мінімальну шорсткість поверхні з незначним впливом виявлених крапель та включень карбідів в порівнянні з нітридними зміцнюючими шарами. Висота сформованих виступів не перевищує 0,564 мкм.

Таблиця 4.14 – Ступінь шорсткості зміцненої покриттям  $ZrO_2$  поверхні

Параметри шорсткості	Значення, мкм
Середнє арифметичне відхилення профілю $R_a$	0,479
Середньоквадратичне відхилення профілю $R_q$	0,605
Висота нерівностей профілю по десяти точках $R_z$	1,620
Загальна висота нерівностей $R_t$	3,880
Висота найбільшого виступу профілю $R_p$	0,564
Висота найбільшої впадини профілю $R_v$	1,036

#### 4.2.4. Особливості структуроутворення багат шарового покриття $ZrO_2/ZrN$

У розділах 4.2.2. та 4.2.3 було розглянуто структуроутворення та властивості покриттів на основі цирконію. Це  $ZrN$  та  $ZrO_2$ . Для підвищення опору зносу та корозійній пошкоджуваності запропоновано оптимальні параметри технології зміцнення різального інструменту багат шаровим наноструктурним покриттям  $ZrO_2 / ZrN$ . Воно було отримано на обладнанні типу «Булат-6» (див. рис.2.6) конденсацією вакуумно-дугової плазми, очищеної від макрочастинок за допомогою криволінійного фільтра з використанням імпульсного негативного зміщення для усунення виникнення мікродуг [360]. У разі використання імпульсних потенціалів зміщення можна значно збільшити їх амплітуду, щільність плазми, уникаючи при цьому утворення катодних плям на негативному електроді. Імпульсний режим також необхідний для осадження діелектричного покриття  $ZrO_2$ . В якості матеріалу катода використовували хімічно чистий цирконій (99,99%). Для очищення та знежирення поверхні до утримувача зразка було також докладено імпульсний негативний зсув, який становив 1000 вольт з частотою 50 кГц. Підшар чистого  $Zr$  товщиною 1мкм наносили для кращого зчеплення з металом інструмента. Шість шарів, що чергуються,  $ZrO_2$  і  $ZrN$ , отримали при тиску  $O_2$  або  $N$  приблизно  $4,5 \times 10^{-3}$  Торр. Швидкість осадження шарів

становила  $\sim 25$  мкм / год. Товщина кожного шару  $ZrO_2$  складала  $\sim 4$  мкм, а  $ZrN \sim 1,5$  мкм.

Середній розмір зерна і кристалічність багатошарового покриття вивчали за методом рентгенівської дифракції з використанням демонстраційної версії програмного забезпечення «Match-3» для автоматичної ідентифікації фази. Виявлено фазу  $ZrN$  [ICDD 96-153-9489] з кубічною ґраткою ( $a = 4,60 \text{ \AA}$ ) і моноклінною  $ZrO_2$  [ICDD 96-810-4265]. Ніяких додаткових фаз виявлено не було. Середній розмір зерен нанопокриття розраховували з використанням співвідношення Дебая - Шеррера. Розмір кристалітів виявленої фази нітриду цирконію склав 15 нм, а для фази  $ZrO_2$  даний показник не перевищував 17 нм.

Для забезпечення підвищеної зносостійкості інструмента зовнішній шар покриття складався з нітриду цирконію. На поверхні багатошарового покриття оцінили розподіл компонентів, в тому числі і в крапельній складовій (рис.4.26, табл.4.15).

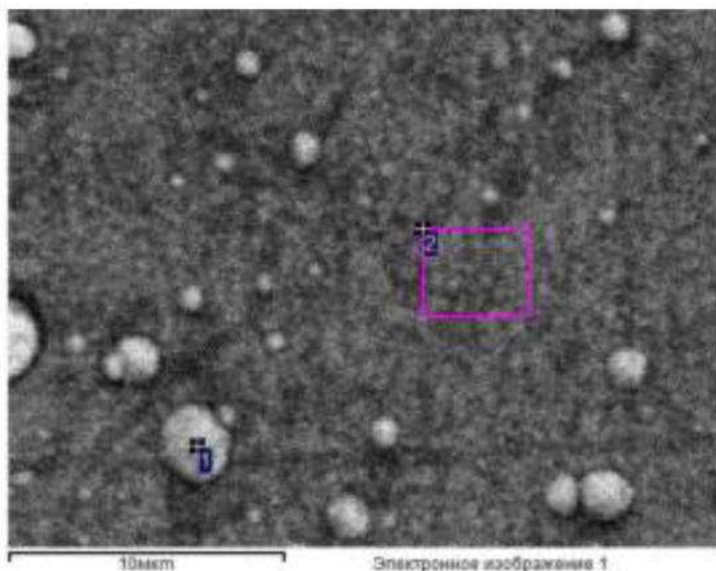


Рисунок 4.26 – Структура поверхні багатошарового покриття

З аналізу отриманих даних зроблено висновок, що в крапельній фазі на поверхні покриття переважає підвищена концентрація азоту (до 27.91%) і кисню (до 4.42%).



Для дослідження багат шарової структурної композиції виготовили поперечний шліф в спеціальній струбчині. Використовували метод електронної мікроскопії (прилад JEOL JSM-6390LV) з локальним мікрорентгенівським аналізом і термоелектронною емісією для оцінки розподілу компонентів і їх дифузії в зони на границях шарів.

Таблиця 4.15 – Локальний розподіл компонентів по поверхні покриття

Спектр	N	O	Zr	Підсумок
1	27.91	4.42	67.66	100.00
2	15.03	2.73	82.24	100.00

Порівняльні дослідження використаних багат шарових покриттів виявили їх різну  $T_{шт}$ , і це буде впливати на особливості дифузійних процесів, оскільки їх подібні температури при терті будуть відрізнятися. Аналізом літературних джерел [361] було показано, що середня  $T_{шт}$  композиції  $ZrO_2$  становить  $2850^{\circ}C$ , а  $ZrN$  -  $3093^{\circ}C$ , тобто їх подібні температури щодо випробувань на тертя відрізняються на  $243^{\circ}C$  і для того, щоб компенсувати цю різницю, частка фази  $ZrN$  не повинна бути менше 12% ніж  $ZrO_2$ . Одночасно зі збільшенням частки шарів  $ZrN$  необхідно встановити і верхню межу такої складової, щоб не допустити руйнування і викришування більш твердої структурної складової при підвищених навантаженнях. При цьому, можливо припустити, що буде ефективним і часткове зменшення перетину і числа шарів з  $ZrN$ . В даному випадку покриття  $ZrO_2$  та  $ZrN$  не менш ніж 30% відповідно. Відповідно товщина кожного шару в композиції складала  $ZrO_2 \sim 4$  мкм, а  $ZrN \sim 1,5$  мкм. На рис.4.27 наведено перетин сформованої мікроструктури шарів  $ZrO_2$  та  $ZrN$ . При цьому, електронномікроскопічні дослідження межі шарів проявляються чіткими і рівними.

Аналізом встановлено, що при збільшенні в 2000 разів шари, які відрізняються за складом, ідентифікуються недостатньо чітко, а лише помітний є перехідний шар, нанесений тільки попередньо на підкладку. Шарувата структура чітко виявляється лише при збільшеннях 3000-6500 раз.

При цьому, чим більше збільшення, тим чіткіше проявляється неоднорідність структуроутворення і в шарі. З'являються зони з відмінними відтінками. Найбільш велика неоднорідність характерна для смуг  $ZrO_2$ . Виявлено неоднорідність по сформованому кольору практично в кожній смузі покриття. Більш однорідна структура перехідного шару відповідає цирконію. Вона не має будь-яких відтінків.

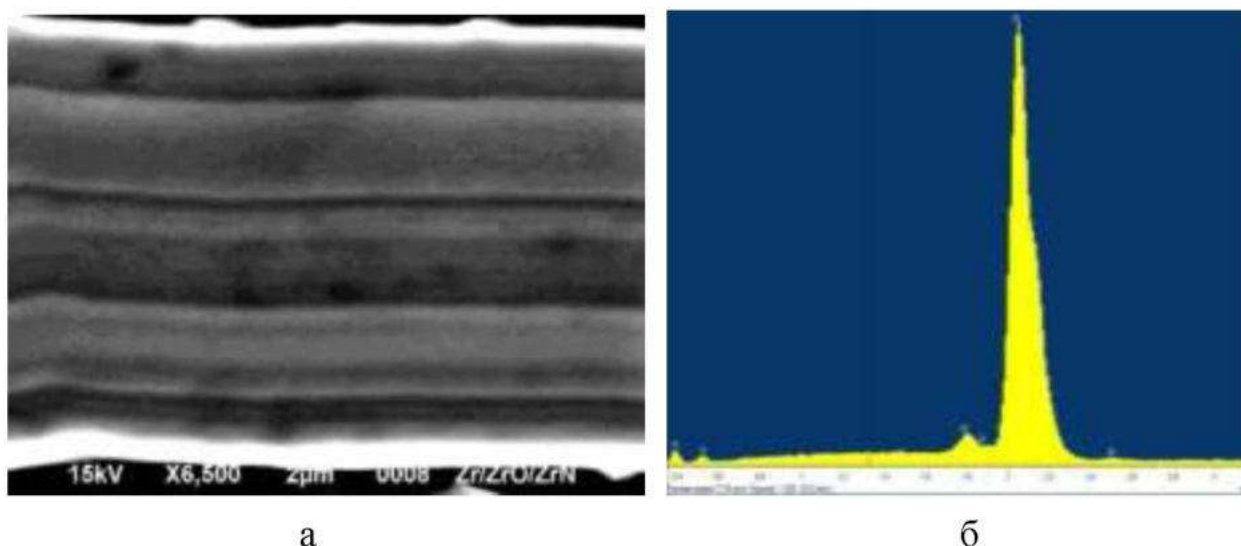


Рисунок 4.27 – Мікроструктура багатошарового покриття  $ZrO_2$ – $ZrN$  (а) та його спектр характеристичного рентгенівського випромінювання (б)

Для виявлення співвідношення компонентів в сформованих перехідних шарах покриття аналізували результати локального рентгеноспектрального аналізу (рис. 4.28, табл. 4.16 і 4.17).

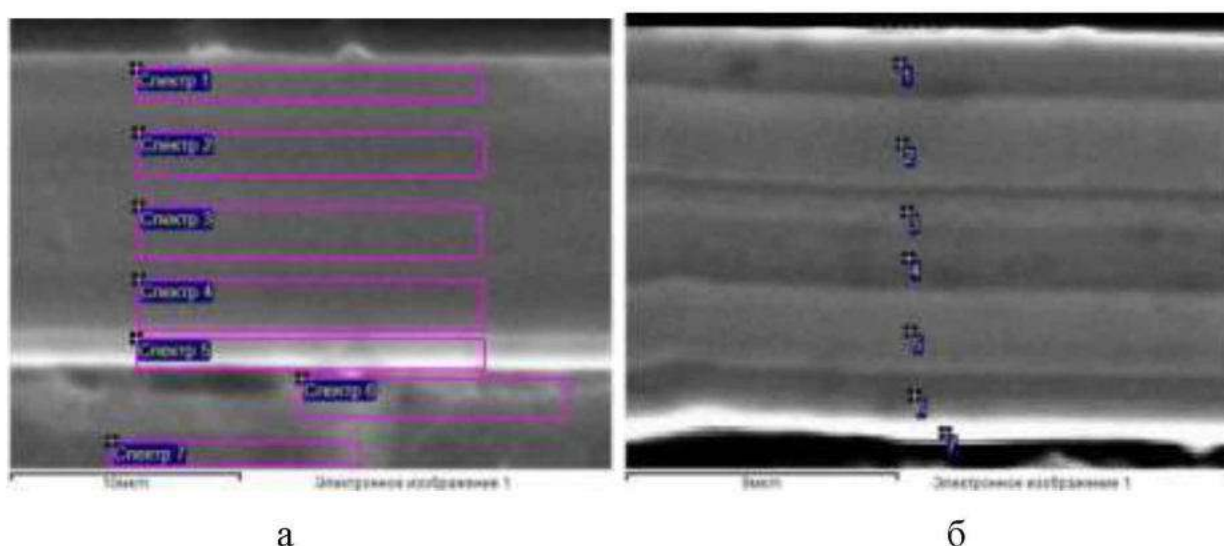


Рисунок 4.28 – Локальний розподіл компонентів в багатошаровому покритті

Одночасно досліджували і основний метал на границі з покриттям (табл. 4.16, спектри 6 і 7). З аналізу даних табл. 4.16 і 4.17 встановили, що в залежності від того, який шар межує з підкладкою, в найбільшій мірі зростає в ньому частка азоту або кисню в перехідній зоні відповідного шару. Крім того, в цю зону дифундують хром (1,46-3,83%) і залізо (5,08-16,37%) з основного металу. Причому залізо дифундує з підкладки навіть у другий шар покриття і в цій зоні досягає 0,6-2,19%.

Таблиця 4.16 – Локальний спектральний аналіз багатошарового покриття (згідно з рис.4.28,а)

Спектр	N	O	Si	Cr	Fe	Zr	Підсумок
1	10.38	17.18				72.43	100.00
2		27.34				72.66	100.00
3	9.40	17.58				73.03	100.00
4	2.75	27.26			2.19	67.80	100.00
5		14.84		3.83	16.37	64.97	100.00
6		2.78		13.63	61.30	22.29	100.00
7			0.66	15.88	80.77	2.69	100.00

Таблиця 4.17 – Локальний спектральний аналіз багатошарового покриття (згідно з рис. 4.28,б)

Спектр	N	O	Cr	Fe	Zr	Підсумок
1	15.48	3.13			81.39	100.00
2	2.39	26.42			71.19	100.00
3	2.96	21.84			75.20	100.00
4	16.63	2.65			80.72	100.00
5	2.34	27.72		0.60	69.33	100.00
6	2.66	26.64		0.70	70.00	100.00
7	4.40	8.85	1.46	5.08	80.21	100.00

Для наочності виявлених дифузійних процесів між шарами з відмінним покриттям, а також визначення чинників мінливості відтінків кольорів в

кожному з них, використовували метод термоелектронної емісії (рис.4.29), тому що зонд аналізу захоплює значну частину шару і не забезпечує необхідної локальної оцінки розподілу компонентів.

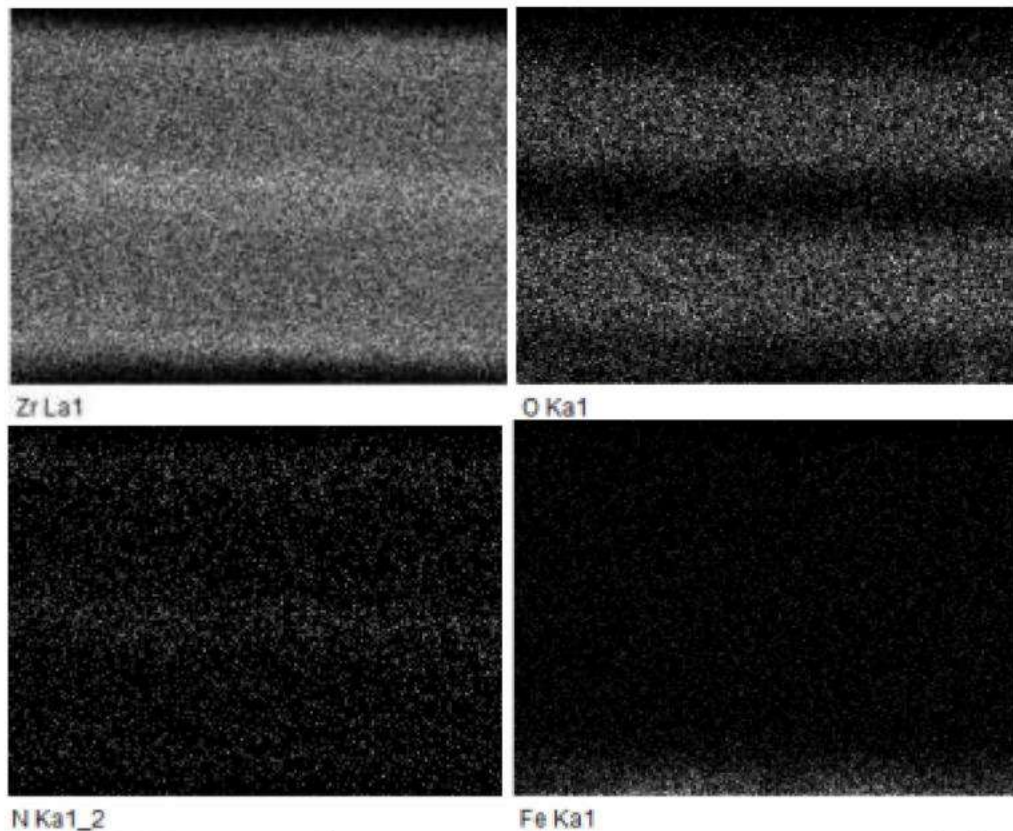


Рисунок 4.29 – Розподіл компонентів по перетину покриття (згідно з рис.4.28,б). Термоелектронна емісія, х6500

Аналізом встановлено, що залізо дифундує більш інтенсивно і рівномірно в порівнянні з хромом. Дифузія хрому здійснюється стрибкоподібно і змінюється в межах 1,0-3,0 мкм від поверхні, на яку наносили покриття, що підтверджують результати і локального спектрального аналізу. Дифузія, яка спостерігається, може бути пов'язана з гетерогенною структурою підкладки (менш насиченою хромом матриці і його високою концентрацією в карбідах  $Cr_7C_3$  основи металу). При цьому, найбільш інтенсивна дифузія хрому характерна для перехідної зони (в підшар цирконію), що відповідає 1 мкм. Незначну частку цього компоненту можна спостерігати і у вигляді точкових виділень по межах такої смуги в покритті.

Одночасно, за даними локального мікрорентгеноспектрального аналізу, цирконій дифундує в підкладку (основний метал) на глибину до 3,0 мкм. Азот і кисень при збільшенні  $\times 2000$  розподілені досить рівномірно в основному металі. При цьому, виділення азоту і кисню проявляються у вигляді окремих точок з різним ступенем насиченості по тілу зерна. Частка кисню більш висока у перехідних границь в шарі ZrN і сумарно досягає 70% (в даному випадку 30% і 40% з кожного боку) і спостережувана різниця визначається перетином шару ZrO<sub>2</sub>, що межує. У цьому випадку середня зона досліджуваного шару покриття не перевищує 30% кисню від його загальної долі і вона характеризується більш високою концентрацією Zr.

При збільшенні  $\times 6500$  (рис.4.29) суттєво проявляється неоднорідність у розподілі компонентів. Так, в зонах покриття, які межують, ZrO<sub>2</sub> і ZrN, відсутні чіткі переходи. Вони розмиті по розподілу N, O, Zr і Fe. Разом з тим, можна відзначити, що загальна частка кисню істотно більша в шарі ZrO<sub>2</sub>, а азоту в - ZrN. При збільшенні 6500 раз неоднорідність у розподілі компонентів не проявляється. Підвищена частка цирконію в ряді випадків відзначається в центральній зоні шарів ZrN. Дослідження термоелектронної емісії згідно з розподілом компонентів в ряді випадків не збігаються з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, оскільки він дає загальне уявлення про дифузійні процеси і недостатньо висвітлює локальний розподіл компонентів.

Для оцінки неоднорідності розподілу компонентів виконано статистичний локальний спектральний аналіз різних шарів і границь багатшарових покриттів (див.табл. 4.16 і 4.17). Концентраційну мінливість компонентів при нанесенні багатшарових покриттів наведено в табл.4.18

Встановлено, що в шарах ZrO<sub>2</sub> виявлена ліквіація азоту, середня концентрація якого не перевищує 2,63%. Коливання за вмістом кисню і цирконію від середніх показників, виявлених в таких шарах покриття, не перевищують 5,9-11%.

Таблиця 4.18 – Середній локальний розподіл компонентів в шарах покриття

Тип шару покриття	ZrO <sub>2</sub>			ZrN		
	N	O <sub>2</sub>	Zr	N	O <sub>2</sub>	Zr
Компоненти, %	2,34-2,96	21,84-27,75	64,8-75,2	9,4-16,69	2,65-17,58	72,45-84,39
Середнє значення, %	2,63	25,14	71,03	12,97	10,13	76,89
Відхилення від середнього значення, %	11,0	10,3	5,9	22,0	42,3	5,5

Інакше виглядає неоднорідність розподілу компонентів в шарах ZrN, де на границях виявлено суттєво більші зміни в концентрації азоту, що відповідає 9,4-16,69% і кисню 2,65-17,58%. У середині шарів показники за вмістом цирконію підвищуються до 5,86%, ніж в ZrO<sub>2</sub>. Підвищену концентрацію кисню в шарі ZrN можна пояснити дифузією цього компоненту, оскільки це в більшій мірі характерно для його границь, і яка змінюється в широких межах (2,65-17,58%). Виявлена дифузія компонентів сприяє підвищенню адгезії між шарами покриття та його зносостійкості, а в процесі тертя забезпечує формування вторинних захисних структур на робочій поверхні інструмента [362].

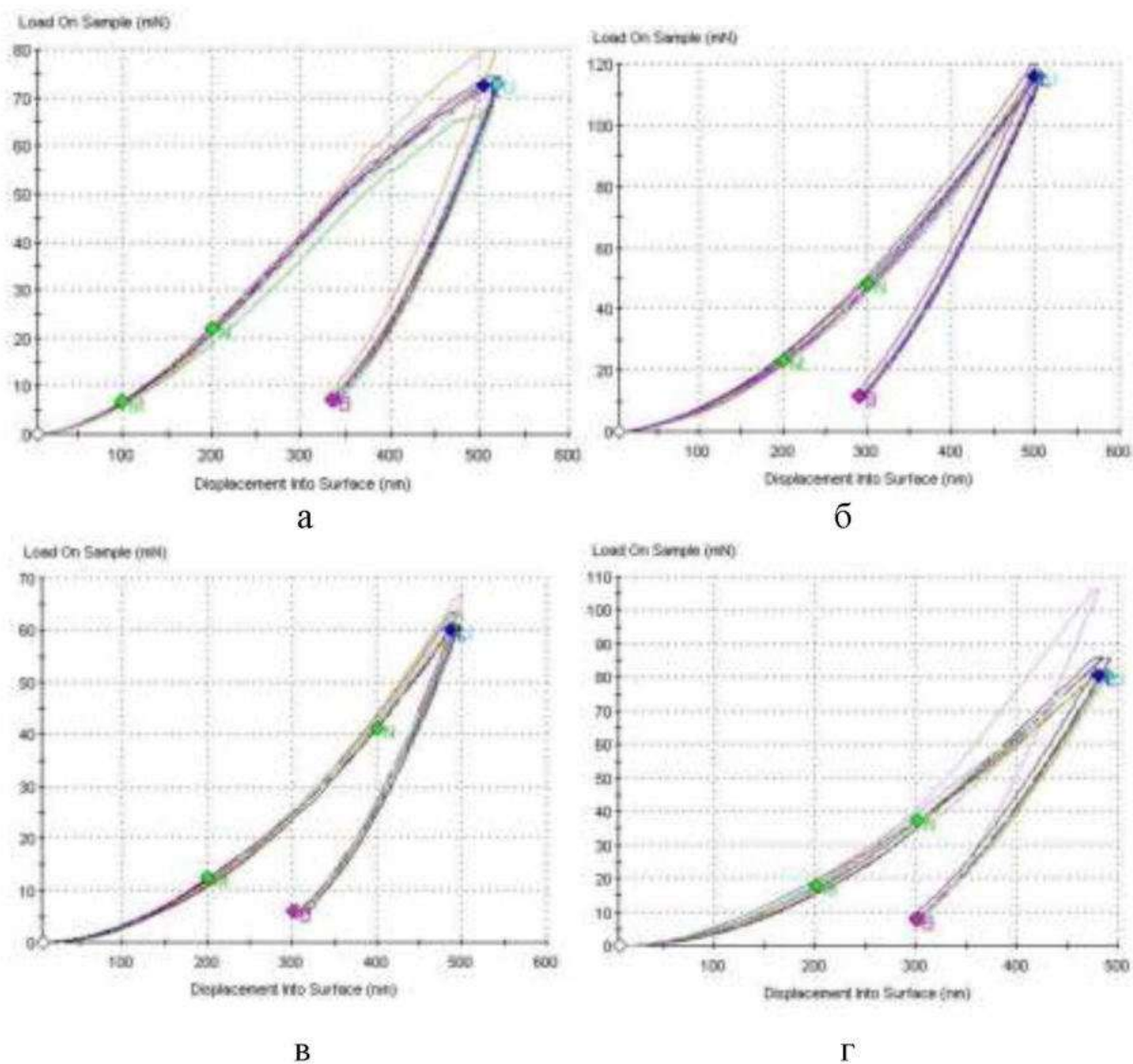
#### **4.2.5. Оцінка фізико-механічних властивостей цирконієвих наноструктурних покриттів**

Для визначення чинників, що будуть впливати на підвищення експлуатаційної стійкості інструмента, слід дослідити фізико-механічні властивості покриттів та оцінити їх стабільність. Визначення рівня властивостей багат шарового наноструктурного покриття проводили як зміцненої поверхні ZrO<sub>2</sub>/ ZrN, так і окремо для кожного шару цих сполук.

Для визначення фізико-механічних характеристик нанопокриттів використовували прилад «Nanoindenter G200» і метод CSM з автоматичним безперервним записом діаграми навантаження та розвантаження (рис.4.30). Вимірювання здійснювали при навантаженні до 120 мН, при цьому глибина впровадження індентора не перевищувала 523нм.



Пружне відновлення оцінювали за величиною відносної зміни глибини відбитка при знятті навантаження за формулою (2.4) (Розділ 2). Для нанопокриття ZrN, з використанням ВЧ, даний показник мінімальний і не перевищує 36,8%. Пружне відновлення відбитка індентора для наноструктурного покриття ZrO<sub>2</sub> трохи вище і становить 37,5%. Для багат шарового покриття цей показник досягає 39,2%. Максимальне значення виявлено у покритті сполуки ZrN із застосуванням криволінійного фільтра, яке дорівнює 42,1%.



а – ZrN з використанням ВЧ розряду; б – ZrN із застосуванням криволінійного фільтра; в – ZrO<sub>2</sub>; г – багат шарове ZrO<sub>2</sub>/ ZrN

Рисунок 4.30 – Діаграми впровадження індентора при наноіндентуванні для пакувального інструмента, зміцненого нанопокриттями



В результаті проведених досліджень встановили, що всі фізико - механічні властивості зміцнюючих покриттів істотно вищі в порівнянні з вихідним металом інструмента (табл.4.19 – табл.4.22).

Таблиця 4.19 – Фізико-механічні властивості різального інструмента, зміцненого нанопокриттям ZrN із застосуванням ВЧ розряду

№	E GPa	H GPa	H/E	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup>	E*	H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	G, GPa	σ <sub>r</sub> , GPa
1	336,309	31,071	0,092	0,265	358,730	0,233	210,19	10,36
2	333,475	31,576	0,095	0,283	355,707	0,249	208,42	10,53
3	288,604	26,11	0,090	0,214	307,844	0,188	180,38	8,70
4	302,027	26,635	0,088	0,207	322,162	0,182	188,77	8,88
5	316,364	29,188	0,092	0,248	337,455	0,218	197,73	9,73
6	331,657	29,14	0,088	0,225	353,767	0,198	207,29	9,71
7	337,236	32,047	0,095	0,289	359,718	0,254	210,77	10,68
<b>Середнє</b>	<b>320,81</b>	<b>29,395</b>	<b>0,092</b>	<b>0,247</b>	<b>342,197</b>	<b>0,217</b>	<b>200,506</b>	<b>9,798</b>

Таблиця 4.20 – Фізико-механічні властивості різального інструмента, зміцненого нанопокриттям ZrN із застосуванням криволінійного фільтра

№	E GPa	H GPa	H/E	E*	H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	G, GPa	σ <sub>r</sub> , GPa
1	410,887	33,279	0,081	438,279	0,192	256,80	11,09
2	373,456	29,482	0,079	398,353	0,161	233,41	9,83
3	372,257	29,026	0,078	397,074	0,155	232,66	9,68
4	357,008	27,948	0,078	380,809	0,151	223,13	9,32
5	359,699	29,409	0,082	383,679	0,173	224,81	9,80
6	398,843	32,868	0,082	425,433	0,196	249,28	10,96
7	382,167	30,379	0,079	407,645	0,169	238,85	10,13
8	369,275	30,619	0,083	393,893	0,185	230,80	10,21
<b>Середнє</b>	<b>377,949</b>	<b>30,376</b>	<b>0,080</b>	<b>403,146</b>	<b>0,173</b>	<b>236,218</b>	<b>10,125</b>

Стрибокподібна зміна властивостей на отриманих графічних залежностях до 30 нм пов'язана з пружним станом матеріалу. Перегин на кривій відповідає переходу в пружно - пластичні деформації у покритті під

відбитком індентора на ділянці від 30 до 60 нм і в пластичні - понад 60 нм. Тому середнє значення нанотвердості отриманих покриттів вимірювали для досягнення найбільш стабільних результатів на глибині від 100 до 400 нм.

Таблиця 4.21 – Фізико-механічні властивості різального інструмента, зміцненого нанопокриттям  $ZrO_2$  із застосуванням криволінійного фільтра

№	E GPa	H GPa	H/E	E*	H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	G, GPa	σ <sub>T</sub> , GPa
1	210,32	13,488	0,064	224,341	0,049	131,45	4,49
2	204,754	13,785	0,067	218,404	0,055	127,97	4,59
3	208,546	12,979	0,062	222,449	0,044	130,34	4,32
4	202,983	12,816	0,063	216,515	0,045	126,86	4,27
5	213,961	13,56	0,063	228,225	0,048	133,73	4,52
6	197,203	12,573	0,064	210,350	0,045	123,25	4,19
<b>Середнє</b>	<b>206,29</b>	<b>13,20</b>	<b>0,06</b>	<b>220,05</b>	<b>0,047</b>	<b>128,9</b>	<b>4,40</b>

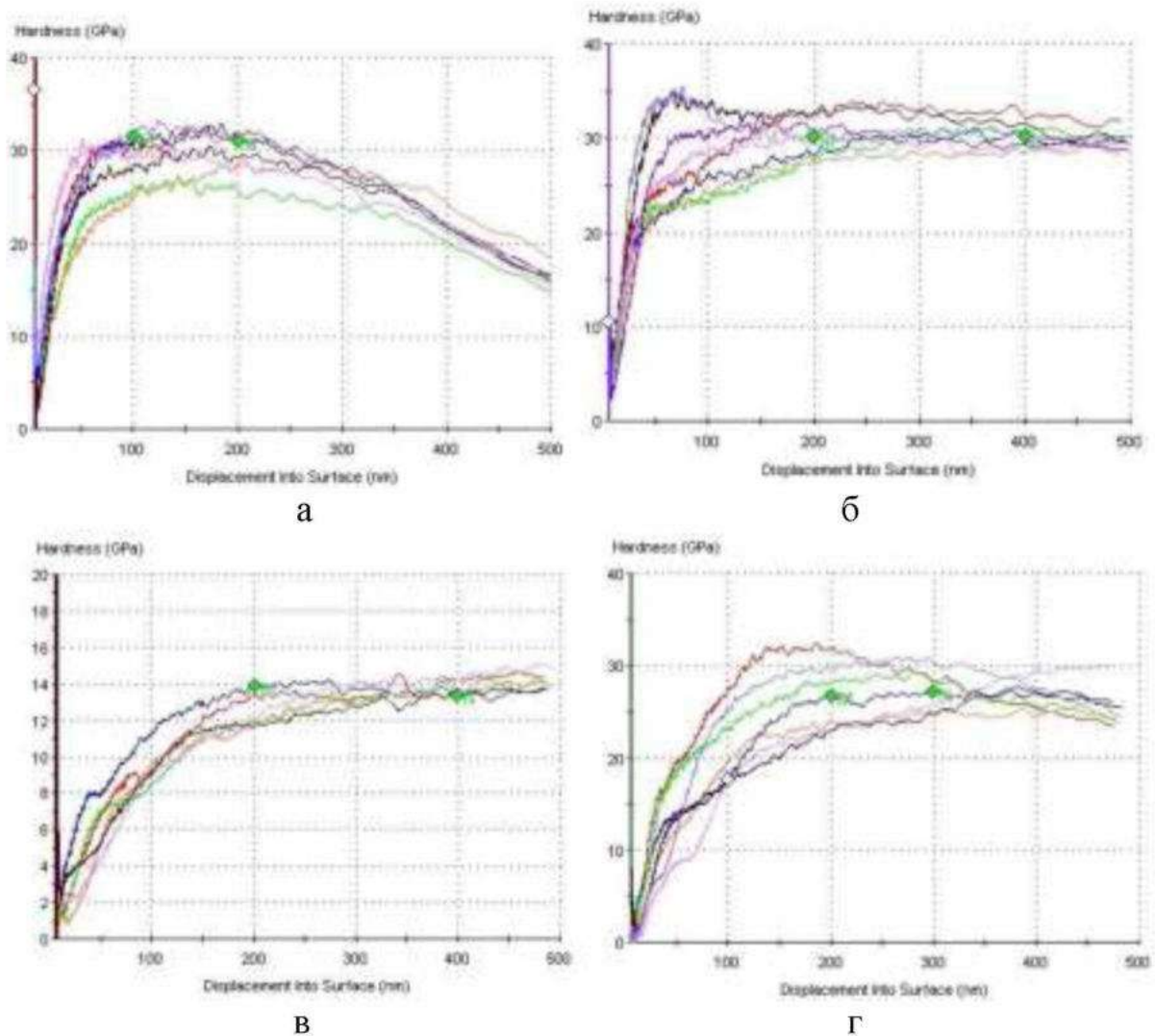
Таблиця 4.22 – Фізико-механічні властивості різального інструмента, зміцненого багат шаровим наноструктурним покриттям  $ZrO_2/ZrN$

№	E GPa	H GPa	H/E	E*	H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	G, GPa	σ <sub>T</sub> , GPa
1	327,598	30,276	0,092	349,438	0,227	204,75	10,09
2	312,329	26,586	0,085	333,151	0,169	195,21	8,86
3	323,801	28,632	0,088	345,388	0,197	202,38	9,54
4	296,052	24,201	0,082	315,789	0,142	185,03	8,07
5	439,171	24,264	0,055	468,449	0,065	274,48	8,09
6	297,218	23,831	0,080	317,033	0,135	185,76	7,94
7	355,897	30,327	0,085	379,623	0,194	222,44	10,11
<b>Середнє</b>	<b>336,009</b>	<b>26,874</b>	<b>0,081</b>	<b>358,410</b>	<b>0,161</b>	<b>210,006</b>	<b>8,958</b>

Отримані дані свідчать про те, що наноструктурні покриття мають найвищий рівень нанотвердості в порівнянні з вихідним матеріалом інструмента (див. рис.3.13). Так, для покриття  $ZrN$  з використанням ВЧ розряду середнє значення нанотвердості складає 29,39 ГПа, що в 3,4 рази

вище відносно основного металу матриці ножа й на 57,65% більше, ніж у спецкарбїдївах.

Нанотвердїсть покриття суттєво залежить від структурних параметрїв, таких як кристалографїчна орієнтація, мїкронапруження та розмїр кристалїтїв. Отриманї результати нанотвердїстї наведено на рис.4.31.



а – ZrN з використанням ВЧ розряду; б – ZrN із застосуванням криволїнійного фїльтра; в – ZrO<sub>2</sub>; г –багатошарове ZrO<sub>2</sub>/ ZrN

Рисунок 4.31 – Нанотвердїсть пакувального інструмента, змїцненого нанопокриттями

Зменшення середнього розмїру зерен з 20 нм для покриття ZrN, осадженого з використанням ВЧ розряду, до 15 нм у захисному нїтридному шарї, який наносили із застосуванням криволїнійного фїльтра, з відповідною

зміною параметра ґратки від  $a = 0,4577$  нм до  $0,416$  нм, що сприяло підвищенню максимального рівня нанотвердості з  $32,047$  до  $33,279$  ГПа. При цьому середнє значення нанотвердості у покритті ZrN із застосуванням криволінійного фільтра (рис.4.31,б, табл.4.20) дорівнює  $30,38$  ГПа. Мінімальне значення аналізованого показника виявлено у керамічному покритті ZrO<sub>2</sub> (рис.4.31, в), що не перевищує  $13,79$  ГПа. Такий рівень властивостей сприяє формуванню захисного шару з виявленою мінімальною шорсткістю поверхні (див. таб.4.14). Для багат шарового наноструктурного покриття середнє значення нанотвердості складає  $26,87$  ГПа.

Використовуючи метод наноіндентування, оцінили значення модуля пружності для досліджених цирконієвих покриттів (рис. 4.32).

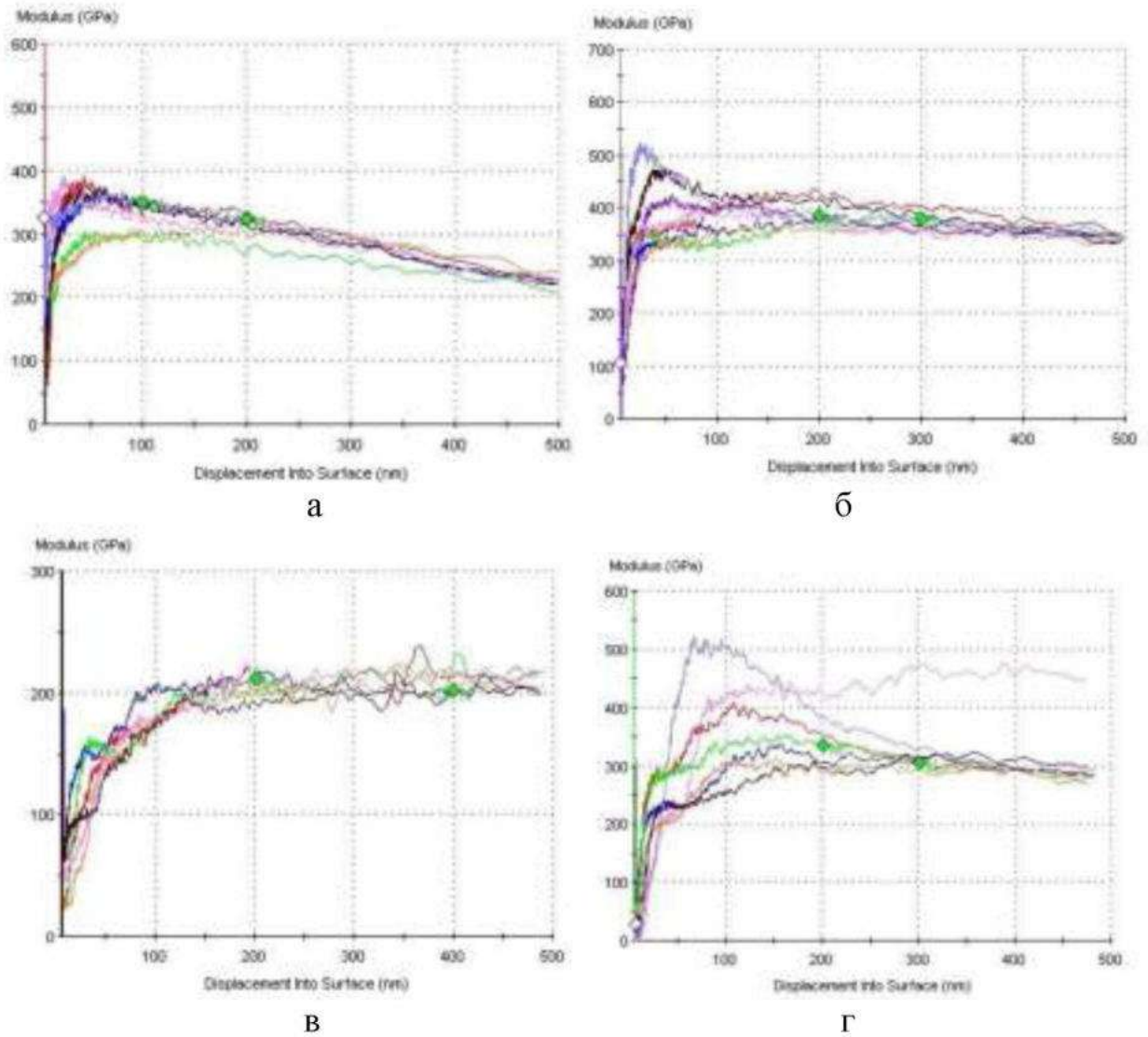
За результатами випробувань максимальне значення модуля пружності виявлено у ножа, зміцненого багат шаровим нанопокриттям ZrO<sub>2</sub>/ ZrN, який дорівнює  $439,17$  ГПа.

Однією з основних характеристик матеріалу є відношення його твердості до модуля пружності  $H/E$ , що характеризує ступінь пластичності. Відношення  $H^3/E^{*2}$  також є якісною порівняльною характеристикою опору пластичній деформації. Щоб збільшити опір пластичній деформації, необхідно прагнути досягнення мінімально можливого модуля пружності при достатньо високій твердості.

На підставі отриманих даних при наноіндентуванні розрахували за формулами 2.5. - 2.7 ефективний модуль пружності  $E^*$ , межу текучості  $\sigma_t$ , модуль зсуву  $G$  та коефіцієнт опору пластичній деформації  $H^3/E^{*2}$ .

Здатність чинити опір руйнівним деформаціям при експлуатації цирконієвих покриттів коливається досить в широких межах. Мінімальний рівень виявлено у шарі ZrO<sub>2</sub> –  $133,73$  ГПа. Для покриття ZrN з використанням ВЧ розряду та фільтра вона склала  $210,77$  ГПа і  $256,8$  ГПа відповідно. Максимальну здатність чинити опір руйнівним деформаціям при експлуатації має покриття ZrO<sub>2</sub>/ ZrN та досягає  $274,48$  ГПа. Це дозволило

стабілізувати робочий поверхневий шар інструмента, зміцненого багат шаровим наноструктурним покриттям  $ZrO_2/ZrN$  при деформації та знизити схильність до розвитку дифузійних процесів.



а –  $ZrN$  з використанням ВЧ розряду; б –  $ZrN$  із застосуванням криволінійного фільтра; в –  $ZrO_2$ ; г – багат шарове  $ZrO_2/ZrN$

Рисунок 4.32 – Залежність модуля пружності для пакувального інструмента, зміцненого нанопокриттями

В результаті теоретичного розрахунку встановлено, що максимальна напруга, яку здатне витримати покриття складе: 10,68 ГПа –  $ZrN$  (з ВЧ); 11,09 ГПа –  $ZrN$  (фільтр); 4,59 ГПа –  $ZrO_2$ ; 10,11 ГПа –  $ZrO_2/ZrN$ . При перевищенні цих показників зростає схильність до руйнування.

Коефіцієнт стійкості до пластичної деформації для різних зміцнюючих сполук покриттів досягає: 0,254 – ZrN (з ВЧ); 0,196 – ZrN (фільтр); ZrO<sub>2</sub> – 0,055 и ZrO<sub>2</sub>/ ZrN – 0,227.

Високий рівень фізико-механічних властивостей наноструктурного покриття ZrO<sub>2</sub>/ZrN дозволить підвищити зносостійкість робочого поверхневого шару та збільшити час міжремонтного періоду (переточування).

#### 4.2.6. Дослідження неоднорідності властивостей наноструктурних цирконієвих покриттів

На експлуатаційні властивості зміцненого інструмента впливає не тільки рівень фізико-механічних характеристик нанесених покриттів, а й стабільність цих параметрів в процесі його напрацювання. При дослідженні неоднорідності стосовно отриманих даних на нанорівні встановили, що мінімальні відхилення має керамічне покриття ZrO<sub>2</sub>, які не перевищують 4,75% (табл.4.23) в розкіді даних нанотвердості та 4,41 % - для модуля пружності. У нітридних шарів більш стабільні результати виявлено в покритті, що осаджене з використанням криволінійного фільтра, для якого ΔН та ΔЕ не перевищують 9,56% та 8,71% відповідно. Для покриття ZrN з використанням ВЧ розряду максимальний розкид в отриманих даних за результатами 7 вимірювань дорівнює 11,18%.

Таблиця 4.23 – Неоднорідність отриманих характеристик досліджених покриттів

ZrN (ВЧ)		ZrN (фільтр)		ZrO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub> / ZrN	
ΔН,%	ΔЕ,%	ΔН,%	ΔЕ,%	ΔН,%	ΔЕ,%	ΔН,%	ΔЕ,%
5,23	4,60	9,56	8,71	2,18	1,95	12,66	2,50
7,42	3,95	2,94	1,19	4,43	0,75	1,07	7,05
11,18	10,04	4,44	1,51	1,67	1,09	6,54	3,63
9,39	5,85	7,99	5,54	2,90	1,61	9,95	11,89
0,70	1,39	3,18	4,83	2,73	3,72	9,71	30,70
0,87	3,38	8,20	5,53	4,75	4,41	11,32	11,54
9,02	5,12	0,01	1,12	-	-	12,85	5,92

Багатошарове покриття характеризується максимальним розкидом показань нанотвердості, який досягає 12,85% (відносно середнього її значення 26,87 ГПа) та до 30,70 % відхилення в значеннях модуля пружності, що пов'язано зі зміною фазового складу осажденного покриття та наявністю крапельної складової.

У зв'язку з тим, що зародження неоднорідності відбувається на нанорівні, а параметр такої мінливості можливо оцінити тільки з використанням спеціального обладнання та неможливо здійснювати на реальних деталях, то важливим є оцінити характер та можливість визначити цей параметр в умовах виробництва в процесі експлуатації. Тому провели порівняльні вимірювання та дослідили анізотропію властивостей на мікрорівні робочої поверхні, зміцненої покриттями. Оцінку проводили на автоматизованому мікротвердомірі мікро-Віккерс UIT HVmicro-1 з автоматичним отриманням відбитка і розрахунком твердості (табл.4.24 - 4.25).

Середнє значення мікротвердості покриття ZrN при навантаженні 25г склало 2904,98 кгс/мм<sup>2</sup>. При цьому максимальний розкид показань не перевищує 261,28 кгс/мм<sup>2</sup>, що становить ~ 8,99%. Відхилення в отриманих даних пов'язані з незначною неоднорідністю структури покриття та наявністю крапельної складової. Дані мікротвердості, отримані при навантаженні 25г, дорівнюють даному показнику, визначеному на нанорівні, і характеризують властивості покриття.

Для покриття ZrO<sub>2</sub> значення мікротвердості при навантаженні 25г дорівнює 1750,96 кгс/мм<sup>2</sup> при максимальному розкиді показань до 252,66 кгс/мм<sup>2</sup>, що становить ~ 14,43% [363]. Зі збільшенням навантаження при 50г в покриттях ZrN та ZrO<sub>2</sub> спостерігається зниження значення твердості до 2242,28 кгс/мм<sup>2</sup> з розкидом даних 229,12 кгс/мм<sup>2</sup> (~ 10,21%) та 1109,56 кгс/мм<sup>2</sup> з відхиленням 146,66 кгс/мм<sup>2</sup> (~ 13,22%) відповідно. Такі вимірювання мають найбільш нестабільні результати. При навантаженні 100г виявлено максимальні відхилення до 21,1%, які досягають 400,67 кгс/мм<sup>2</sup>. З підвищенням навантаження збільшується глибина проникнення індентора



(рис. 4.33) і при максимальному навантаженні 100г становить 2,25 мкм для покриття ZrN та 3,21мкм ZrO<sub>2</sub>. Така глибина індентування при аналізі властивостей суттєво перевищує необхідні вимоги в 10% від товщини захисного шару. Спостерігається зниження рівня мікротвердості в 1,53 рази для ZrN та в 2,13 у покриття ZrO<sub>2</sub>. При такому навантаженні істотно впливає основний метал інструмента, а локальні зміни в структурі покриття стають менш значущими.

Таблиця 4.24 – Результати вимірювання мікротвердості покриття ZrN

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість HV, кгс/мм <sup>2</sup>	Навантаження, г
	d1	d2		
1	1,94	2,63	3662,9	10 (0,098 Н)
1	4,06	4,13	2809	25г (0,245 Н)
2	4	3,75	3087,4	
3	4,06	3,69	3087,4	
4	4,44	3,63	2897,4	
5	4,25	4,13	2643,7	
Середнє	<b>4,16</b>	<b>3,87</b>	<b>2904,98</b>	
1	6,5	5,75	2471,4	50г (0,49 Н)
2	6,5	6,81	2112,5	
3	6,25	6,69	2237,3	
4	6,31	6,63	2237,3	
5	6,5	6,69	2152,9	
Середнє	<b>6,412</b>	<b>6,514</b>	<b>2242,28</b>	
1	9,06	9,38	2196,9	100г (0,98 Н)
2	9,38	9,94	2001,7	
3	11,25	11	1498,3	
Середнє	<b>9,90</b>	<b>10,11</b>	<b>1898,97</b>	

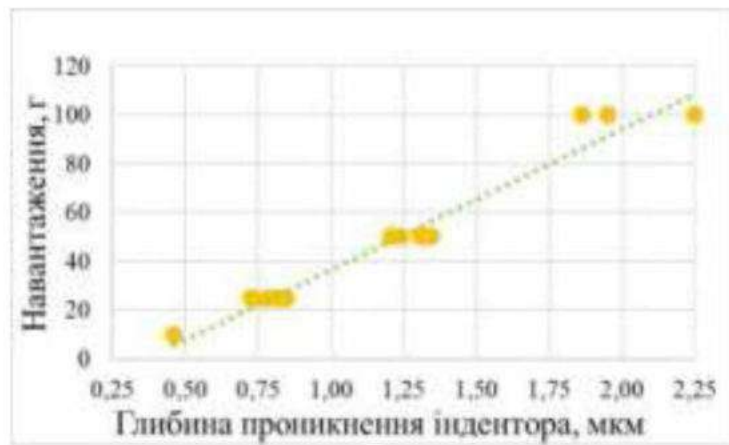
В результаті проведених досліджень мікротвердості можливо рекомендувати оцінку рівня властивостей захисних покриттів при

навантаженні 25г. Підвищення навантаження до 100г дозволяє додатково контролювати стан металу зміцненого інструмента в процесі експлуатації.

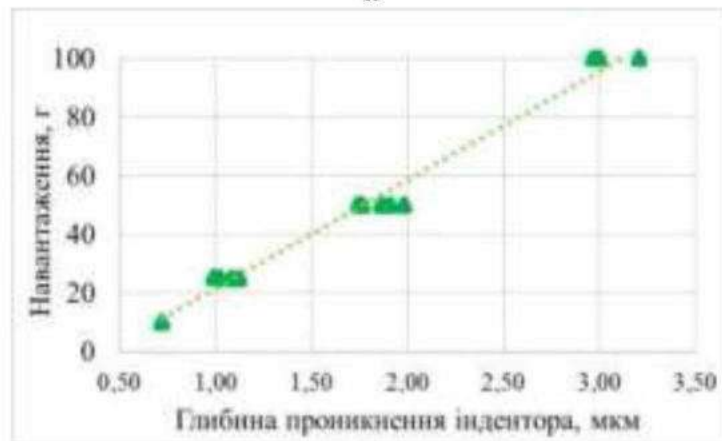
Таблиця 4.25 – Результати вимірювання мікротвердості покриття ZrO<sub>2</sub>

№	Навантаження	Мікротвердість, кгс/мм <sup>2</sup>	
		HV	HRC
1	0,098N (10г)	1461,2	74,8
1	0,245N (25г)	1642,70	77,10
2		1950,70	> 80
3		1498,30	75,30
4		1808,80	79,30
5		1854,30	79,90
<b>Середнє</b>		<b>1750,96</b>	
1	0,49N (50г)	1041,00	69,50
2		1228,50	71,80
3		1246,30	72,00
4		1069,10	69,90
5		962,90	68,40
<b>Середнє</b>		<b>1109,56</b>	
1	0,98N (100г)	735,80	61,60
2		845,20	65,40
3		859,60	65,80
<b>Середнє</b>		<b>813,53</b>	

За ступенем вертикальної і горизонтальної неоднорідності покриття ZrN оцінювали анізотропію властивостей (рис.4.34). Розраховували коефіцієнт анізотропії K при навантаженнях 10г, 25г, 50г та 100г. Аналізом отриманих даних встановлено, що оптимальне навантаження, яке доцільно використовувати для встановлення анізотропії в структурі покриття ZrN, пов'язаної з виявленою локальною неоднорідністю в розподілі компонентів, не повинне перевищувати 0,245N. Таким чином, коефіцієнт анізотропії K після зміцнення поверхневого шару досягає 1,22 (оцінено, згідно з патентом України 137100), що відповідає 22,31% неоднорідності (рис.4.34).



а



б

а – ZrN; б – ZrO<sub>2</sub>

Рисунок 4.33 – Залежність глибини проникнення індентора від величини навантаження для інструмента, зміцненого покриттями

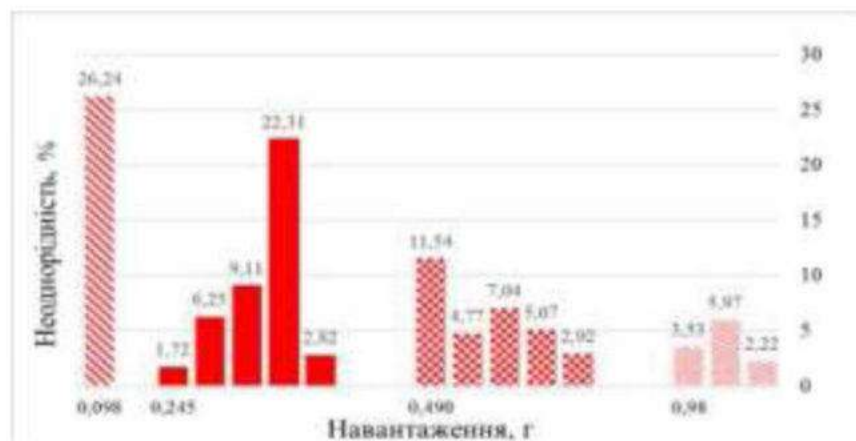


Рисунок 4.34 – Вертикальна і горизонтальна неоднорідність в покритті ZrN на мікрорівні

Оцінена анізотропія властивостей (табл.4.26) при мінімальних навантаженнях пов'язана з виявленою локальною неоднорідністю в

розподілі компонентів (див.табл.4.13, рис. 4.24). При великих навантаженнях вона може визначатися значним впливом основного металу інструмента і дифузією вуглецю в перехідному шарі, що призводить до нерівномірної деформації через формування нових фаз, наприклад - карбідів ZrC. Для забезпечення зниження дифузії необхідно формувати підшар чистого металу (Zr). Також оцінка анізотропії властивостей дозволяє прийняти рішення по розташуванню металу (горизонтальному чи вертикальному) при виготовленні та зміцненні інструмента в залежності від вихідного стану.

Таблиця 4.26 – Анізотропія властивостей на мікрорівні

№	Діагоналі индентора, мкм		Навантаження	Анізотропія, %	Відхилення від середнього
	d1	d2			
1	5,31	5,38	0,245N (25г)	1,32	5,88
2	4,38	5,44		24,20	17,00
3	5,68	5,44		4,23	2,97
4	4,94	5,19		5,06	2,14
5	5,00	5,06		1,20	6,00
Середнє				7,20	
1	9,69	9,19	0,49N 50г	5,16	0,35
2	8,75	8,69		0,69	4,82
3	8,25	9,00		9,09	3,58
4	9,19	9,25		0,65	4,86
5	10,44	9,19		11,97	6,46
Середнє				5,51	
1	17,50	14,25	0,98N (100г)	18,57	7,47
2	15,88	13,81		13,04	1,94
3	14,81	14,56		1,69	9,41
Середнє				11,10	

Дослідники вважають, що наявність вуглецю в керамічних покриттях з порами сприяє зміні властивостей. За одними даними – це призводить до крихкості, а за іншими – до підвищення пластичних властивостей. Вплив вуглецю, в конкретному випадку, при нанесенні зміцнюючого покриття  $ZrO_2$ , оцінювали за станом зон навколо відбитків індентора при вимірюванні мікротвердості (навантаження 100г). Аналізом встановлено, що навколо відбитка при таких навантаженнях не виявляється будь-яких порушень суцільності. Це свідчить про достатню пластичність такого покриття навіть в зонах з підвищеною дифузією вуглецю з основного металу різального інструмента.

Значимість зміни анізотропії мікротвердості при навантаженні 25г характеризує ступінь стабільності властивостей покриття, а при збільшенні до 100г виявляє деградацію структурного стану металу інструмента в процесі експлуатації.

## ВИСНОВКИ

Розглядається вплив зміцнення на властивості і структуроутворення різальних інструментів для подрібнення горіхів та розрізання пакувальної плівки у кондитерському виробництві.

1. В тонкостінному інструменті порівняльно досліджено особливості структуроутворення при двох технологічних процесах його зміцнення (покриттям  $TiN$ : з використанням бомбардування іонами титану (КІБ) та застосуванням ВЧ - розряду. Нанесення такого покриття на дискові ножі зі сталі 65Г вакуумно - дуговим методом КІБ призводить до перегріву інструмента (що підтверджено кольорами мінливості на зворотній поверхні ножа), втрати планшетності та неможливості їх подальшої експлуатації.

Для досягнення стабільного стану структури та підвищеного терміну експлуатації використовували циклічне очищення (3 циклами по 5хв кожний в середовищі аргону при тиску  $P = 1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$  і негативному зсуві на підложці  $U_{зсув} = -500 \text{ В}$ ) та нанесення (три цикли осадження по 5 хв з паузами

- 3 хв) багат шарового покриття TiN загальною товщиною 3,0 мкм з використанням ВЧ- розряду. Це дозволило запобігати перегріву, а також сприяти формуванню шару з мінімальною кількістю великих крапель. Нанесення підшару чистого Ti забезпечило необхідну адгезію покриття з основним металом інструмента.

2. Виконано порівняльні комплексні дослідження ступеню неоднорідності зміцненої поверхні інструмента, що локально формується в покритті. За допомогою термоелектронної емісії та мікрорентгеноспектрального аналізу виявлено неоднорідність розподілу компонентів в покритті, нанесеному вакуумно - дуговим методом з бомбардуванням іонами титану та з формуванням крапель. За рахунок формування порожнин та на границях крапель суттєво знижена концентрація титану з 70,79 - 74,58% до 41,93 - 54,54% та одночасно в дефектах присутні зайві компоненти Al, Si, S, Ca, а кількість вуглецю досягає 18,17%.

3. Оцінено основні фізико - механічні характеристики вихідного металу зразка і з покриттям TiN. Порівняльний аналіз одержаних даних свідчить про підвищення рівня нанотвердості в 6,56 і модуля пружності в 1,9 разів у покритті в порівнянні з вихідним металом інструмента. Опір пластичній деформації збільшився в 77 разів.

4. Для підвищення експлуатаційної стійкості і стабілізації структури пакувального інструмента зі сталі типу X12, який працює в умовах тертя, зношування та корозійного середовища, застосовували композицію  $ZrO_2/ZrN$ . Таке поєднання шарів з різними сполуками та властивостями забезпечує необхідні споживчі властивості робочої поверхні інструмента. Для використання багат шарових покриттів проведено комплексні дослідження згідно з особливостями структуроутворення та формування властивостей даної композиції. Дослідження оптимальних параметрів технології зміцнення покриттями здійснювали також за двома методами:

іонно-плазмовим з використанням ВЧ – розряду та з частковою сепарацією мікрокраплинної складової потоку за допомогою криволінійного фільтра.

Структурування аналізували в кожному шарі окремо, а потім розглядали їх композицію  $ZrO_2 / ZrN$ . Шар  $ZrN$  наносили вакуумно-дуговим методом із застосуванням ВЧ – розряду та виявляли можливі відхилення в нестехіометрії з'єднань. На основі досліджень запропоновано параметри технології зміцнення, які забезпечують отримання покриття з кристалічною структурою типу  $NaCl$  з параметром ґратки  $a = 0,4577$  нм. Сформовані зерна з середнім розміром 20 нм формуються з переважною орієнтацією (111), перпендикулярно до площини зростання. Зміцнююче покриття  $ZrN$  з ОЦК-ґраткою відповідає стехіометричному складу. Додатково виконані дослідження структури і однорідності хімічного складу показали, що поверхня зміцненого шару має невелику кількість мікрodefektів, ідентифікованих як краплі з матеріалу катода. Максимальний діаметр нітридних включень не перевищує 4 мкм. Висота сформованих крапель не перевищує 0,744 мкм.

5. Аналізували мікроструктуру і фазовий склад покриття  $ZrN$ , отриманого конденсацією вакуумно-дугової плазми з очищенням від макрочасток за допомогою криволінійного фільтра. Даний метод дозволяє формувати покриття з кубічною ґраткою ( $a = 4.60 \text{ \AA}$ ) та на 25% знизити розмір зерен, який не перевищує 15 нм. Спостерігається стовпчасте зростання покриття, характерне для нітридів перехідних металів. Виявлено невелику кількість крапель з максимальним їх розміром до 4 мкм, в яких на 9,6 % підвищений вміст чистого цирконію по відношенню до всієї поверхні. Висота сформованої крапельної складової складає 1,343 мкм.

6. Для аналізу впливу покриття  $ZrO_2$  досліджували параметри технології нанесення вакуумно-дуговим методом з використанням криволінійного фільтра, що забезпечили формування захисного шару стехіометричного складу. При конденсації очищеної від макрочасток плазми



отримали покриття моноклінної модифікації з параметрами ґратки  $a = 5,312$ ;  $b = 5,212$ ;  $c = 5,147$ . Стабільна фаза  $ZrO_2$  має дрібне зерно і розмір кристалітів плівки оксиду цирконію становить 17 нм. Покриття  $ZrO_2$  забезпечує мінімальну шорсткість поверхні в порівнянні з нітридними шарами та не перевищує 0,564 мкм.

7. Після виконаних попередніх досліджень аналізували багат шарову композицію  $ZrO_2/ZrN$ . Оцінювали розподіл компонентів та їх дифузію в зони на границях шарів. Для того, щоб компенсувати різницю на  $243^\circ C$  в подібних температурах, частка фази  $ZrN$  не повинна бути менше 12% ніж  $ZrO_2$ . Це дозволить не допустити руйнування і викришування більш твердої нітридної структурної складової. Ефективною є товщина кожного шару в композиції, яка складала  $ZrO_2 \sim 4$  мкм, а  $ZrN \sim 1,5$  мкм.

Локальним рентгеноспектральним аналізом встановлено, що хром на границі покриття – основний метал дифундує стрибкоподібно, а залізо – більш інтенсивно і рівномірно на відстань 1,0-3,0 мкм від поверхні у кількості 1,46-3,83% та 5,08-16,37% відповідно. В шарах  $ZrO_2$  ліквідація азоту не перевищує 2,63%. Коливання за вмістом кисню і цирконію від середніх показників, виявлених в таких шарах покриття, не перевищують 5,9-11%. Інакше виглядає неоднорідність розподілу компонентів в шарах  $ZrN$ , де концентрація кисню досягає 9,4-16,69%. Вміст цирконію в шарі  $ZrN$  на 5,86% вищий ніж в  $ZrO_2$ .

8. Виконано комплексні дослідження фізико-механічних властивостей наноструктурних покриттів з оцінкою їх стабільності. Зменшення середнього розміру зерен з 20 до 15 нм у шарі покриття  $ZrN$ , осадженого з використанням ВЧ розряду та із застосуванням криволінійного фільтра, відбувається зміна параметру ґратки від  $a = 0,4577$  нм до 0,416 нм. Це сприяло підвищенню максимального рівня нанотвердості до 33,279 ГПа. Значення модуля пружності виявлено у багат шаровому нанопокритті  $ZrO_2/ZrN$  і дорівнює 439,17 ГПа з розкидом отриманих даних до 30,70 % за

рахунок наявності крапельної складової. Мінімальна здатність чинити опір руйнівним деформаціям при експлуатації характерна для покриття  $ZrO_2/ZrN$ , яка досягла 274,48 ГПа. Це стабілізує робочий поверхневий шар інструмента, знижує схильність до розвитку дифузійних процесів.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ОЦІНКИ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ

Експериментальними дослідженнями різального інструмента у кондитерському виробництві було встановлено, що при нанесенні покриттів має місце неоднорідний локальний розподіл компонентів, який може виникати при формуванні покриття, дифузії елементів з основного металу, що пов'язано з дефектами поверхневого шару виробів. Деградаційні явища, які відбуваються на робочій поверхні, залежать від структурних змін, розвитку їх неоднорідності та пошкоджуваності.

В роботі запропоновано комплексний підхід, якій складається з декількох способів, для визначення ступеня структурної неоднорідності, яку виявляли на металографічних зображеннях зміцнюючих покриттів з використанням розробленого оптико - математичного методу. Запропонований підхід дозволяє проводити дослідження наноструктурних складових з виявленням локальної неоднорідності розподілу фаз, як на окремих зонах зображень по аналізованим інтервалам, які складаються з певної кількості пікселів, так і в горизонтальному та вертикальному напрямках всього фото.

В першому випадку при оцінюванні ступеня структурної неоднорідності розглядали рівномірну прямокутну сітку точок (пікселів) з розмірами комірок  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$  і  $5 \times 5$  (див.рис.3.13), на яких задавали значення функцій [315,364]. Ступінь неоднорідності в кожній точці обчислювали як співвідношення даного показника до загальної кількості точок у відповідних комірках. При однакових значеннях кольорів зображення структури неоднорідність буде дорівнювати одиниці. При неоднакових (менше одного) будуть характеризувати ступінь неоднорідності структури.

В другому випадку показники неоднорідності нанопокриттів додатково оцінювали за анізотропією розподілу компонентів та

використовували спеціально розроблену нову програму з урахуванням мінливості структуроутворення на металографічних зображеннях [365,366]. Дослідження проводили згідно із залежністю (5.1) з оцінюванням в горизонтальному і вертикальному напрямках.

$$H_3 = \frac{n \prod_{i=1}^n p_i}{\sum p_i^n} \quad (5.1)$$

де  $p_i$  – показник мінливості (ймовірність збігу кольорів в обраному інтервалі),  $i$  – номер пікселя зображення структури,  $n$  – число точок (пікселів).

Математичним методом, на основі аналізу з використанням різного числа точок (пікселів), оцінювали ступінь неоднорідності різних зон зміцнюючого покриття TiN та багат шарового наноструктурного ZrN/ZrO<sub>2</sub> з підшаром Zr. На основі сформованих локальних відхилень у ступені неоднорідності структуроутворення запропоновано інтервали, які відповідають 2,3,4,5,6 та 7 точкам. Для виявлення зон з мінімальною і максимальною неоднорідністю, отримані значення показників неоднорідності (до 100%) розподіляли за 19 інтервалами з визначенням від - найбільшого, яке максимально складало 1/19 частки, а мінімально - 19/19. Відповідно параметри від 1 до 19 характеризували неоднорідність, розраховану для двох точок; 20 - 38 належали значенням неоднорідності для трьох точок і т.д. Останні параметри 96-114 були розраховані для аналізованого показника для семи точок. При цьому, параметри 1, 20, 39, 58, 77, 96 відповідали максимальному ступеню неоднорідності, а 19, 38, 57, 76, 95 і 114 - мінімальному.

Для вибору ефективного інтервалу аналізу неоднорідності структуроутворення покриттів, який дозволить отримати найбільш стабільні результати, запропоновано збільшити кількість точок. Тому аналогічний розрахунок проводили для 10, 20, 25, 30 і 35 точок аналізу структури з визначенням її неоднорідності.

Третя методика визначення ступеня структурної неоднорідності полягала в дослідженні 3, 4 або 5 послідовних точок в комірках 3x3 пікселів, які мали певне співвідношення кольорів [367]. Для реалізації даного процесу використовували розроблені абстрактні таблиці, які описували показники різного рівня - меншим, таким що дорівнювали, більшим (МДБ). Вони суттєво відрізнялися від раніше одержаних таблиць Бозе, що використовували [368], та які не залежали від порядку оцінювання точок на металографічних зображеннях. Принцип складання таблиць МДБ полягає в розгляді кольорів трьох послідовних точок і співвідношення між ними. Може бути тільки 9 співвідношень (табл.5.1).

Таблиця 5.1 – Таблиця МДБ для трьох послідовних точок на зображенні структури

Умова співвідношення кольорів точок		Номер випадку (k)
1	2	
$c2 < c1$	$c1 < c3$	1
$c2 = c1$	$c1 = c3$	2
$c2 > c1$	$c1 > c3$	3
$c2 < c1$	$c1 = c3$	4
$c2 > c1$	$c1 = c3$	5
$c2 = c1$	$c1 < c3$	6
$c2 = c1$	$c1 > c3$	7
$c2 < c1$	$c1 > c3$	8
$c2 > c1$	$c1 < c3$	9

c - колір точок (пікселів) (див.рис.3.13)

Скануючи послідовно всю фотографію, одночасно обчислювали гістограму випадків k значень для трьох послідовних точок. Поділивши кожне з 9 чисел, яке відповідає певному набору із 3 кольорів табл.5.1, на загальну кількість точок на зображенні структури, отримали гістограму МРБ. Гістограма залежить від того, в якому порядку відбувається обхід точок фотографії: по горизонталі, вертикалі, лівій чи правій діагоналях.

Отримані гістограми дають уявлення про пікові значення, які називаються в математиці сідловими точками. В даному випадку  $K = 8$  та  $K = 9$  відповідають пікам, показаним на рис.5.1. Одночасно, умова  $K = 2$  (коли всі три точки однакового кольору) оцінює рівень мінімальної неоднорідності на аналізованому зображенні.

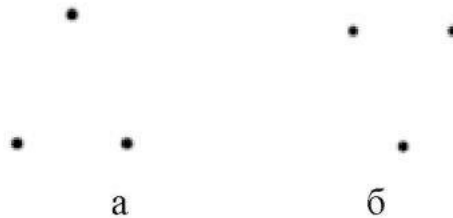


Рисунок 5.1 – Сідлові точки в таблицях МДБ: а – для  $K=8$ ; б -  $K=9$

Аналогічно трьом послідовним точкам будується таблиця МДБ для чотирьох точок (табл.5.2). Кожен рядок попередньої таблиці 5.1 потроюється за рахунок появи трьох співвідношень: менше, дорівнює, більше для четвертої точки. Якщо в табл. 5.2 замінити  $s_4$  на  $s_1$ , то є можливість розглядати замість 4 точок в одному напрямку (рис.5.2, а) 3 точки по замкненому контуру (рис.5.2, б)

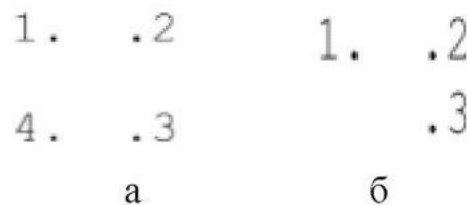


Рисунок 5.2 – Розташування 4 точок при розрахунку таблиць МДБ: а - в одному напрямку, б - по замкненому контуру

Аналогічно будували таблиці МДБ для п'яти послідовних точок в комірці 3 на 3 пікселі. Кожен рядок попередньої табл.5.2 потроюється за рахунок появи трьох співвідношень менше, дорівнює, більше для п'ятої точки. Розрахунок таблиць МДБ виконували за новими абстрактними схемами (рис.5.3).

Таблиця 5.2 – Таблиця МДБ для 4 послідовних точок на зображенні структури

Умова співвідношення кольорів точок			Номер випадку (k)
1	2	3	
$c2 < c1$	$c1 < c3$	$c3 < c4$	1
$c2 < c1$	$c1 < c3$	$c3 = c4$	2
$c2 < c1$	$c1 < c3$	$c3 > c4$	3
$c2 = c1$	$c1 = c3$	$c3 < c4$	4
$c2 = c1$	$c1 = c3$	$c3 = c4$	5
$c2 = c1$	$c1 = c3$	$c3 > c4$	6
$c2 > c1$	$c1 > c3$	$c3 < c4$	7
$c2 > c1$	$c1 > c3$	$c3 = c4$	8
$c2 > c1$	$c1 > c3$	$c3 > c4$	9
$c2 < c1$	$c1 = c3$	$c3 < c4$	10
$c2 < c1$	$c1 = c3$	$c3 = c4$	11
$c2 < c1$	$c1 = c3$	$c3 > c4$	12
$c2 > c1$	$c1 = c3$	$c3 < c4$	13
$c2 > c1$	$c1 = c3$	$c3 = c4$	14
$c2 > c1$	$c1 = c3$	$c3 > c4$	15
$c2 = c1$	$c1 < c3$	$c3 < c4$	16
$c2 = c1$	$c1 < c3$	$c3 = c4$	17
$c2 = c1$	$c1 < c3$	$c3 > c4$	18
$c2 = c1$	$c1 > c3$	$c3 < c4$	19
$c2 = c1$	$c1 > c3$	$c3 = c4$	20
$c2 = c1$	$c1 > c3$	$c3 > c4$	21
$c2 < c1$	$c1 > c3$	$c3 < c4$	22
$c2 < c1$	$c1 > c3$	$c3 = c4$	23
$c2 < c1$	$c1 > c3$	$c3 > c4$	24
$c2 > c1$	$c1 < c3$	$c3 < c4$	25
$c2 > c1$	$c1 < c3$	$c3 = c4$	26
$c2 > c1$	$c1 < c3$	$c3 > c4$	27

Отриману таблицю МДБ для 5 послідовних точок на зображенні структури в комірках 3 на 3 пікселі наведено в Додатку Б (табл.Б.1).



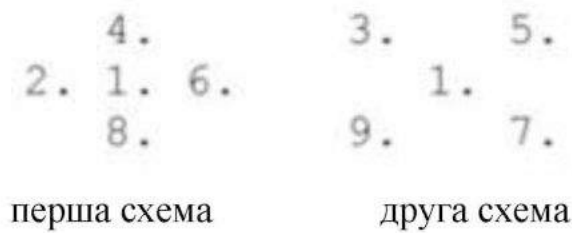


Рисунок 5.3 – Схеми розташування 5 точок при розрахунках таблиць МРБ в комірці 3 на 3 пікселі

### 5.1. Математична оцінка неоднорідності структури зміцнюючого покриття TiN

Порівняльно досліджували ступінь структурної неоднорідності покриттів TiN з використанням розробленого оптико - математичного методу [369]. Такими покриттями зміцнювали поверхню тонкостінного дискового різального інструмента зі сталі 65Г діаметром 76 мм з отвором 32мм та товщиною 0,64 мм (виробництва України).

В результаті проведеного аналізу особливостей структуроутворення покриттів, нанесених методом КІБ і з використанням ВЧ розряду, оцінили середню кількість виявлених фаз по площі досліджуваних фотографій зміцнених поверхонь. Для порівняльного аналізу були відібрані зображення, отримані з електронного мікроскопа: 7 фотографій поверхні різального інструмента, зміцненого покриттям TiN, нанесеного методом КІБ та 10 - з використанням ВЧ розряду. Обґрунтовані шляхом розрахунків фази наведено в табл.5.3 і 5.4 відповідно.

Отримані дані показують, що в різних зонах зміцненої поверхні концентрація фаз істотно відрізняється. Частка сумарної нітридної складової (номера кольорів 11-16) змінюється від 1,8% до 11,9%. Порівнюючи дані мікрорентгеноспектрального аналізу (див. Розділ 4, табл.4.1 і 4.2) та отримані з використанням розробленого оптико - математичного методу (див. табл. 5.3 і 5.4) можна зробити висновок, що формування покриття TiN супроводжується і утворенням сполук азоту з металами підкладки типу  $Me_xN_y$ , (в основному - типу  $Fe_xN_y$ ,  $Fe_xTi_y$ ,  $Ti_xN_y$  [315]). Крім того, виявлено

велику кількість різних нестабільних сполук, які відповідають кольорам під номерами 2 - 10. Вони включають такі компоненти основи, як вуглець, кисень та інші (див. Розділ 4, табл.4.1 і 4.2).

Таблиця 5.3 – Гістограми розподілу кольорів тонкостінного інструмента, зміцненого покриттям TiN, нанесеного методом КІВ

Умовні номери кольорів																№ фото
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
00,0	00,1	02,6	00,6	00,1	02,3	32,1	41,5	11,3	03,4	02,5	00,4	00,8	00,5	00,4	01,3	1
00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	03,3	38,0	40,9	09,7	02,9	02,2	00,4	00,7	00,5	00,3	01,1	2
00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	03,0	29,9	44,2	14,7	03,4	01,8	00,3	00,6	00,5	00,4	01,2	3
00,4	00,3	00,7	03,3	10,7	18,9	22,0	17,3	09,8	04,8	03,6	00,7	01,4	01,1	00,9	04,2	4
00,0	00,6	02,7	07,0	11,7	19,8	21,7	15,3	08,9	04,4	03,0	00,4	00,9	00,8	00,7	02,2	5
00,0	00,5	09,7	39,1	31,2	10,2	03,4	01,8	01,1	00,7	00,7	00,1	00,2	00,1	00,1	01,0	6
00,5	07,6	40,9	30,6	10,7	03,7	01,9	01,1	00,7	00,4	00,4	00,1	00,2	00,1	00,1	00,9	7

Примітка: номер 1 відповідає чистому компоненту Ti, кольори 2 - 10 - нестабільні з'єднанням Ti, N, Fe та C, які, в тому числі, відповідають дифузії компонентів основного металу, 11-16 - нітридні фази різного нестехіометричного складу

Таблиця 5.4 – Гістограми розподілу кольорів різального інструмента, зміцненого покриттям TiN, нанесеного з використанням ВЧ розряду

Умовні номери кольорів																№ фото
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
00,0	00,0	00,0	00,0	03,7	12,0	65,5	15,1	01,5	00,7	00,4	00,1	00,1	00,0	00,0	00,9	1
00,0	00,0	00,0	00,0	01,2	17,0	71,3	08,1	00,9	00,3	00,2	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	2
00,0	00,0	00,0	00,0	03,0	50,6	42,1	02,4	00,5	00,3	00,1	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	3
00,0	00,0	00,0	00,0	00,6	20,7	69,2	07,0	00,9	00,3	00,2	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	4
00,0	00,0	00,0	00,0	00,8	46,1	50,5	01,2	00,3	00,1	00,1	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	5
00,0	00,0	00,0	00,0	05,4	69,3	22,8	01,2	00,2	00,1	00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	6
00,0	00,0	00,0	00,0	03,5	69,4	22,6	02,6	00,6	00,2	00,1	00,0	00,0	00,0	00,0	01,0	7
00,0	00,0	00,0	00,0	02,1	60,1	34,3	01,9	00,5	00,1	00,1	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	8
00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	00,9	07,8	26,8	41,5	18,5	01,0	01,2	00,6	00,3	01,4	9
00,0	00,0	00,0	00,0	00,0	00,1	06,0	30,6	41,7	15,7	03,9	00,3	00,4	00,2	00,1	01,0	10

Аналіз покриття, нанесеного методом КІБ показав, що на його поверхні формується велика кількість неоднорідних фаз (їх частка в локальних зонах змінюється від 0 до 44,2%). Частка чистого Ті (табл.5.3, колір 1) на поверхні покриття не перевищує 0,4-0,5%. Титан виявлено тільки в двох випадках з семи розглянутих зон покриття, який знаходиться в крапельній фазі. Повна відсутність чистого компонента характерна для покриття, нанесеного з використанням ВЧ - розряду (див. табл.5.4, номер кольору 1).

Порівняльним аналізом отриманих результатів встановили, що в покритті, нанесеному з використанням ВЧ розряду, є істотно менше нестехіометричних з'єднань (повністю відсутні фази, які відповідають номерам кольорів 2,3,4, а також практично - 12,13,14,15). Концентрація нітридної складової змінюється від 0,9% та 18,5% (кольори 11-16).

При такій технології нанесення покриттів найбільша частка фаз досліджуваної поверхні зразка належить з'єднанням Ті, N, Fe, С (кольори 5-10), які відповідають максимальній концентрації компонентів основи (Fe, С), що пов'язано не зі способом нанесення покриття, а з низькою якістю металу виробу, який зміцнюється, та характеризується великою кількістю порожнин. Такі дефекти поверхні при зміцненні нанопокриттям зберігаються і вони відображають концентрацію компонентів основного металу з частковою взаємодією з компонентами покриття (див.табл.4.2).

Частка таких фаз, які відповідають кольорам 5-10, змінюється в межах від 0 до 71,3%. Виходячи з цього, можливо припустити, що проводити зміцнення наноструктурними покриттями для забезпечення максимального ефекту слід тільки на якісному інструменті. Аналогічний вплив, згідно зі ступенем неоднорідності, виявляється і при нанесенні покриттів методом КІБ, де частка порожнин менш помітна, та їх доля суттєво менша і дефекти не такі глибокі (точкові).

Проведено також аналіз ступеня неоднорідності структурних складових зміцненого різального інструмента оптико-математичним методом

при різних способах осадження покриття TiN. Кількісне значення аналізованого показника для способу КІБ наведено в табл.5.5.

Таблиця 5.5 – Розрахунок ступеня неоднорідності розподілу структури (метод КІБ)

Середня неоднорідність по комірках пікселів				№ фото
3×3 пікселя	4×4 пікселя	5×5 пікселей	по всьому фото	
0,495	0,453	0,428	0,292	1
0,525	0,489	0,467	0,324	2
0,535	0,504	0,488	0,309	3
0,51	0,476	0,458	0,142	4
0,518	0,485	0,467	0,14	5
0,68	0,639	0,611	0,272	6
0,718	0,69	0,671	0,281	7
<b>0,569</b>	<b>0,534</b>	<b>0,513</b>	<b>0,251</b>	Середнє значення

Порівняльно аналізували ступінь неоднорідності на електронних зображеннях поверхні, зміцненої покриттям TiN, на заданих фрагментах (3 × 3, 4 × 4, 5 × 5 пікселів і по всьому фото). Чим ближче цей показник до одиниці, тим формується менш неоднорідна структура. З отриманих даних табл.5.5. можливо спостерігати, що аналіз локальних зон дозволяє виявити як мінімальну неоднорідність, так і дефекти структури. Чим більша площа аналізованої зони зображення, тим меншою є структурна неоднорідність.

Для інструмента, зміцненого вакуумно-дуговим методом з використанням КІБ, виявлено більш низький показник однорідності складу покриття, який не перевищує 0,309. Так як структура покриттів дрібнодисперсна, то аналіз рекомендується здійснювати за схемою 3 × 3 пікселя. При таких оцінках структури меншим ступенем неоднорідності характеризується зона 7 (див. табл.5.5) і вона становить 0,718. Отримані значення в 1,7 раз перевищують дані для інструмента вихідного стану. Такі показники в 6 разів мають підвищення стійкості ножів з покриттям TiN,

нанесених методом КІБ, у порівнянні з вихідним інструментом. Розбіжність показників за ступенем неоднорідності для зміцненого тонкостінного різального інструмента за схемою  $3 \times 3$  пікселі склав від 5,9% до 26,3%. Зі збільшенням аналізованої зони цей показник підвищується. В комірках  $5 \times 5$  пікселів виявлено відхилення, які досягають 4,8-30,8%. Для всього зображення цей показник змінювався від 8,2% до 44,3%. Зміну ступеня неоднорідності зображено кольорами від чорного до червоного (рис. 5.4).

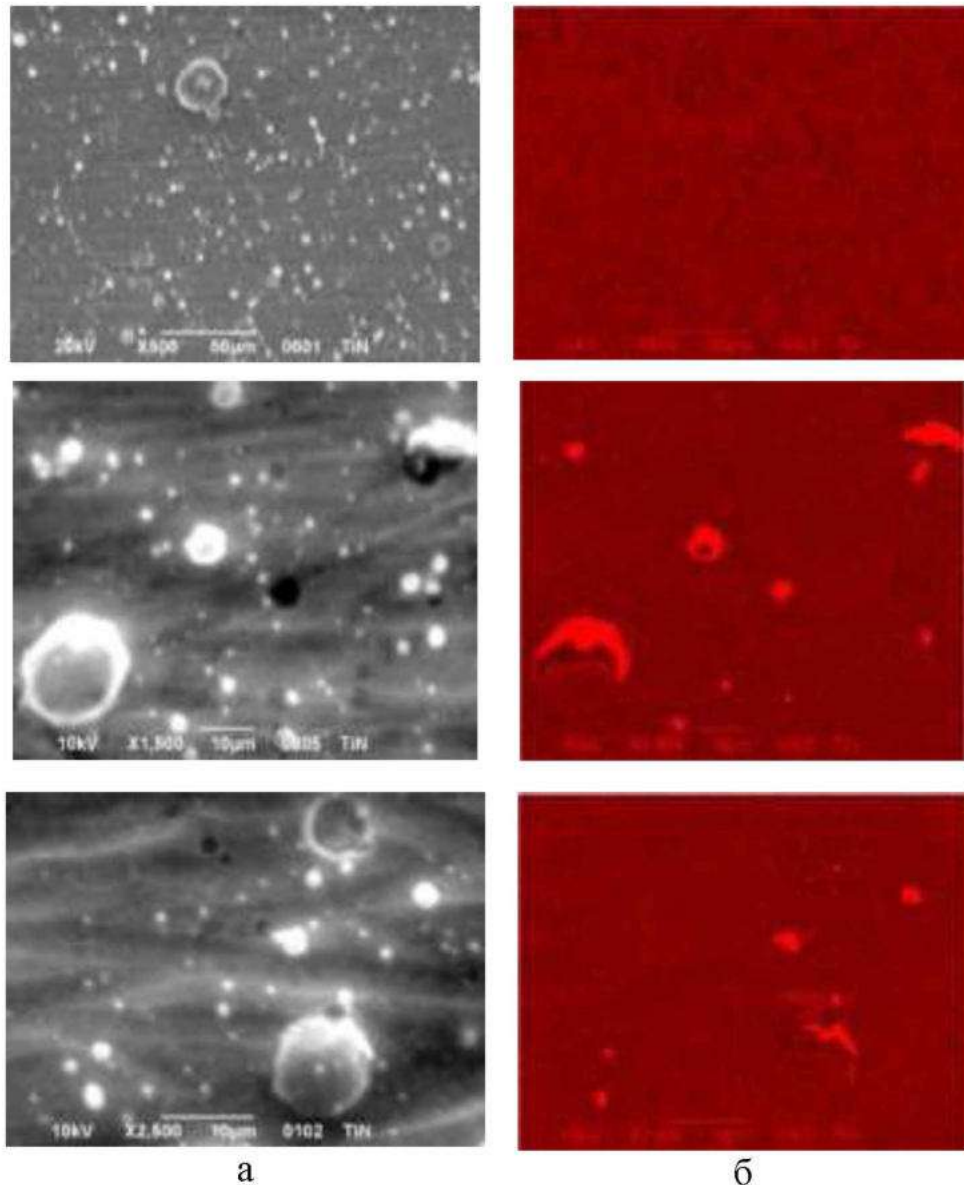


Рисунок 5.4 – Морфологія зміцненої покриттям TiN поверхні інструмента методом КІБ (а) і відповідні зображення зміни ступеня неоднорідності (б)

Червоний колір - максимальний ступінь неоднорідності, чорний колір - мінімальний. При проведенні аналізу зображень структури необхідно

комплексно аналізувати і враховувати всі отримані дані, як цифрові показники, так і структурні зображення. Однорідна структура спостерігається тільки у великій крапельній фазі. При цьому встановлено, що в дрібних краплях і по краю великих виявлено найменше значення ступеня неоднорідності.

Виконано порівняльні дослідження зображень структури зміцненого покриттям TiN інструмента з використанням ВЧ розряду. Згідно з оцінками різних комірок пікселів отримано дані з неоднорідності структуроутворення, які наведено в табл.5.6.

Таблиця 5.6 – Неоднорідність розподілу структури в покритті з використанням ВЧ розряду

Середня неоднорідність по комірках пікселів				№ фото
3×3 пікселя	4×4 пікселя	5×5 пікселей	по всьому фото	
0,852	0,816	0,787	0,468	1
0,92	0,903	0,888	0,545	2
0,892	0,869	0,848	0,435	3
0,825	0,784	0,752	0,527	4
0,876	0,852	0,831	0,467	5
0,911	0,895	0,879	0,536	6
0,87	0,837	0,809	0,534	7
0,809	0,764	0,729	0,479	8
0,608	0,542	0,498	0,285	9
0,799	0,752	0,711	0,297	10
<b>0,836</b>	<b>0,801</b>	<b>0,773</b>	<b>0,457</b>	Середнє значення

Розбіжність показників за ступенем неоднорідності для зміцненого покриттям TiN тонкостінного різального інструмента з використанням ВЧ розряду за схемою 3 × 3 пікселі склав від 1,3% до 27,3%. Спостерігається суттєве збільшення в розкидах отриманих результатів і за схемою 5 × 5 пікселів. Виявлені локальні відхилення досягають 1,8-35,6%. Для всього



зображення цей показник незначно відрізняється та становить від 2,4% до 37,6%, однак знижується до двох разів, відносно локальної оцінки всього зображення.

Морфологія зміцненої покриттям TiN поверхні інструмента (з використанням ВЧ розряду) і відповідні зображення зміни ступеня неоднорідності, згідно з табл.5.6, показано на рис. 5.5.

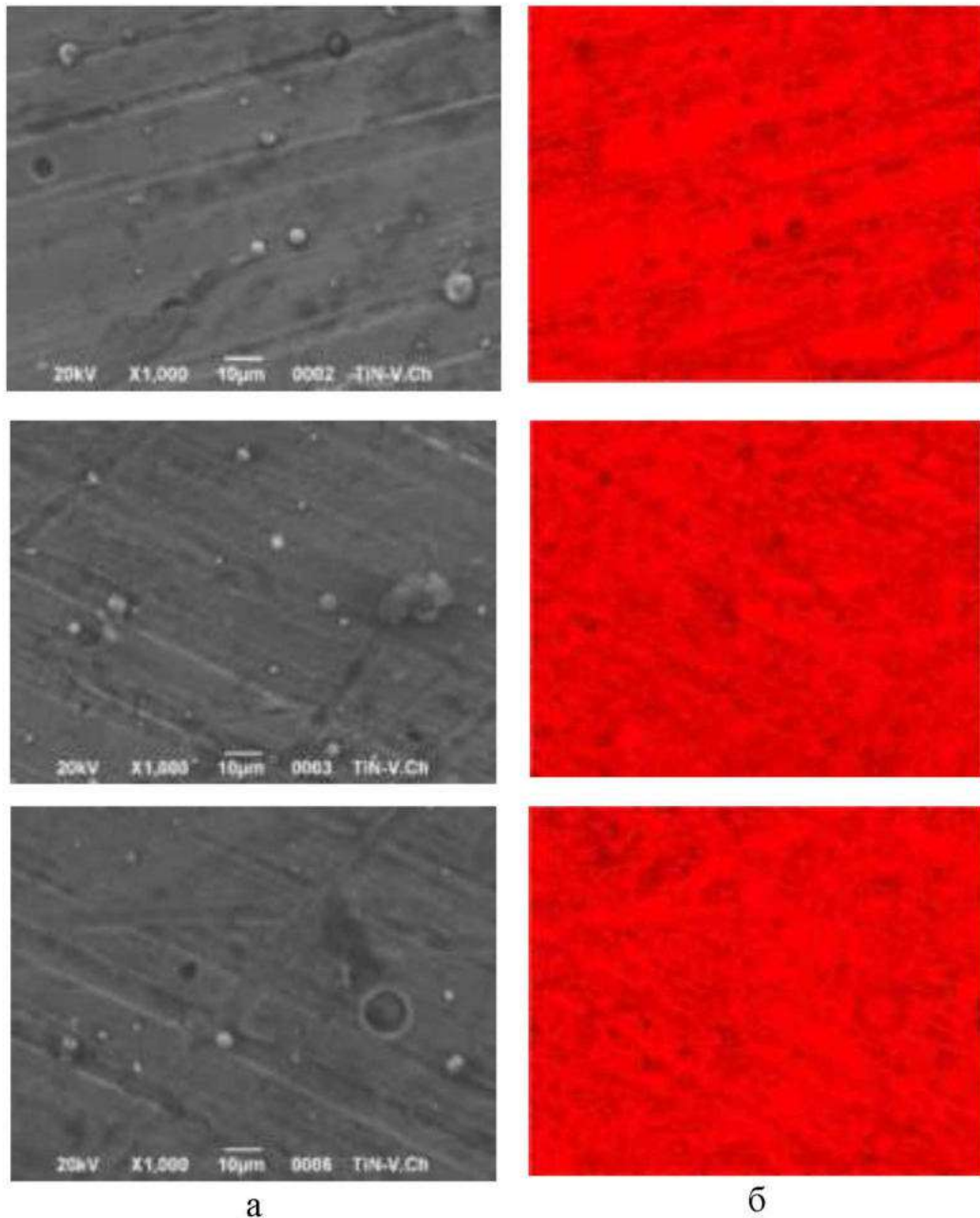


Рисунок 5.5 – Морфологія зміцненої поверхні покриттям TiN з використанням ВЧ розряду (а) та відповідні зображення зміни ступеня неоднорідності (б), описані оптико - математичним методом



Як видно з рис.5.5, зображення зміни ступеня неоднорідності значно світліше, ніж на фото зміцненої поверхні КІБ (див.рис.5.6). Виявлена мінімальна неоднорідність пов'язана з порами в основному металі інструмента, які призводять до локальної деформації та розвитку пошкоджуваності при експлуатації. Отримані результати показали, що необхідно особливу увагу приділяти вибору якісного матеріалу для виготовлення тонкостінного інструмента і його подальшому зміцненню та експлуатації.

В результаті статистичного аналізу отриманих даних (див. табл.5.5 і 5.6) встановлено, що нанесення покриттів TiN з використанням ВЧ розряду зменшує структурну неоднорідність покриття на 76,4%. При аналізі комірок  $3 \times 3$  пікселі даний показник наближається до одиниці і досягає 0,92 [302].

За допомогою оптико - математичного методу були оцінені 17 функцій, основні з яких - це абсолютні значення дивергенції, лапласіану та узагальнений градієнт дисипації енергії. Отримані значення аналізованих функцій наведено в табл.5.7.

Всі функції, які аналізуються, в 5 разів нижчі в зміцненому інструменті з використанням ВЧ розряду в порівнянні з вихідним станом. Це сприяє підвищенню стійкості зміцненого покриття TiN інструмента в експлуатації при товщині циклічного нанесеного покриття до 3,3 мкм.

В результаті проведених теоретичних досліджень встановлено, що найбільш ефективною технологією зміцнення тонкостінного інструмента є іонно – плазмовий метод з використанням ВЧ розряду. Тому подальші дослідження виконували на інструменті, зміцненому цим способом.

Проведеними розрахунками встановлено, що нанесення покриття з використанням ВЧ - розряду в 2 рази підвищує стабільність структури в порівнянні з методом КІБ, значно перешкоджаючи дифузії компонентів з основного металу в процесі експлуатації (див. табл.5.7).

Таблиця 5.7 - Значення середніх досліджених функцій

Колір	Середньо-кватратичне відхилення кольору	Узагальнений градієнт	Лапласіан	3-й лапласіан	4-й лапласіан	Дивергенція	№ фото	Метод нанесення покриттів
118,3	17,5	16,6	52,9	91,6	175,6	29,3	1	КІБ
118,3	16,3	15,2	50,2	87,9	169,6	27,4	2	
120,7	16,3	15,3	50,4	89,5	173,0	27,4	3	
114,7	31,9	27,7	87,2	156,0	300,3	49,3	4	
105,2	31,2	28,0	90,7	168,2	326,0	49,7	5	
66,2	19,0	15,9	52,3	93,2	178,8	29,2	6	
50,1	18,9	15,7	53,3	96,5	186,8	29,2	7	
99,07	21,59	19,20	62,43	111,84	215,73	34,50	Середне	
104,1	10,5	8,2	29,8	54,5	105,5	15,9	1	Використання ВЧ розряду
102,1	8,3	6,3	23,4	42,7	83,0	12,4	2	
94,6	9,8	7,5	28,2	49,4	96,3	14,8	3	
101,5	8,8	7,0	25,6	45,8	89,0	13,5	4	
95,7	9,2	7,2	27,8	48,2	95,0	14,2	5	
90,2	8,3	6,4	24,2	43,3	84,5	12,6	6	
91,3	9,0	7,0	26,4	47,4	92,7	13,7	7	
93,1	9,4	7,4	28,0	48,7	95,3	14,5	8	
151,4	15,1	13,0	42,4	74,4	141,5	23,7	9	
134,7	13,8	11,2	38,8	70,0	134,3	21,3	10	
105,9	10,22	8,12	29,46	52,44	101,71	15,66	Середне	

## 5.2. Оцінка локальної неоднорідності багат шарового наноструктурного покриття $ZrN/ZrO_2$ для зміцнення пакувального інструмента

В даному розділі досліджували різальний інструмент з високовуглецевої легованої сталі X12 розміром 6x25x195мм, встановлений на машинах для загортання цукерок в кондитерському виробництві, який

працює в умовах інтенсивного зношування та корозійного пошкодження. Для запобігання передчасному руйнуванню на поверхню інструмента було нанесено покриття. Для опису особливостей структуроутворення багат шарового покриття  $ZrN/ZrO_2$  з оцінкою ступеня його неоднорідності та дифузійних процесів між шарами запропоновано новий підхід з використанням оптико-математичного методу обробки металографічних зображень.

В дослідженнях використовували електронну мікроскопію для отримання зображень при різних збільшеннях (до 10000 разів), локальний мікрорентгеноспектральний аналіз і оптико-математичний опис структуроутворення з оцінкою ступеня неоднорідності різних зон нанесених шарів. Аналізували мінливість структуроутворення на металографічних зображеннях за показниками неоднорідності з оцінкою в горизонтальному та вертикальному напрямках. Досліджували сформований ступінь неоднорідності фаз для різної кількості точок (пікселів) - 2, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35. Виконано відповідний розрахунок, який наведено в табл.5.8. При цьому, аналізували і загальне структуроутворення в горизонтальному та вертикальному напрямках сформованих шарів в покритті.

Таблиця 5.8 – Середній ступінь горизонтальної неоднорідності покриття

Неоднорідність відповідно до інтервалів аналізу, %																			Кількість точок
1 тах	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19 мін	
0	0	.003	0	0	0	0	0	.004	0	.011	0	.005	0	.13	.276	.997	40.31	58.25	2
0.03	0.01	0.02	0.05	0.05	0.069	0.14	0.27	0.57	1.04	0.94	2.14	5.44	5.54	10.81	19.91	30.42	8.96	13.58	6
0.18	0.19	0.41	1.02	1.64	1.468	2.43	4.99	5.83	4.25	12.87	5.28	15.66	12.23	12.19	7.75	3.92	1.26	6.42	10
1.85	3.46	5.26	6.28	6.70	9.229	10.34	9.40	10.24	9.18	5.29	8.43	3.67	2.14	1.38	1.26	.64	.53	4.7	15
10.84	12.96	13.19	11.39	11.65	8.946	8.77	5.18	4.24	2.70	2.16	.7	1.03	.48	.34	.28	.26	.51	4.34	20
30.43	20.59	13.80	10.72	7.42	4.171	3.12	1.63	1.08	.65	.50	.34	.20	.14	.13	.21	.34	.30	4.2	25
54.37	18.76	10.4	4.86	2.77	1.496	0.72	0.66	0.32	0.20	0.16	0.11	0.08	0.09	0.10	0.17	0.34	0.27	4.19	30
73.36	12.6	4.49	2.10	.98	.488	.36	.19	.14	.08	.06	.06	.05	.11	.13	.11	.33	.26	4.06	35

Встановлено, що мінімальна ступінь неоднорідності, в сформованих смугах покриття відповідає лише близьким показникам при оцінюванні зон за кількістю точок 15, 20, 25, 30 і 35, тобто будь-яке обране їх число для

визначення цього показника буде стабільно відображати досягнутий стан структури при нанесенні покриття. Разом з тим, за мінімальним числом точок можливо отримати уявлення щодо локальних відхилень у ступені неоднорідності структуроутворення.

Так, при аналізі мінімального числа точок 2 та 6 в горизонтальному напрямку показники найменшого ступеня неоднорідності є підвищеними і досягають, в середньому, 58,3 та 13,6% відповідно. При цьому, частка структур, яка відповідає максимальному ступеню неоднорідності і оцінена по таких точках, змінюється в межах від 0 до 0,033 (в середньому, 0,001%).

Зниженою стабільністю локальної структури (досліджували при збільшенні  $\times 6500$ ) характеризується оцінка неоднорідності по 10 точках. Це стосується як мінімальних, так і максимальних показників (рис.5.6). Спостережуване може бути результатом недостатньої статистичної вибірки. Розподіл неоднорідності при кількості 30 аналізованих точок наведено на рис.5.7.

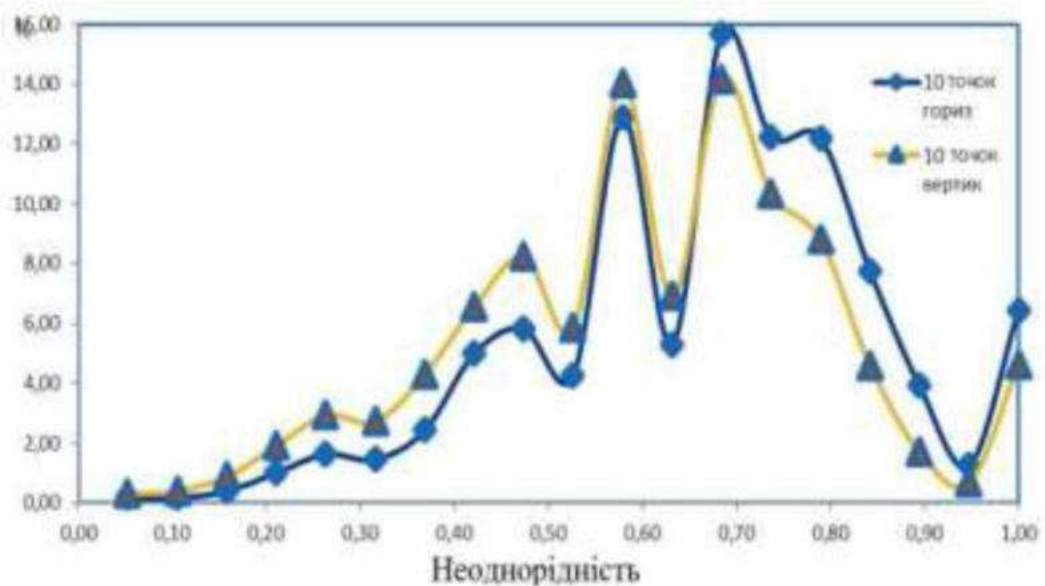


Рисунок 5.6 – Неоднорідність багатoshарового покриття в перерізі зміцненого шару (відповідає аналізу, згідно з 10 точками)

Найбільш стабільні результати характерні при локальному оцінюванні ступеня максимальної неоднорідності структури покриття по 25 точках, яка становить 30,43%, що в більшій мірі, проявляється за рахунок зниження

частки максимально стабільної фази - ZrN. При цьому, виявлено, що використання для аналізу показань по 35 точках максимальна неоднорідність структури досягає 73,36% через великий інтервал вибірки, який не враховує локальну мінливість. Можна припустити, що в цьому випадку стабільною фазою є чистий цирконій та його частка не перевищує 4,1%. Найменший ступінь неоднорідності розподілу фаз може проявлятися лише при аналізі по 2,6 і 10 точках.

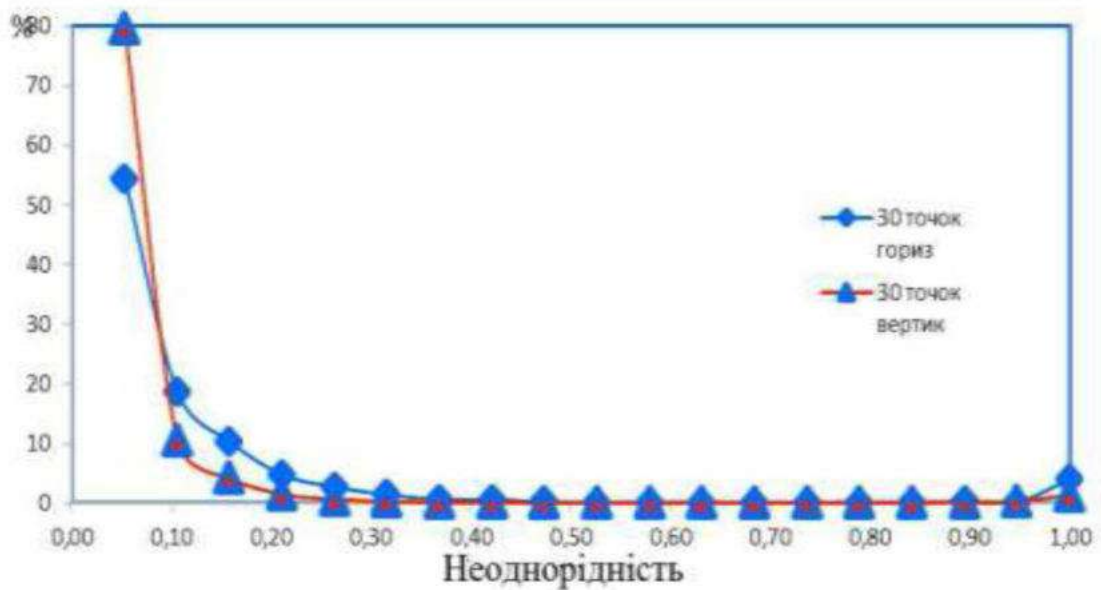


Рисунок 5.7 – Неоднорідність багат шарового покриття, згідно з перерізом (відповідає 30 точкам аналізу)

Така ж тенденція характерна і при оцінюванні структуроутворення в вертикальному напрямку по відношенню до шарів покриття (табл.5.9). Однак, вже починаючи з оцінки по 10 точках, відзначається помітна різниця в мінімальному ступеню неоднорідності, яка при 35 точках знижується до 0,85% (~ в 5 разів). Спостережуване зниження ступеня неоднорідності в цьому варіанті оцінки можна пояснити дифузійними процесами, що відбуваються на межі зон поблизу перехідних шарів ZrN/ZrO<sub>2</sub>, які входять у розрахунок при вертикальному оцінюванні. Тому неоднорідність структуроутворення в вертикальному напрямку (в окремих зонах оцінки) трохи нижча, ніж в горизонтальному (див.табл.5.8).

Виконані дослідження структуроутворення підтвердили найбільш ефективний підхід до вибору числа точок для оптико-математичного опису та достовірної оцінки неоднорідності покриття.

У дослідженнях велика увага також була приділена перехідній зоні: основний метал - покриття, де в якості підкладки для забезпечення необхідного ступеня зчеплення використовували нанесення чистого цирконію. Потім наносили перший шар покриття  $ZrO_2$ . Аналізом встановлено, що його однорідність досягає 48,6% (частка чистого Zr), а найбільша неоднорідність може формуватися за рахунок дифузійних процесів як з основного металу, так і з покриття. Проведено пошаровий мікрорентгеноспектральний аналіз неоднорідності розподілу компонентів. У табл.5.10 наведено узагальнену інформацію, яка характеризує середні показники хімічного складу, відповідних шарів покриття. Вони оцінені статистичним локальним спектральним аналізом.

Таблиця 5.9 – Середній ступінь вертикальної неоднорідності покриття

Неоднорідність відповідно до інтервалів аналізу, %																		Кількість точок	
max	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		min
0	0	.004	0	.001	.001	.001	0	.006	0	.026	0	.017	.003	.247	.651	1.607	44.62	52.80	2
0,12	0,04	0,04	0,06	0,08	0,1	0,25	0,45	0,92	1,41	1,59	3,31	6,73	7,22	12,79	21,06	27,62	6,32	9,87	6
0,32	0,40	0,88	1,92	2,94	2,72	4,29	6,55	8,23	5,85	14,04	6,91	14,16	10,35	8,80	4,6	1,72	0,67	4,63	10
6,04	8,08	9,24	9,27	8,9	10,06	10,05	8,15	8,47	6,37	3,48	4,56	1,61	,8	,41	,46	,23	,49	3,29	15
29,17	16,72	13,64	10,49	8,62	6,12	4,92	2,68	1,79	1,01	,71	,16	,28	,16	,14	,12	,12	,49	2,62	20
56,87	17,95	9,31	5,77	3,39	1,58	1,02	,43	,25	,159	,15	,10	,11	,09	,12	,11	,18	,37	2,03	25
79,59	10,52	4,24	1,52	0,69	0,35	0,18	0,18	0,11	0,10	0,09	0,08	0,10	0,07	0,08	0,10	0,18	0,37	1,44	30
91,49	4,38	1,09	,44	,25	,13	,11	,08	,08	,08	,07	,07	,07	,08	,06	,10	,19	,35	,86	35

Результати аналізу (табл.5.10) підтверджують, що підвищена локальна неоднорідність підшару визначається дифузією хімічних компонентів (Fe, Cr), як з основного металу, так і з покриття (N, O<sub>2</sub>). Неоднорідність перехідного шару ~ на 10% вища ніж аналогічний показник для отриманих смуг покриттів ZrN і ZrO<sub>2</sub>. Отримані дані також підтверджують, що існує і взаємна дифузія між шарами покриття [370]. Однак азот і кисень дифундують в досить близьких межах 2,45 і 2,89% відповідно.

Таблиця 5.10 – Хімічний склад мінливості шарів покриття та ступінь неоднорідного розподілу компонентів сформованої структури

Тип шару покриття	Вміст компонентів, %				
	N	O <sub>2</sub>	Zr	Fe	Cr
Zr	4,40	8,85	80,21	5,08-16,37 середнє - 10,22	1,56-3,83 середнє - 2,69
ZrN	15,0-16,0 середнє - 15,5	2,65-3,13 середнє - 2,89	80,72-82,0 середнє - 81,61	-	-
ZrO <sub>2</sub>	2,31-2,66 середнє - 2,45	26,4-27,7 середнє - 26,9	69,9-71,0 середнє -70,0	0,6-,07 середнє - 0,65	-

Аналіз електронномікроскопічних фотографій багатошарового покриття не виявив істотних помітних змін на границях шарів.

Для оцінки якісних змін в структурі покриттів запропоновано теоретичні дослідження металографічних зображень. Поєднання кольорів пікселів на зображеннях певним чином пов'язані зі структурою металу виробу. Кольори не розкидані по зображенню хаотично, а відповідають певним правилам та законам фізики. Проведено порівняльні розрахунки регресійних залежностей між відсотком вмісту кольорів пікселів для випадкових їх співвідношень і кольорів в реальних структурах. В результаті такого аналізу встановлено, що в першому випадку немає ніякої залежності, а для реальних структур металу інструмента є тісний кореляційний зв'язок. Тому необхідним є системний аналіз та дослідження поєднань кольорів пікселів на зображеннях зміцненої поверхні інструмента.

Для дослідження структури покриттів розроблено математичний метод з визначенням суми умовних кольорів зображення, які зазнають суттєвих змін. Запропонований підхід є аналогом добре відомого в теорії ймовірностей методу розподілу сум випадкових величин, але суттєво відрізняється. Відомо, що для великого класу рівномірно розподілених випадкових величин їх суму розглянуто за нормальним законом. Така сума повинна складатися не



менш, ніж з 12 доданків. У запропонованому підході ця сума складається з набагато меншого числа доданків, але враховує всі поєднання таких сум в заздалегідь заданому обсязі точок. При цьому розраховується сума перших ступенів заданної кількості чисел. В роботі розглядалися комірки 3 на 3 пікселя, в яких 9 точок та 4 на 4 точки - всього 16. У першому випадку (див.рис.3.13,б) розглядали всі поєднання за сумою кольорів 3 точок і будували гістограми їх розподілу. Всього кількість кольорів дорівнює 16. Гістограми складаються з сум кольорів, що не більше  $16 * 3 = 48$ .

Розрахунок суми кольорів виконували для усіх можливих комбінацій по три точки, які послідовно згруповані (рис. 5.8.). Таких комбінацій всього 48. Таким чином отримали комбінації з точок:  $c_1 c_2 c_3$  (рис. 5.8,а),  $c_1 c_2 c_4$ ,  $c_1 c_2 c_5$  (рис. 5.8,в),  $c_1 c_2 c_6$  (рис. 5.8,г),  $c_1 c_2 c_7$ ,  $c_1 c_2 c_8$ ,  $c_1 c_2 c_9$ ,  $c_1 c_3 c_4$  (рис. 5.8,е),  $c_1 c_3 c_5$ ,  $c_1 c_3 c_6$ ,  $c_1 c_3 c_7$ ,  $c_1 c_3 c_8$ ,  $c_1 c_3 c_9$ ,  $c_1 c_4 c_5$ ,  $c_1 c_4 c_6$  і т.д. Для кожної комбінації визначалися кольори, які потім підсумовувалися. Максимальна сума кольорів дорівнює 48. Отримані гістограми кольорів були перераховані у відсотки.

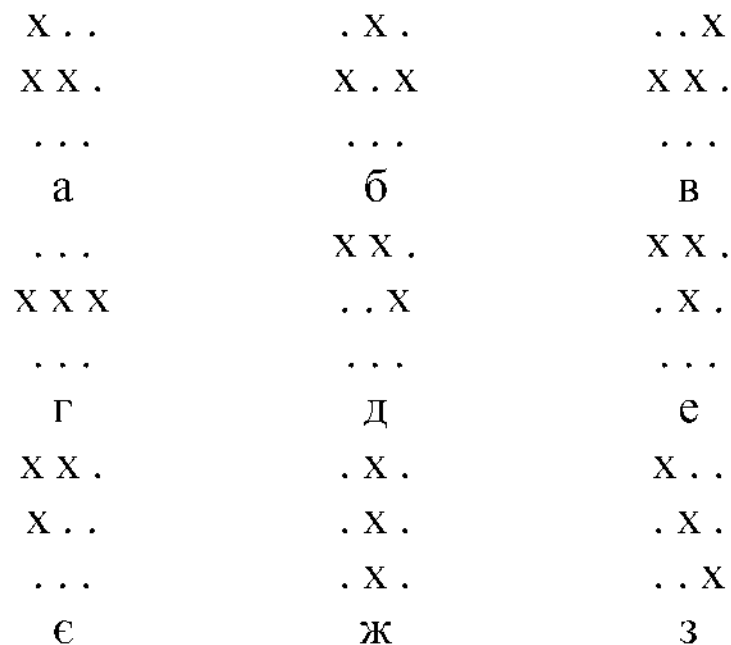


Рисунок 5.8 – Приклади схем послідовно згрупованих 3 точок

Для комірки 4 на 4 пікселів з 16 умовними кольорами поєднань в гістограмі була одержана їх сума не більше  $16 * 4 = 64$  точки.

За допомогою розробленої методики дослідили переріз багат шарового наноструктурного покриття  $ZrO_2/ZrN$  (рис. 5.9), який був розділений на 10 рівних частин, та побудували гістограми сум кольорів для кожної з них (рис. 5.10). Гістограми 1 та 10, які відповідають початковому та останньому поверхневому шарам, мають схожий характер. Це пов'язано з процесами поверхневої дифузії, адсорбції та десорбції, що виникають в процесі формування покриття.

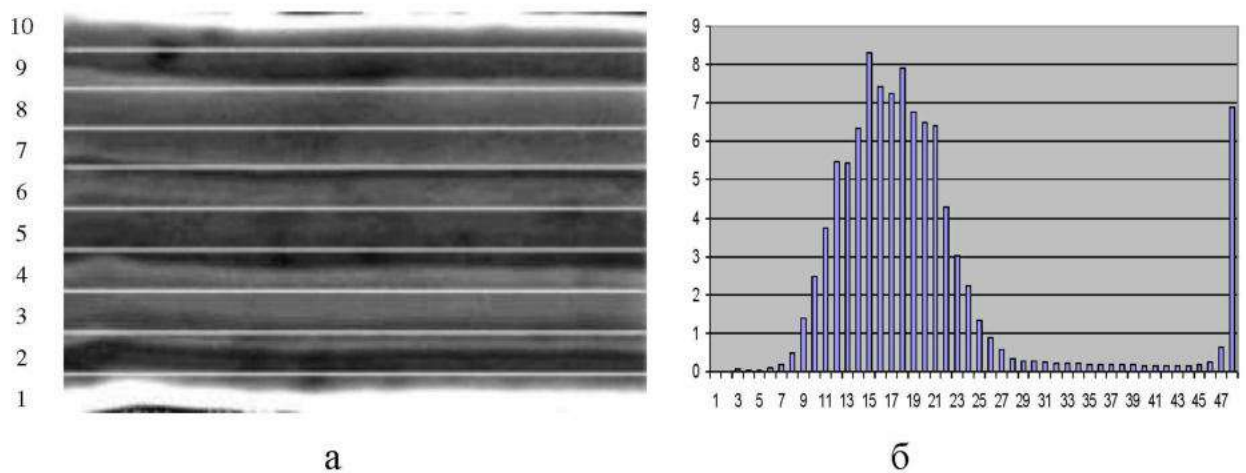


Рисунок 5.9 – Переріз багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$  (а) та відповідна гістограма (б)

За отриманими гістограмами чітко можна визначити різні зони в перерізі багат шарового покриття. В результаті такого розділення зображення структури виявлено ділянки з максимальною дифузією компонентів. В частинах, які відповідають перехідним зонам між шарами  $ZrO_2$  і  $ZrN$ , отримали два піки на відповідних гістограмах, а саме, під номером 2, 4 та 9 (див.рис. 5.10).

Разом з тим, оптико-математичним методом аналізу виявлено, що межі перехідних шарів у ряді випадків розмиті, насичені скупченнями дифундуючих компонентів (з'єднань) або вони помітно потовщені включеннями. На рис.5.11 показані результати такого аналізу, який описує, як стан границь шарів, так і їх середину, при оцінюванні по 30 точках, отримані на основі оцінки неоднорідності з використанням залежності (5.1).

Це дозволило чітко виявити стан структури і рівень неоднорідності як всередині, так і на границях кожного шару.

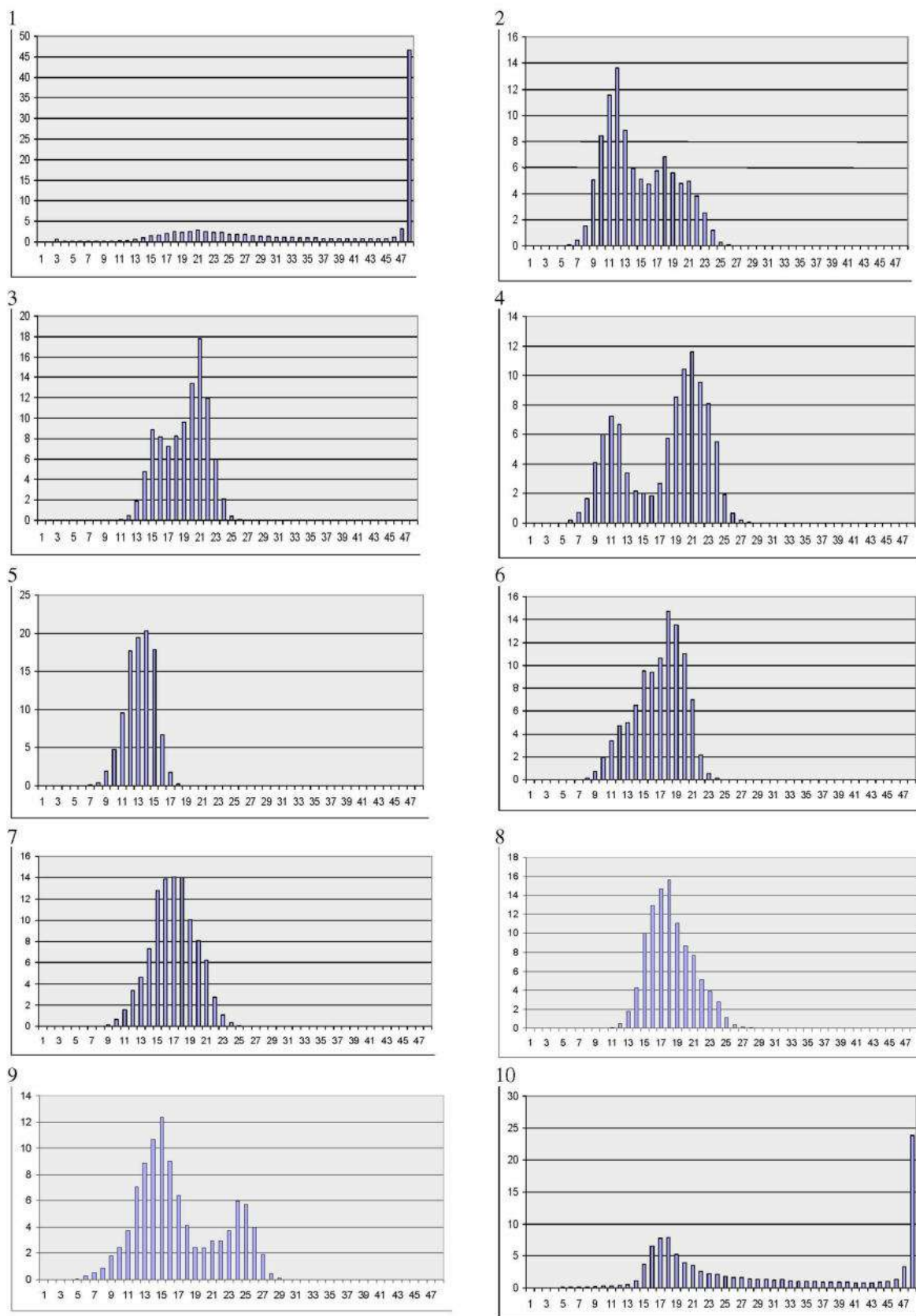


Рисунок 5.10 – Гістограми суми кольорів відповідних шарів покриття

$ZrO_2/ZrN$

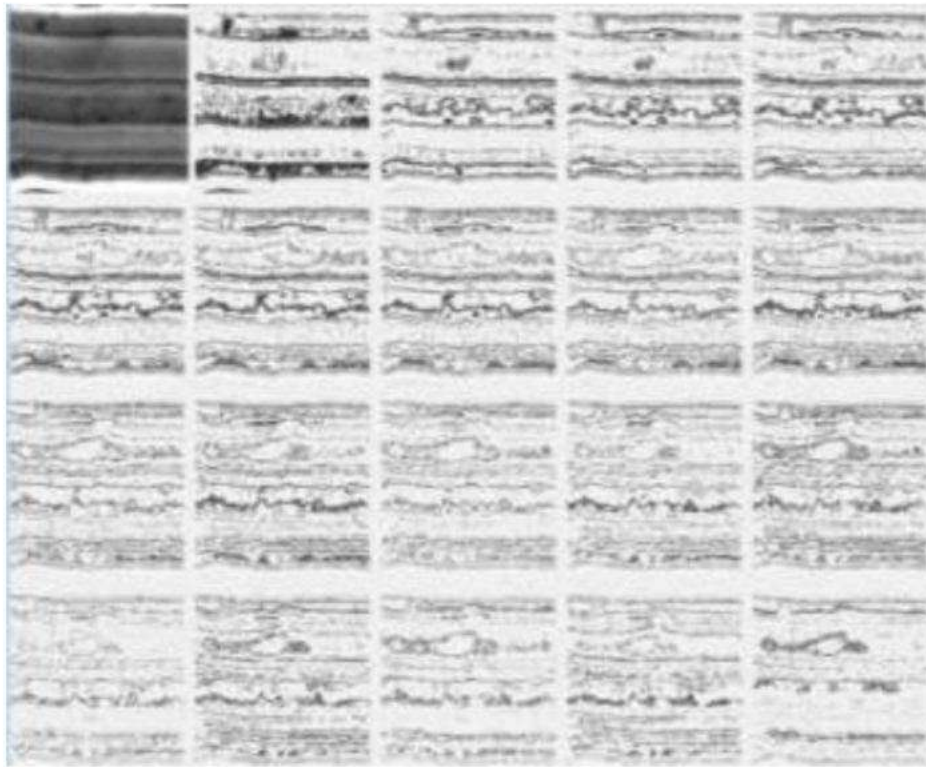


Рисунок 5.11 – Зображення багат шарового покриття з виявленням максимальної неоднорідності по 30 точках в горизонтальному напрямку

Фото в першому рядку зліва на рис.5.11. відповідає вихідному зображенню. Наступні 19 фото відображають зони з розподілом неоднорідності, які відповідають від 1/19 (максимального) всього аналізованого показника до - мінімального.

На рис.5.12 порівняльно надається цифроване зображення багат шарового покриття по 10 точках статистичного аналізу. В результаті математичної обробки зображення багат шарового покриття по 10 точках нечітко проявляються окремі інтервали. Це підтверджує ефективність оцінки, починаючи з 20-30 точок, для виявлення максимального ступеня локальної неоднорідності.

Разом з тим, незалежно від числа аналізованих точок на зображенні, в шарі на границі з основним металом деталі не проявляється суттєва локальна неоднорідність перехідного шару цирконію з дифузією компонентів  $O_2$ , N, Fe, Cr.



Порівняльними дослідженнями стану смуг багат шарового покриття по 19 інтервалах аналізу показано, що вже з 10 точок при вертикальному описі структуроутворення починає проявлятися дифузія компонентів від границь смуг  $ZrO_2$  до  $ZrN$  і вона досягає 17% (по відношенню до перетину шару  $ZrN$ ) в кожну сторону. Одночасно при аналізі по 20 або 30 точках виявляється додатково і структуризація виділень в центрі шарів  $ZrO_2$  і по всьому перетину -  $ZrN$ . Така картина дещо розмита при локальному аналізі, починаючи з 35 точок. Межі шарів  $ZrN$  більш тонкі і в окремих зонах переривчасті.

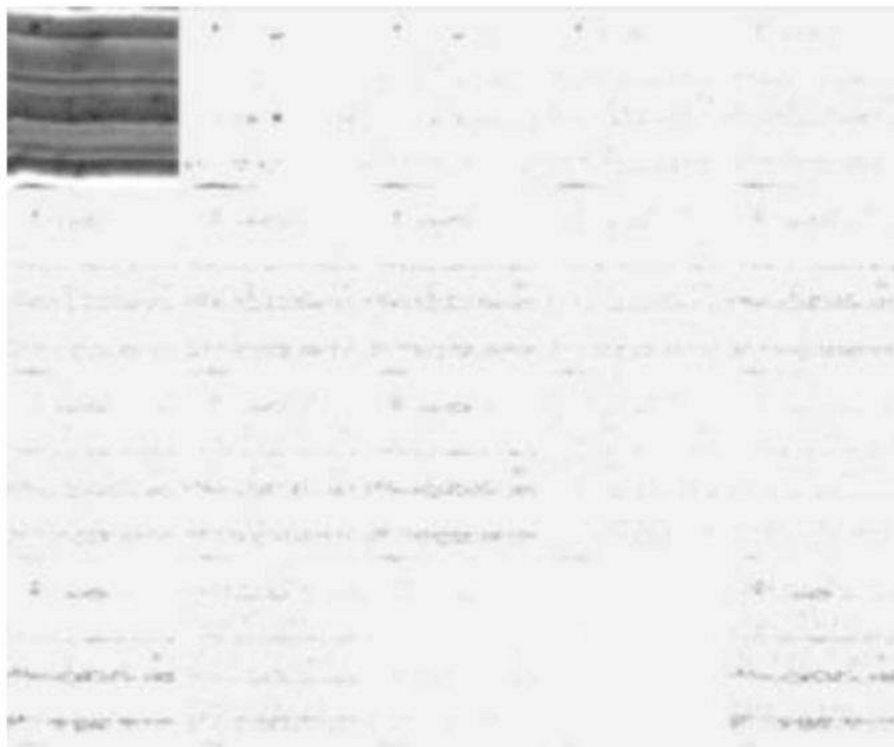


Рисунок 5.12 – Математична обробка зображення багат шарового покриття з виявленням максимальної неоднорідності по 10 точках аналізу

Як показав опис структуроутворення оптико-математичним методом, в перехідному шарі покриття-основа, який наносили у вигляді чистого цирконію, відсутні будь-які включення на відміну від інших аналізованих зон. Разом з тим, як показав мікрорентгеноспектральний аналіз, сумарна частка компонентів, що ліквують в цю зону з першого шару покриття та основи, досягає 19,79-35,33%. Спостережуване характерно і для граничних

зон з різними покриттями. Окремі компоненти можуть також не формувати будь-яких з'єднань, але виявлятися при локальному їх розподілі і оцінюванні мікрорентгеноспектральним аналізом як квазіоднорідна структура.

Вихідний стан багат шарового покриття також теоретично досліджували за допомогою розробленого математичного методу за сумою умовних кольорів в комірках 3 x 3 пікселі на зображеннях структури, отриманих на електронному мікроскопі. Обчислювали гістограми суми кольорів (рис.5.13) до експлуатації зміцненого покриттям  $ZrO_2/ZrN$  інструмента для подальшого аналізу та контролю змін, які виникають в процесі зношування.

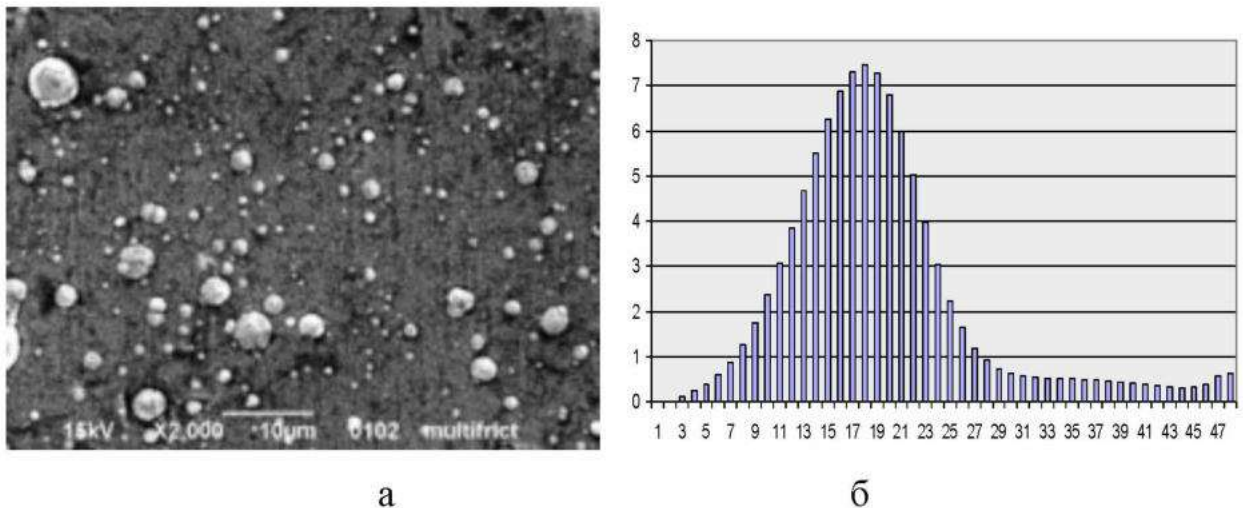


Рисунок 5.13 – Зображення поверхні покриття  $ZrO_2/ZrN$  (а) з відповідною гістограмою (б)

Локальну неоднорідність на поверхні багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$  досліджували, використовуючи запропонований метод МДБ. Її оцінювали за співвідношенням кольорів 3 послідовних точок (пікселів) з виявленням пікових значень (табл. 5.11).

На рис.5.14 проілюстровано структурну неоднорідність, яка сформувалася в процесі нанесення багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$ . В лівому верхньому куті показано вихідне зображення структури, далі зліва направо, а потім зверху вниз колір середньої точки з трьох, в якій виконуються умови співвідношення кольорів (згідно з даними табл.5.11).

Таблиця 5.11 – Результати розрахунку гістограм МДБ для багатошарового покриття

Співвідношення кольорів (номер випадку К)									Схема співвідношення кольорів
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
10.23	8.925	10.384	9.695	9.739	9.695	9.758	15.776	15.794	по горизонталі
9.695	6.654	9.686	8.635	8.664	8.665	8.632	19.699	19.665	по вертикалі (рис.5.14)

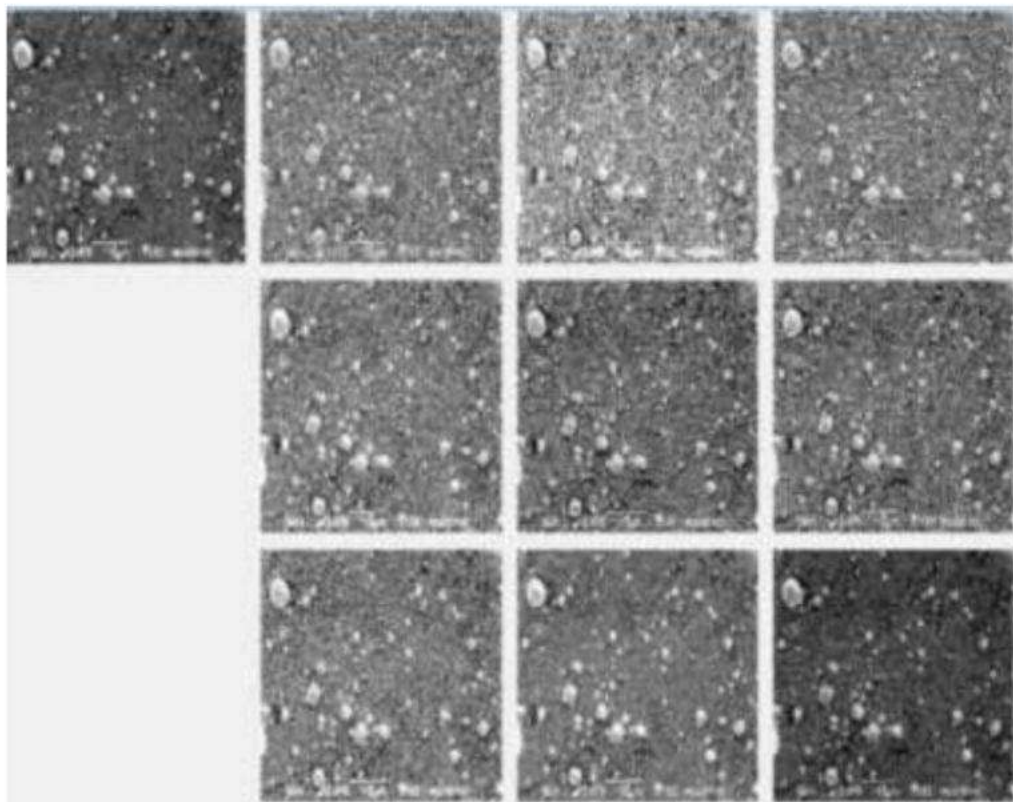


Рисунок 5.14 – Схематичне зображення співвідношення кольорів на поверхні багатошарового покриття  $ZrO_2/ZrN$

В результаті проведених досліджень встановлено, що нове покриття має максимально неоднорідну структуру, в якій формується велика кількість пікових значень – до 19,7% у вертикальному та 15,8% в горизонтальному напрямках (табл. 5.11,  $k = 8$  та  $k = 9$ ). Рівномірний розподіл компонентів у нанесеному покритті не перевищує 8,92% та відповідає умові  $k = 2$  (див.табл.5.1), коли колір трьох послідовних точок однаковий.



### 5.3. Дослідження сформованих крапельних фаз при нанесенні багат шарових наноструктурних покриттів

Якість і експлуатаційна стійкість зміцнюючих нанопокриттів визначається особливостями структуроутворення. При цьому, процес нанесення покриттів в ряді випадків супроводжується формуванням крапельної фази. Важливим є встановити її мінливість і вплив на споживчі властивості виробів. Отримання такої інформації дозволяє намітити шляхи підвищення довговічності покриттів, як з точки зору вибору найбільш ефективних технологічних процесів зміцнення, так і параметрів їх нанесення.

Під час досліджень проаналізували розмір крапельних фаз на поверхневому шарі покриття  $ZrN$ , а потім у всіх його шарах ( $ZrN$ ,  $ZrO_2$ ) по перетину і після випробувань на зношування. Для досліджень використовували електронну мікроскопію, а також метод оптико-математичного опису структуроутворення.

На першому етапі досліджень аналізували формування крапельної фази на поверхні багат шарового покриття, яке відповідало шару  $ZrN$ . Встановлено, що максимальний розмір поодиноких крапель не перевищує 8-10 мкм, а частка їх становить до 2% від площі поверхні шару покриття. Частка крапель розміром 4,0 - 6,0 мкм дещо більша і досягає 4,0%, а решта, які складають основну частину - не перевищують 1 мкм. В табл. 4.15. наведено інформацію про частку основних компонентів у найбільш великій краплі і групи дрібних (менше 1 мкм), оцінених мікрорентгеноспектральним аналізом. Вони суттєво відрізняються. В останніх, компонентів азоту і кисню майже в два рази менше при оцінюванні однаковим діаметром зонда аналізатора.

Для того, щоб встановити, як розподіляється крапельна фаза у шарах і ступінь її впливу на стан границь, аналізували перетин такого покриття. Локальність аналізу традиційними металографічними і електронно-мікроскопічними методами перевищує розмір структури зміцнюючих

нанопокриттів, що не дозволяє в повній мірі виявити мінливість розподілу компонентів по перетину багат шарової композиції. Тому додатково дослідження виконували з використанням розробленого методу оптико - математичного комп'ютерного аналізу, який дозволив описати структуроутворення, як в середині крапельної фази, так і по її границі. Так як багат шарове покриття має нанорозмірну структуру, то теоретичний аналіз поєднань умовних кольорів виконували на мінімальних фрагментах зображень 2×2 пікселя. В результаті такого підходу досліджували взаємозв'язок компонентів в сформованих крапельних фазах та мінливість розподілу поєднань умовних кольорів, які пов'язані з хімічним складом покриття, по перетину багат шарової композиції. За допомогою оптико-математичного методу виявлено, що 25,623% фрагментів 2×2 пікселя зображення структури складаються з поєднання одного умовного кольору (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 - Поєднання одного умовного кольору в комірках 2×2 пікселя зображення структури

№ кольору	1	2	3	4	5	6	7	8
% кольору	0,071	0,038	0,823	3,189	4,817	4,385	3,559	1,217
Розподіл кольору на зображенні	-	-	-	Рис.5.15,а	Рис.5.15,б	Рис.5.15,в	Рис.5.15,г	-
№ умовного кольору	9	10	11	12	13	14	15	16
% кольору	0,293	0,117	0,088	0,081	0,064	0,047	0,065	6,769
Розподіл кольору на зображенні	-	-	-	-	-	-	-	Рис.5.15,д

Якісне представлення виявлених фрагментів 2×2 пікселя, які складаються тільки з поєднання одного умовного кольору, наведено на рис.5.15.

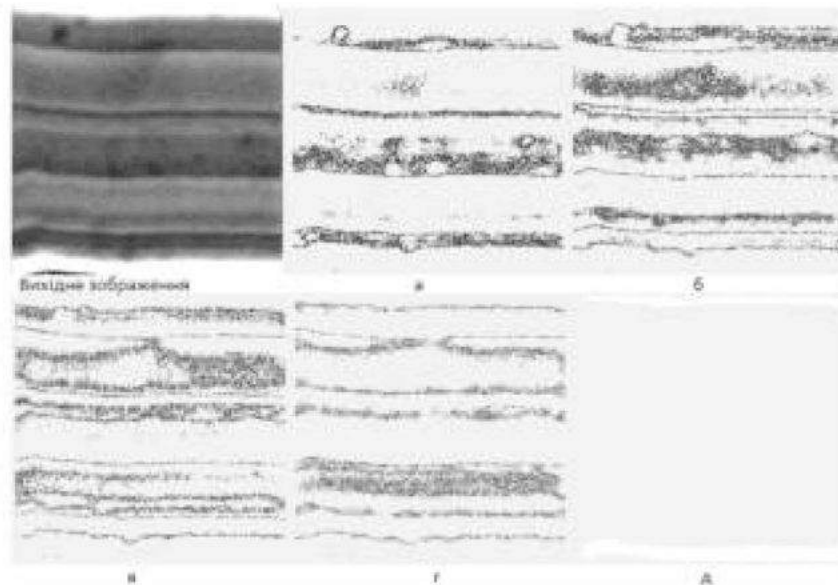


Рисунок 5.15 - Розподіл мінливості виявлених поєднань одного кольору по перетину багат шарового покриття

На основі аналізу зображень структури оптико-математичним методом з визначенням частки 1, 2, 3 та 4 кольорів встановлено, що більша частина фрагментів відповідає поєднанням двох компонентів по перетину багат шарового покриття та досягає 58,256 % (табл. 5.13).

Таблиця 5.13 - Кількісне співвідношення поєднання двох компонентів на фрагментах 2×2 пікселя

Поєднання двох умовних кольорів		Кількість виявлених поєднань, %				Розподіл поєднань на зображенні
		Всього поєднань на зображенні, %	3 пікселя першого кольору і 1 другого, %	2 пікселя першого кольору і 2 другого, %	1 піксель першого кольору і 3 другого, %	
3	4	6,534	2,763	2,332	1,439	Рис.5.16,а
4	5	12,308	4,448	4,312	3,548	Рис.5.16,б
5	6	15,153	4,735	5,411	5,007	Рис.5.16,в
6	7	13,577	4,185	4,869	4,523	Рис.5.16,г
7	8	7,466	1,786	2,619	3,061	Рис.5.16,д
8	9	2,208	0,486	0,768	0,954	Рис.5.16,ж
15	16	1,01	0,709	0,19	0,111	Рис.5.16,з

Ілюстрацію отриманих поєднань двох компонентів на фрагментах  $2 \times 2$  пікселя показано на рис.5.16.

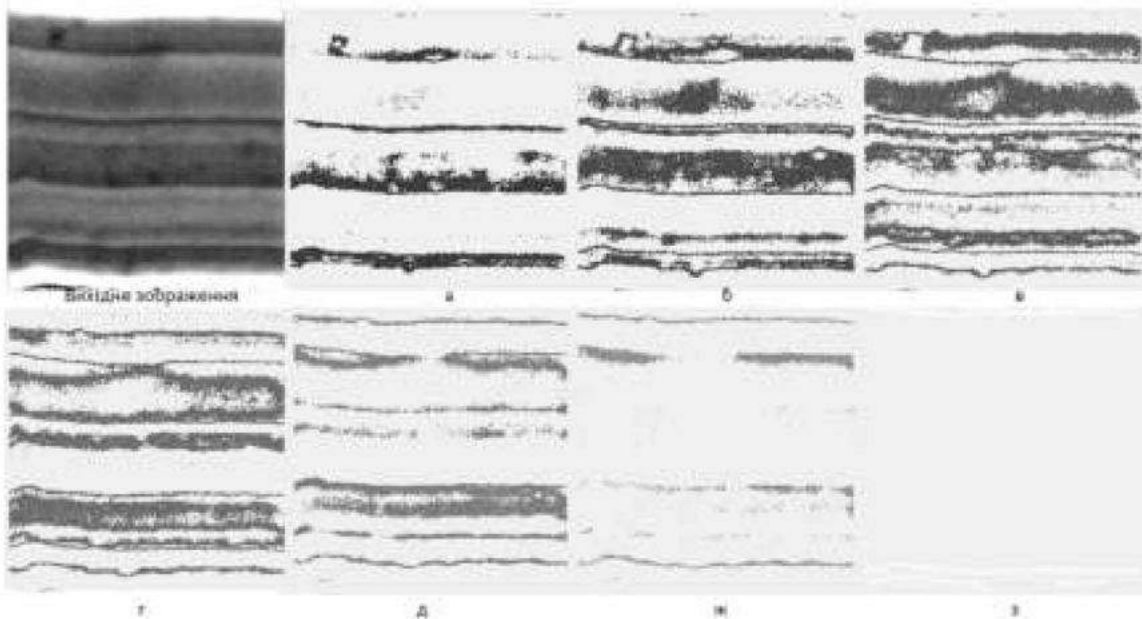


Рисунок 5.16 - Розподіл мінливості виявлених поєднань двох кольорів по перетину багат шарового покриття

Кількісне співвідношення виявлених поєднань трьох компонентів (15,634%) по перетину багат шарового покриття при дослідженні фрагментів зображення структури  $2 \times 2$  пікселя наведено в табл. 5.14. На поєднання чотирьох кольорів припадає тільки 0,487%.

Проведеним теоретичним аналізом виявлено, що крапельна фаза на електронномікроскопічних зображеннях спостерігається лише в шарах  $ZrN$ , а в  $ZrO_2$  вона відсутня. Разом з тим, загальне представлення, яке одночасно враховує всі групи сполучень взаємозв'язків багат шарового покриття, нечітко виявляє крапельну фазу і не дає достатнього уявлення про її склад та розподіл. Оптико-математичний метод, який передбачав окремо теоретичний аналіз крапельної фази (рис. 5.17), виявив наступне. Краплі, які формувалися біля границі шару, деформували її, і в цих зонах декілька збільшувалася дифузія компонентів. В більшій мірі це стосується одного з нижніх шарів покриття, що може бути пов'язано з умовою, коли основний метал

інструмента був менш прогрітим. У всіх випадках основою крапельної фази є цирконій.

Таблиця 5.14 - Кількісне співвідношення поєднання трьох умовних кольорів в комітках 2×2 пікселя

Поєднання трьох умовних кольорів			Кількість виявлених поєднань, %			
			Всього поєднань на зображенні, %	2 пікселя першого кольору, 1 другого, 1 третього, %	1 піксель першого кольору, 2 другого, 1 третього, %	1 піксель першого кольору, 1 другого, 2 третього, %
3	4	5	1,369	0,393	0,679	0,297
4	5	6	1,873	0,577	0,784	0,512
5	6	7	1,873	0,611	0,653	0,609
6	7	8	1,781	0,425	0,806	0,55
2	3	4	0,391	0,145	0,203	0,043
3	4	5	1,569	0,393	0,879	0,297
4	5	6	1,875	0,577	0,786	0,512
5	6	7	1,962	0,611	0,742	0,609
6	7	8	1,67	0,425	0,695	0,55
7	8	9	0,802	0,132	0,427	0,243
8	9	10	0,224	0,039	0,114	0,071
9	10	11	0,129	0,032	0,063	0,034
10	11	12	0,116	0,031	0,054	0,031

Чорним кольором (див.рис. 5.17.) виділено фрагменти зображення структури, які складаються з поєднання одного компонента та відповідають крапельній фазі. Деякі найбільш дрібні краплі втратили форму і їх склад за компонентами та взаємозв'язками між ними досить однорідний. Червоний колір відповідає тьом складовим. Найбільша кількість виявлених парних взаємозв'язків (синій та коричневий) в таких смугах характерна для ZrN та ZrO<sub>2</sub>.

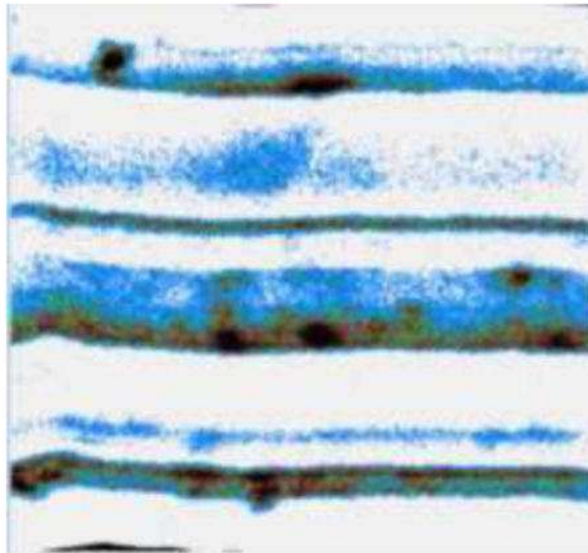


Рисунок 5.17 – Крапельна фаза в смугах ZrN, розподіл і зв'язок компонентів в покритті. Опис структури оптико-математичним методом

## ВИСНОВКИ

1. Теоретично оптико - математичним методом виконано порівняльний аналіз ступеня неоднорідності зміцненого наноструктурним покриттям TiN тонкостінного інструмента по електронномікроскопічним зображенням з використанням локального спектрального аналізу, термоелектронної емісії в залежності від параметрів та технологій обробки: вакуумно - дуговим методом з бомбардуванням іонами титану (КІБ) та іонно - плазмовим способом з використанням ВЧ - розряду. Виявлено суттєву неоднорідність розподілу компонентів в покритті, нанесеному методом КІБ. Порівняльний аналіз металографічних зображень зміцненої багат шаровим наноструктурним покриттям TiN поверхні інструмента за допомогою оптико - математичної обробки дозволив встановити, що використання ВЧ - розряду в більшій мірі перешкоджає дифузії компонентів з основного металу та знижує її в 5 разів порівняно з вихідним станом. Використання такої технології зменшує структурну неоднорідність покриття на 76,4% відносно методу КІБ і знижує швидкість деградації робочого шару, забезпечує його більшу стабільність при експлуатації.

2. Дослідженнями особливостей структуроутворення і ступеня неоднорідності розподілу компонентів у багатошаровому наноструктурному покритті  $ZrN/ZrO_2$  з використанням нових методик, комплексного теоретичного та експериментального підходу встановлено, що при його нанесенні іонно-плазмовим методом із застосуванням фільтра, крапельна фаза частково зберігається розміром 8-10 мкм (до 2,0%) та 4,0 - 6,0 мкм (до 4,0%). Виявлено, що крапельна фаза формується, в більшості випадків, у смугах покриття  $ZrN$  та має вигляд колоподібних і розплющених включень, які частково порушують прямолінійну границю розділу з  $ZrO_2$ , збільшуючи дифузію компонентів. Така крапельна фаза найчастіше складається з  $Zr$  та має оболонку, насичену азотом та киснем.

3. Оцінено неоднорідність по границях шарів, в їх середині, а також в підшарі  $Zr$ , який наносили попередньо на основний метал. Показано, що шар  $ZrN$  при використаних параметрах нанесення покриття містить 2,65-3,13%  $O_2$ , а  $ZrO_2$  до 2,31-2,66%  $N$ . При цьому, ступінь неоднорідності цих шарів досить близький. Найбільша неоднорідність характерна для підшару  $Zr$ , де вона досягає 54,2%. Це пов'язано з дифузією  $O_2$  і  $N$  з покриття та  $Fe$ ,  $Cr$  - з основного металу. Виявлено також неоднорідність поблизу відмінних за складом шарів покриттів компонентами  $O_2$  і  $N$ , а в ряді випадків, і структуризацію окремих зон всередині них. Отримана інформація свідчить про досить міцний зв'язок між шарами та з основним металом.

4. Теоретично ступень неоднорідності оцінювали за анізотропією розподілу фаз, шляхом використання спеціально розробленої нової програми для аналізу мінливості структуроутворення на металографічних зображеннях багатошарового зміцнюючого покриття  $ZrN/ZrO_2$ . Оцінку виконували за часткою різних кількостей точок (пікселів) - 2, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 35. Запропоновано розділити показник, що аналізується, на 19 інтервалів з визначенням від найбільшого значення, яке складає 1/19 частку неоднорідності, до мінімального - 19/19. Встановлено, що найбільш стабільні



результати при оцінюванні досягаються при використанні 20 і 25 точок аналізу. Опис стану смуг багат шарового покриття по 19 інтервалах аналізу показав, що, починаючи вже з 10 точок при вертикальному описі структуроутворення, чітко проявляється дифузія компонентів від границь смуг  $ZrO_2$  до  $ZrN$  і вона досягає 17% (по відношенню до перетину шару  $ZrN$ ) в кожну сторону. Одночасно при аналізі по 20 і 30 точках виявляється додатково і структуризація виділень, як в центрі шарів  $ZrO_2$ , так і по всьому перетину -  $ZrN$ .

## РОЗДІЛ 6

### ПРОМИСЛОВІ ІСПИТИ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ РОЗРОБОК

Представлена робота відрізняється тим, що усі дослідження з випробувань та впровадження її результатів проводилися не в лабораторних умовах, а на промисловому обладнанні у системі технологічного процесу харчового виробництва.

#### **6.1. Впровадження у виробництво технології зміцнення тонкостінного інструмента**

В 5 розділі детально розглянули вплив різних технологічних процесів КІВ та ВЧ зміцнення тонкостінного інструмента та обґрунтували метод нанесення багатошарового наноструктурного покриття на основі сполуки TiN досягненням більш однорідної структури.

Даний розділ досліджень відрізняється системними експериментами та теоретичними розрахунками, які дозволили висвітлювати різні структурні зміни, що впливають на якісні показники в експлуатації. Такий комплексний підхід до досліджень ще відрізняється і тим, що його здійснювали в процесі експлуатації і умовах виробництва. Це дозволило неруйнівним методом виявити пошкоджуваність деталей у вигляді дефектів будови металу й підвищеного рівня напружень, корегувати технологічні параметри процесу їх зміцнення і запобігти перегріву інструмента, а також забезпечити надійний період їх використання.

Дослідження виконували на тонкостінному інструменті зі сталі 65Г виробництва України. Результати цих комплексних досліджень і детальний аналіз процесів деградації, які відбуваються в структурі металу при експлуатації, дозволили розробити та оптимізувати параметри технології зміцнення різального інструмента покриттям TiN, нанесеного іонно - плазмовим методом з використанням ВЧ розряду. Промислові випробування та статистичні дослідження виконували на 50 зміцнених ножах у виробництві зі сталі 65Г на обладнанні компанії «Urschel Laboratories Incorporated» моделі CD-A в умовах ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка». Термін

експлуатації тонкостінного інструмента у вихідному стані зі сталей 20X13 та 65Г складає 1-2 зміни. Нанесення зміцнюючого покриття TiN дозволило суттєво підвищити його довговічність.

Інструмент зі сталі 65Г у зміцненому стані працював від 10 до 210 змін. Результати промислових випробувань наведено в табл. 6.1. При цьому, термін експлуатації ножів із сталі 20X13 закордонного виробництва з покриттям TiN 3,3мкм з ВЧ обробкою склав 47 змін, протягом яких перероблено 42,3т. продукції.

Таблиця 6.1 – Довговічність партії зміцнених наноструктурним покриттям TiN ножів зі сталі 65Г

Кількість ножів , шт.	3	4	9	7	1	1	1	4	3	1	3	2	1	1	3	6	1
Довговічність, зміни	10	11	20	23	30	33	34	36	37	38	40	41	46	51	55	59	210

Порівняльні випробування зміцнених тонкостінних дискових ножів з холоднокатаної сталі 65Г вітчизняного виробництва показали, що їх експлуатаційна стійкість може бути збільшена до 210 разів, у порівнянні з вихідним станом, за умови використання якісних показників металу при виготовленні інструмента та відповідної його структури. (Акт промислової апробації наведено у Додатку В).

#### **6.1.1. Оцінка якості зміцненого інструмента неруйнівним методом контролю**

Статистичними дослідженнями у виробництві тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г, зміцненого покриттям TiN з використанням ВЧ – розряду, було встановлено, що рівень напружень і наявність великої кількості дефектів істотно впливають на довговічність різального інструмента. Для своєчасного виявлення якості зміцненого інструмента застосовували запатентований підхід з використанням магнітного методу неруйнівного контролю по анізотропії властивостей, згідно з коерцитивною силою. Це дозволило оцінити рівень виникаючих

напружень в тонкостінному різальному інструменті при нанесенні нанопокриттів, а також виявити зміну однорідності властивостей по всій поверхні зміцненого дискового виробу в процесі експлуатації. В результаті аналізу отриманих даних визначали доцільність їх подальшого використання. Коефіцієнт анізотропії  $K$  [347, 373] для тонкостінного інструмента зі зміцнюючим нанопокриттям TiN та надмірним напруженням становить  $> 1,2$  при збільшенні значень коерцитивної сили  $> 20\%$ . Для зменшення напружень, що виникають з різних сторін (без - та зі зміцненням), рекомендовано використовувати природне старіння з витримкою після їх зміцнення нанопокриттям на протязі не менше 25-30 діб. При цьому досягається мінімальна різниця (до 1%) між вимірами з різних сторін виробу. Це характеризує зняття напружень.

В процесі експлуатації зміцнених покриттям TiN тонкостінних різальних інструментах рівень коерцитивної сили змінюється в широких межах від 16,9 до 41,8 А/см (рис.6.1 ). При цьому в окремих ножах різниця в показаннях досягала 50%.

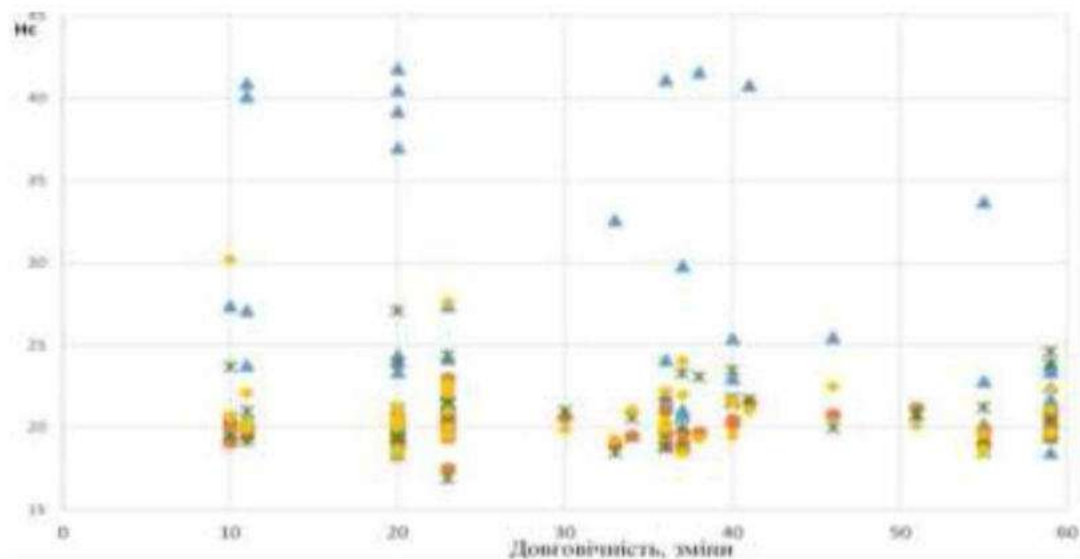


Рисунок 6.1 – Результати оцінки коерцитивної сили тонкостінних ножів після різного періоду експлуатації ( $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\odot$ ,  $\diamond$  - виміри в 4-х зонах ножа)

Ножі, в яких після експлуатації при візуалізації не виявили дефектів (пошкоджуваності, локальних деформацій), відрізнялися більш близькими

показниками, які, в середньому, змінювалися від 18,8 до 21,1 А/см (різниця не перевищувала 2,3А/см). При наявності дефектів рівень коерцитивної сили змінювався в більш широких межах - від 17,5 до 41,8 А/см, а середні відхилення значень по цих вимірах склали істотно більший розкид показань до 24,4 А/см.

Середня довговічність, протягом якої переробляється 47,2т. горіхів (при цьому вихідні ножі переробляють до 1,8т), відповідає анізотропії після експлуатації згідно з вимірами коерцитивної сили  $K = 1,0-1,1$ . Локальне підвищення рівня коерцитивної сили в процесі експлуатації до 36% призводить до формування тріщин (рис.6.2,а та Додаток Г, табл. Г.1). При збільшенні коерцитивної сили в 2 рази відбувається не тільки руйнування різальної кромки, а й основної частини інструмента (рис.6.2,б,в).



а

б

в

а – формування тріщини; б, в – руйнування ножів

Рисунок 6.2 – Зміцнений нанопокриттям TiN інструмент з підвищеним рівнем локальних напружень

Таким чином, бракувальною нормою для оцінки якості ножів може надійно використовуватися зміна відхилень  $H_c$ , починаючи з 10%.

В результаті проведених досліджень встановлено, що в процесі експлуатації у всіх тонкостінних дискових ножах з нанопокриттям TiN збільшується рівень напружень зі зміцненого боку, а зі зворотного - практично не змінюється.

Показники коерцитивної сили в ножах зі сталі 65Г з дефектною структурою (порожнинами) після експлуатації з обох сторін залишаються на тому ж низькому рівні, що характеризує розвиток деградаційних змін. Їх стійкість не перевищує показників - незміцненого інструмента. Різальна кромка в таких ножах пластично деформується, загинається і руйнується в процесі роботи. Метал різального інструмента потрапляє у переробну продукцію і створює екологічну небезпеку.

Таким чином, запропонований магнітний метод неруйнівного контролю з оцінкою стану виробів рекомендується використовувати для тонкостінного різального інструмента в переробному виробництві з різних сталей, наприклад, 65Г, 20Х13 та ін. з відмінним складом зміцнюючого нанопокриття, а також - для одношарових та багатшарових, при яких буде враховуватися відповідний рівень виникаючих напружень та достатня адгезія з основним металом. Одночасно, в результаті експериментальних досліджень встановлено, що для інструмента зі сталі 20Х13 з покриттям TiN в процесі зміцнення вже спостерігається зниження рівня напружень з необробленого боку ножа на 4% за рахунок розпаду залишкового аустеніту в основному металі. Також виявлено, що в таких ножах після експлуатації відбувається незначне (на 4%) зниження коерцитивної сили з боку покриття і збільшення - зі зворотного. Спостережуване пов'язано зі змінами співвідношення фазових складових та ступенем легування.

### **6.1.2. Особливості структурних змін, які характеризують створення неоднорідності**

Для з'ясування характеру руйнування і деградації металу покриття додатково використовували комплексний підхід в дослідженнях, згідно з методиками оптичної та електронної мікроскопії, термоелектронної емісії і теоретичного опису структурних змін на поверхні тертя.

Дослідженнями оптичних зображень мікроструктури поверхні тертя інструментів зі сталі 65Г, які відрізнялися терміном експлуатації (від 10 до 210 змін), встановлено, що вони характеризуються різним ступенем



структуризації поверхні. Більшою мірою вона проявляється у інструмента, який відпрацював 10 змін, та в меншій мірі для - 210, що може бути результатом значного зношення останнього.

Додатково виявлено мікротріщини, які формуються як уздовж, так і поперек смуг тертя. Така пошкоджуваність (рис.6.3) в більшій мірі характерна для інструмента, якій відрізняється підвищеним рівнем коерцитивної сили.

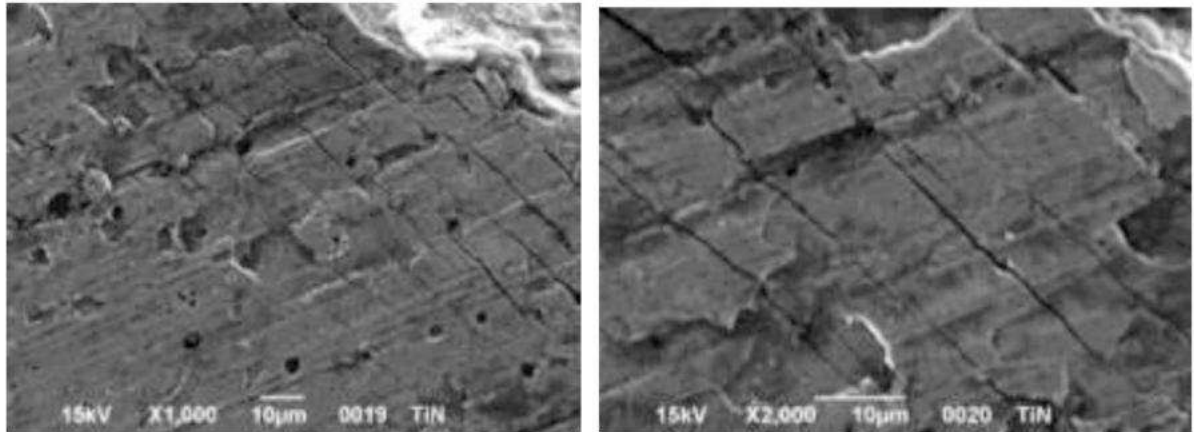


Рисунок 6.3 – Мікротріщини в зоні втомної пошкоджуваності

Термоелектронною емісією встановлено, що в зонах пошкоджуваності ножа (мікротріщинах) відсутні основні компоненти покриття N і Ti (рис.6.4). Цей факт може бути пов'язаний не тільки із зоною розвитку втомних напружень (згідно з характером їх розташування), а і з суттєвим зношенням товщини зміцненого шару в умовах експлуатації.

Локально, в порах і тріщинах (рис.6.5) виявлено підвищену концентрацію вуглецю до 16,64%, який дифундує з основного металу інструмента, і кисню до 31,22% (табл.6.2), а також наявність інших компонентів, що є результатом їх дифузії від переробленої продукції в умовах експлуатації.

В інструменті, який відпрацював 210 змін, не встановлені перераховані вище дефекти, однак більш чітко проявляються зони розтягування (скидання енергії) і крапельна фаза, які не містять азот і відрізняються зменшеною часткою титану в порах і значно насичені вуглецем, що може свідчити про їх



різні ступені неоднорідності, що передує руйнуванню. Виявлена інтенсивна дифузія вуглецю та нерівномірний розподіл азоту і титану (рис.6.6) можуть свідчити про ступінь неоднорідності структури, деградацію робочої поверхні, а також значне її зношення після 210 змін експлуатації інструмента.

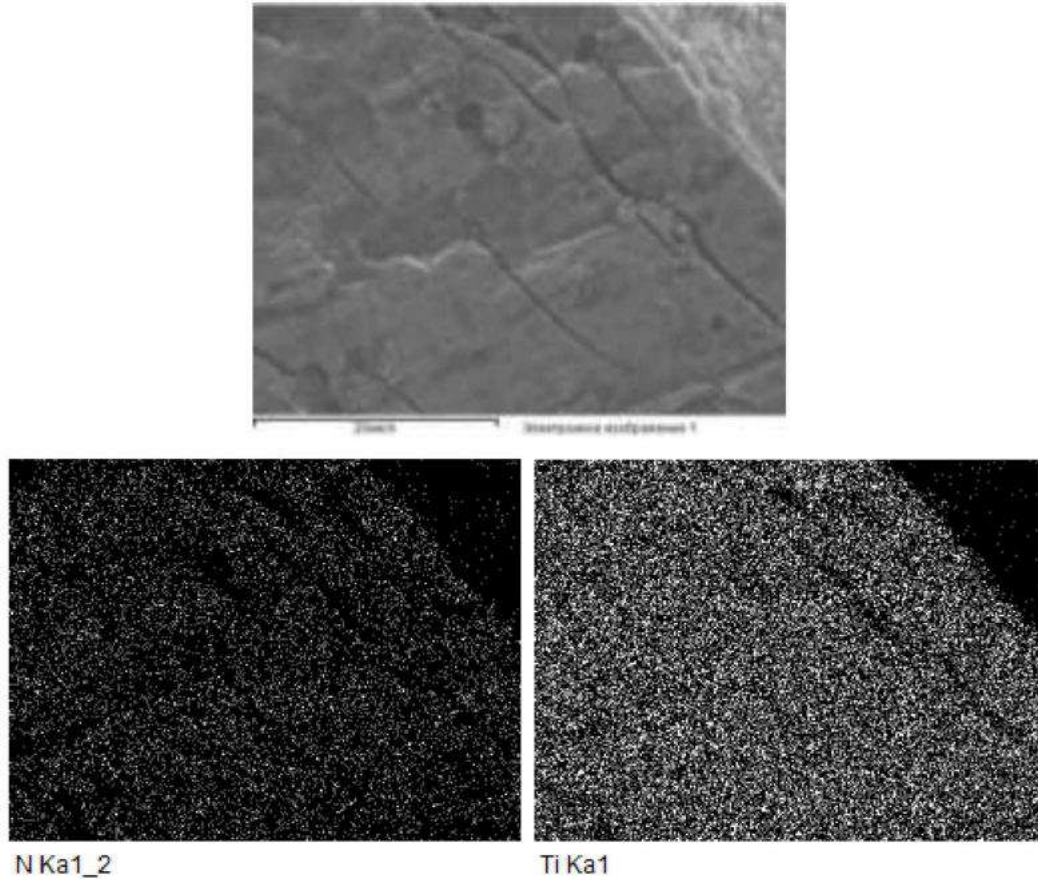


Рисунок 6.4 – Розподіл компонентів на робочій поверхні зміцненого ножа після 10 змін експлуатації. Термоелектронна емісія

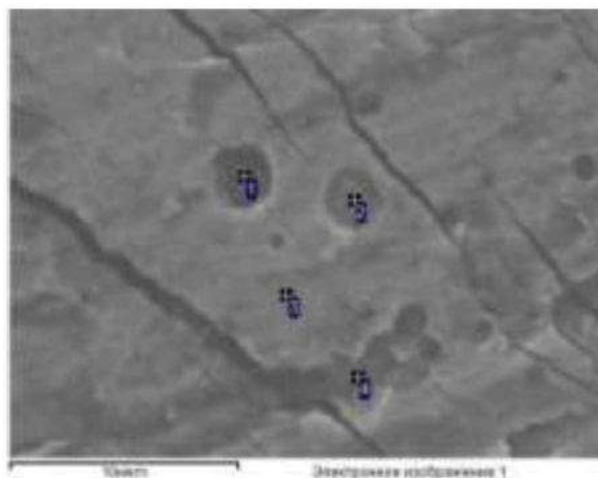


Рисунок 6.5 – Дефекти на зміцненій поверхні тертя ножа після 10 змін експлуатації

Таблиця 6.2 – Мікрорентгеноспектральний аналіз робочої поверхні зміцненого ножа після 10 змін експлуатації (зони вимірювань згідно з рис.6.5)

Спектр	C	N	O	Al	Si	Ca	Ti	Fe
1	16.64	5.16	31.22	0.17	0.28	3.50	41.96	1.07
2	8.85	24.84	11.14				54.11	1.06
3	4.85	31.85					62.40	0.90
4	11.33	16.55	11.37		0.19		60.56	

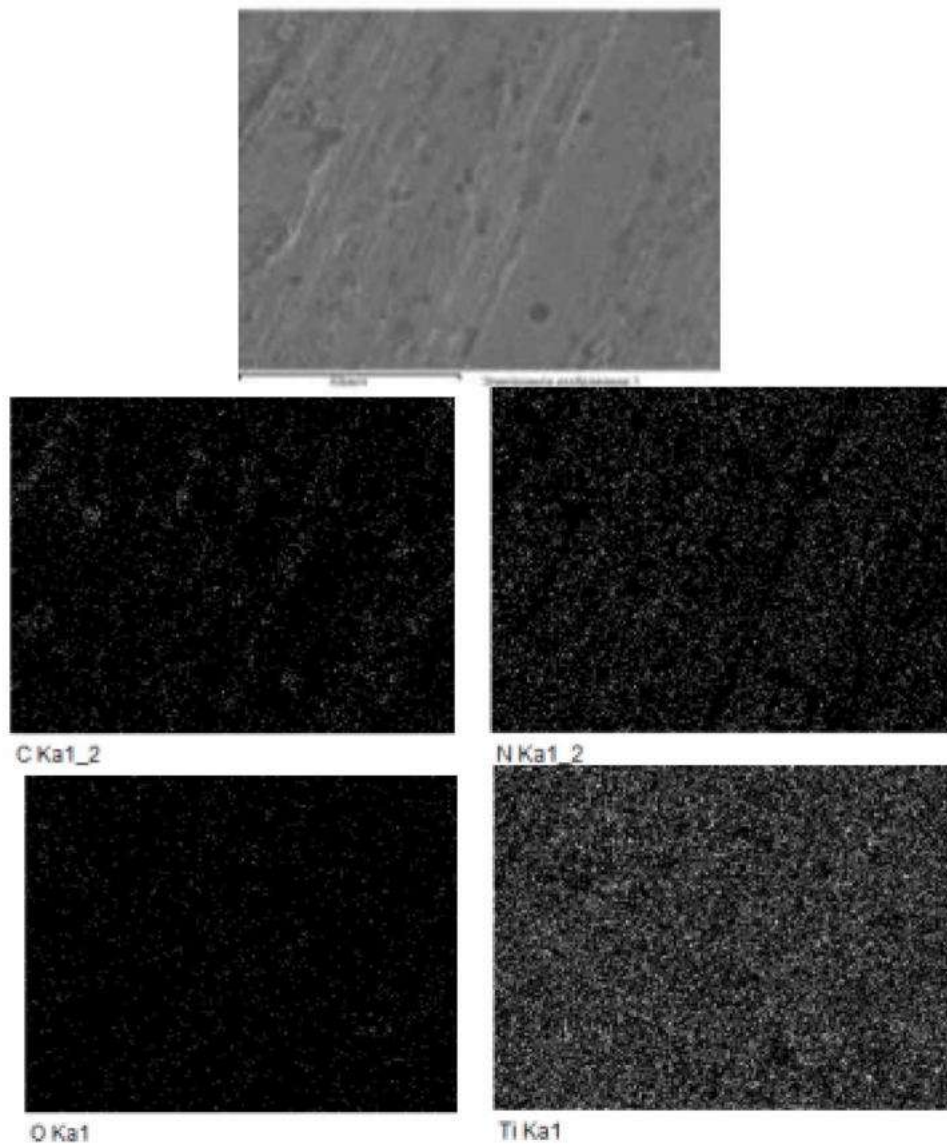


Рисунок 6.6 – Розподіл компонентів на робочій поверхні зміцненого ножа після 210 змін експлуатації. Термоелектронна емісія

Оцінку ступеня неоднорідності структури зміцненого шару, яка суттєво впливає на деградаційні явища при експлуатації, вивчали на основі розробки

спеціального підходу, який об'єднав експериментальні та теоретичні дослідження. Важливо встановити кореляційні залежності між ступенем неоднорідності структури і довговічністю зміцненого покриттям TiN інструмента, а також визначити вплив стабільності його складових при експлуатації для корегування параметрів технологічного процесу осадження. У процесі статистичного аналізу розглядали зображення структури, отримані з оптичного мікроскопа при збільшенні 200 і 500 разів, зміцненого покриттям інструмента після експлуатації.

На підставі запропонованої оптико – математичної методики були отримані дані локальної мінливості структуроутворення на металографічних зображеннях за показниками неоднорідності покриття (Додаток Г, табл.Г.2). Проведено розрахунок регресійних залежностей зносу від одного, двох (табл. 6.3), трьох (табл. 6.4) і чотирьох (табл. 6.5) параметрів, що характеризують ступінь неоднорідності структури для 2, 3, 4, 5, 6 та 7 точок (пікселів) зображень. Для цього в даному випадку розглядали відповідні їм зони, які позначали параметрами, що відповідали різному ступеню неоднорідності. Це інтервал 1-19, який розраховано для двох точок, 20 - 38 належали значенням неоднорідності для трьох точок, і т.д. Останні параметри 96-114 були розраховані для аналізованого показника для семи точок. При цьому, позначені параметри 1, 20, 39, 58, 77, 96 відповідали максимальному ступеню неоднорідності, а 19, 38, 57, 76, 95 і 114 - мінімальному. Коефіцієнти кореляції при розрахунках регресійних залежностей зносу від кожного параметра неоднорідності структури не перевищували 0,50 (Додаток Г, табл.Г.3). Зі збільшенням кількості розглянутих параметрів спостерігається підвищення коефіцієнтів кореляції до 0,777 (див. табл.6.3-6.5).

Для статистичної обробки зображень використовували більшу кількість аналізованих точок, а саме 10, 20, 30, і по них досліджували мінливість структуроутворення на металографічних зображеннях зміцнюючого

покриття TiN (Додаток Г, табл.Г.4 ). В даному випадку параметри 1-19 відповідали неоднорідності, розрахованої для 10 точок, 20 - 38 належали значенням неоднорідності для 20 точок, а параметри 39-57 були розраховані для аналізованого показника для 30 точок.

Таблиця 6.3 – Регресійна залежність зносу від 2 параметрів неоднорідності структури по 2 - 7 точках

№ 1-го параметра	№ 2-го параметра	Вільний член	Коефіцієнт при 1 параметрі	Коефіцієнт при 2 параметрі	Значимість 1-го параметра	Значимість 2-го параметра	Коефіцієнт кореляції
072	105	15,889	24,505	-60,795	14,42	13,92	0,678

Таблиця 6.4 – Регресійна залежність зносу від 3 параметрів неоднорідності структури по 2 - 7 точках

Параметр	№1	№2	№3
	091	092	109
Коефіцієнт при кожному параметрі	-24,242	-13,072	39,399
Значимість кожного параметра	21,26	11,79	68,74
Вільний член = 34,436 Коефіцієнт кореляції = 0,736			

Таблиця 6.5 – Регресійна залежність зносу від 4 параметрів неоднорідності структури по 2 - 7 точках

Параметр	№1	№2	№3	№4
	055	071	093	111
Коефіцієнт при кожному параметрі	16,964	-56,069	15,011	-28,581
Значимість кожного параметра	36,84	22,47	15,24	31,59
Вільний член = -22,804 Коефіцієнт кореляції = 0,777				

Оцінили коефіцієнт кореляції при розрахунку регресійної залежності зносу від одного, двох (табл. 6.6), трьох (табл. 6.7) і чотирьох (табл. 6.8) параметрів неоднорідності структури. Даний показник для кожного параметра не перевищував 0,479 (Додаток Г, табл.Г.5). У табл. 6.8. наведено

параметри, які максимально впливають на довговічність інструмента з коефіцієнтом кореляції 0,816. Близькі рішення наведено в Додатку Г, табл.Г.6.

Таблиця 6.6 – Регресійна залежність зносу від 2 параметрів неоднорідності структури по 10 - 30 точках

№ 1-го параметра	№ 2-го параметра	Вільний член	Коефіцієнт при 1 параметрі	Коефіцієнт при 2 параметрі	Значимість 1-го параметра	Значимість 2-го параметра	Коефіцієнт кореляції
011	044	-96,029	13,450	18,997	08,41	05,79	0,778

Таблиця 6.7 – Регресійна залежність зносу від 3 параметрів неоднорідності структури по 10 - 30 точках

Параметр	№1	№2	№3
	011	052	054
Коефіцієнт при кожному параметрі	08,552	232,474	-235,470
Значимість кожного параметра	04,39	30,87	19,32
Вільний член = -42,018 Коефіцієнт кореляції = 0,807			

Таблиця 6.8 – Регресійна залежність зносу від 4 параметрів неоднорідності структури по 10 - 30 точках

Параметр	№1	№2	№3	№4
	011	032	052	054
Коефіцієнт при кожному параметрі	10,985	07,497	166,951	-178,826
Значимість кожного параметра	06,84	02,13	17,07	12,02
Вільний член = -72,063 Коефіцієнт кореляції = 0,816				

Подальше збільшення кількості аналізованих точок призвело до зниження коефіцієнта кореляції. Так, для двох параметрів спостерігається його зменшення з 0,778 до 0,619; для трьох - 0,680; для чотирьох - даний показник не перевищує 0,739, в той час як для 30 точок коефіцієнт кореляції



дорівнює 0,816 (див. табл.6.8). Таким чином, судячи по коефіцієнтах кореляції, в найбільшій мірі достовірні оцінки з виявлення ступеня довговічності зміцненого покриттям TiN інструмента досягаються, згідно з аналізом, по 10-30 пікселях. В результаті аналізу отриманих залежностей з урахуванням параметрів, які характеризують різний ступінь неоднорідності, встановлено, що максимальний внесок у довговічність інструмента вносить коефіцієнт анізотропії структури ( $K \rightarrow 1,0$ ).

Виявлений ступінь неоднорідності структури нанопокриття TiN на робочій поверхні зміцненого різального інструмента після 10 змін експлуатації при аналізі по 30 пікселях якісно показано на рис. 6.7.

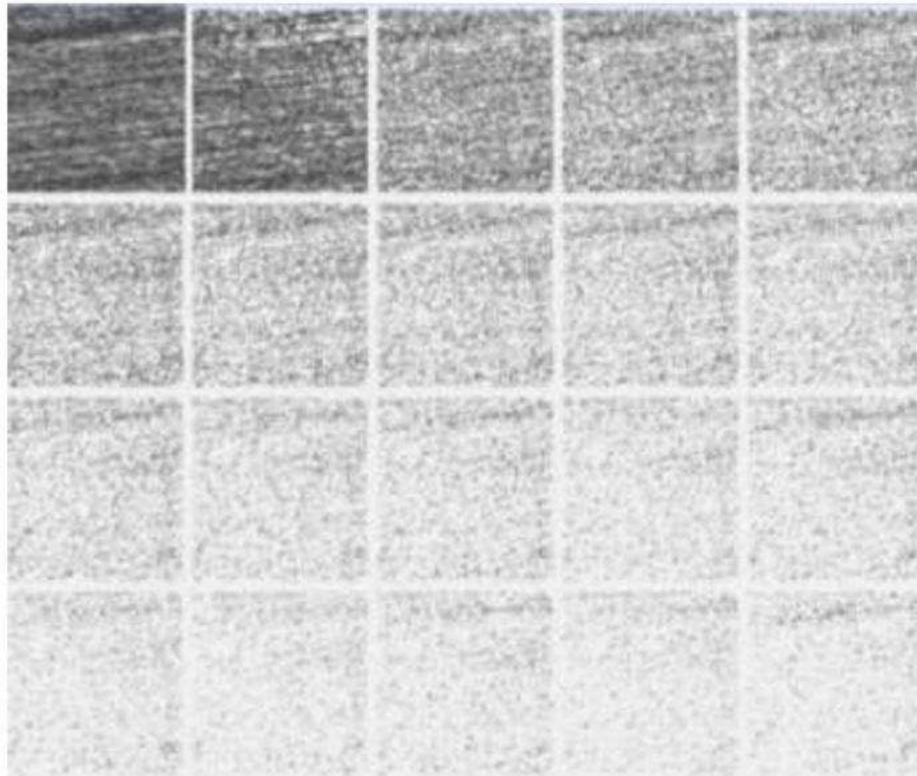


Рисунок 6.7 – Ступінь неоднорідності структури покриття TiN на робочій поверхні зміцненого інструмента після 10 змін експлуатації

Перше фото зліва – вихідне зображення, а потім - аналізований показник, розділений на 19 інтервалів від максимального (1/19) до мінімального (19/19) значення; кожен з них характеризує мінливість ступеня формованої неоднорідності. Тонкостінний інструмент, зміцнений покриттям TiN, який мав термін експлуатації 10 змін, відрізнявся максимальними

інтервалами неоднорідності від 1/19 до 12/19, що пов'язано з інтенсивною структуризацією поверхні тертя, чітким виявленням смуг стиснення і розрідження. В інтервалах 13/19 - 19/19 структуризація виражена незначно і відрізняється більш однорідним розподілом фаз (див.рис.6.7).

Аналіз ступеня неоднорідності інструмента після 210 змін експлуатації показав, що вона вища тільки в інтервалах 1/19 - 7/19, а в інших - проявляється в меншій мірі, що можна пояснити більш значним зносом зміцненої робочої поверхні (рис.6.8).

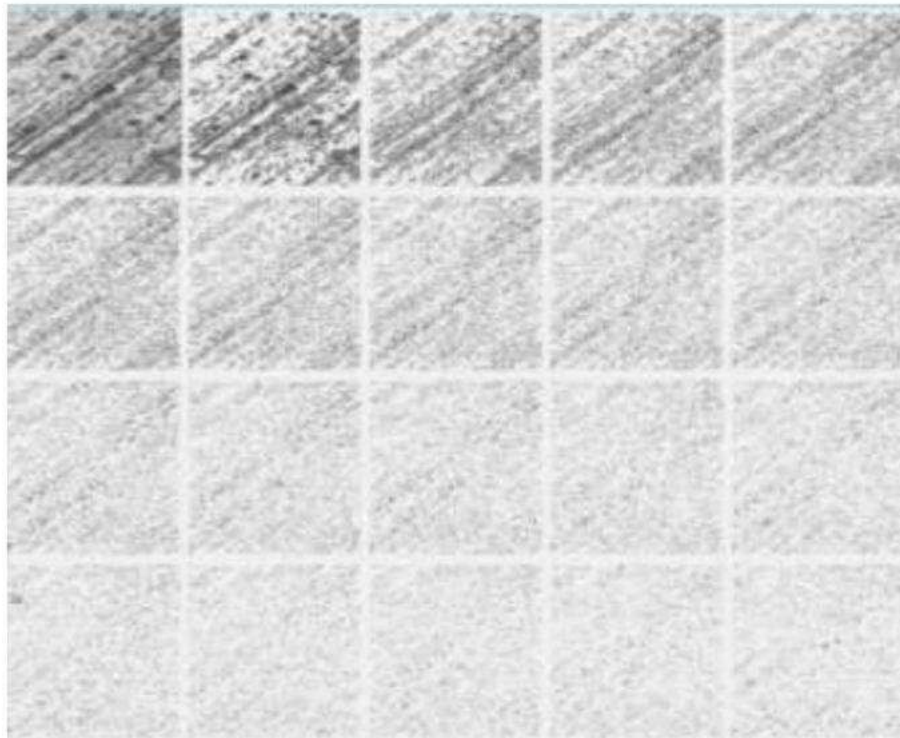


Рисунок 6.8 – Ступінь неоднорідності структури покриття TiN на робочій поверхні зміцненого інструмента після 210 змін експлуатації

Розроблений підхід для виявлення ступеню неоднорідності при зміцненні та експлуатації дозволяє надійно оцінювати даний показник в покриттях та пояснювати суттєві відхилення у фізико – механічних властивостях, показниках неруйнівного контролю в процесі усього терміну роботи інструмента.



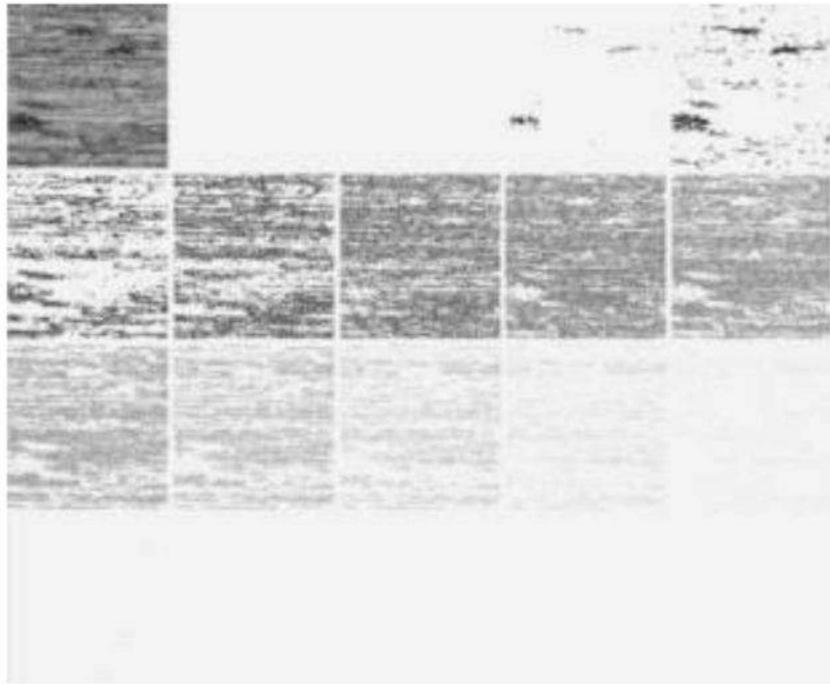
### 6.1.3. Теоретичні дослідження характеру зношення зміцнюючого покриття TiN в процесі експлуатації

Для теоретичного дослідження перебудови структури і характеру зношення покриттів в процесі експлуатації та тертя в умовах промислового виробництва використовували розроблену методику з визначенням суми умовних кольорів (див. Розділ 5).

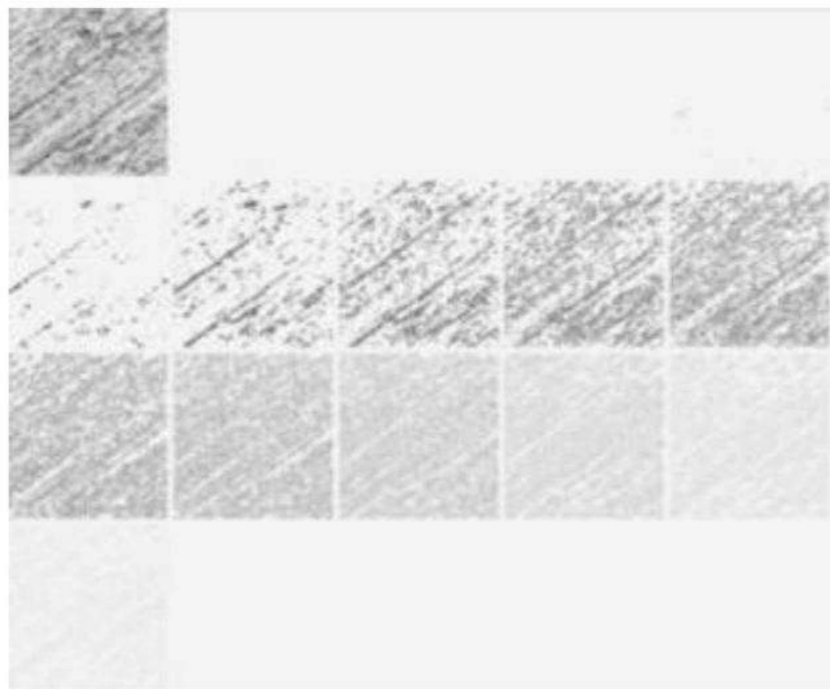
За допомогою розробленої програми для визначення характеру зношення покриттів в процесі експлуатації отримано рисунки середніх кольорів в комірках 3 на 3 пікселі. Розподіл усіх поєднань за сумою кольорів по 3 точки наведено на рис.6.9 на прикладі зношених поверхонь інструментів, зміцнених покриттям TiN, які відпрацювали різний термін служби, а саме 59 та 210 змін. На рис.6.9 чітко видно, що максимумами середніх значень кольорів зміщені відносно один одного. Так як середнє значення суми усіх кольорів дає більш узагальнене уявлення, то для більш детального аналізу за допомогою розробленої методики побудували гістограми сум кольорів. Отримані результати для ножів, які мали різний термін експлуатації, наведено на рис.6.10.

Порівняльний аналіз отриманих гістограм усіх поєднань за сумою кольорів для 3 точок в комірках 3 на 3 пікселі на зображеннях структури ножів після експлуатації показав, що перші істотні зміни відбуваються після 20 циклів роботи (рис. 6.10,б). Спостерігається перебудова структури покриття зі зменшенням кількості нестабільних фаз (які мають мінімальний колір) в бік збільшення їх суми. Такий характер розподілу зберігається протягом від 20 до 59 змін (рис. 6.10, б-д). Ймовірно, таке структуроутворення пов'язано з пристосуванням покриття, коли в ньому зменшилася локальна неоднорідність, що дозволило стабільно працювати зміцненому інструменту до 59 змін. Отримані гістограми сум кольорів підтверджують припущення про те, що причиною руйнування таких інструментів з покриттям було не зношення покриття, а якість вихідного металу ножів і зовнішні фактори. Суттєва зміна характеру розподілу сум

кольорів після 210 змін експлуатації (рис. 6.10, ж) свідчить про часткове зношення та руйнування зміцнюючого покриття, що призвело до виходу з роботи інструмента.



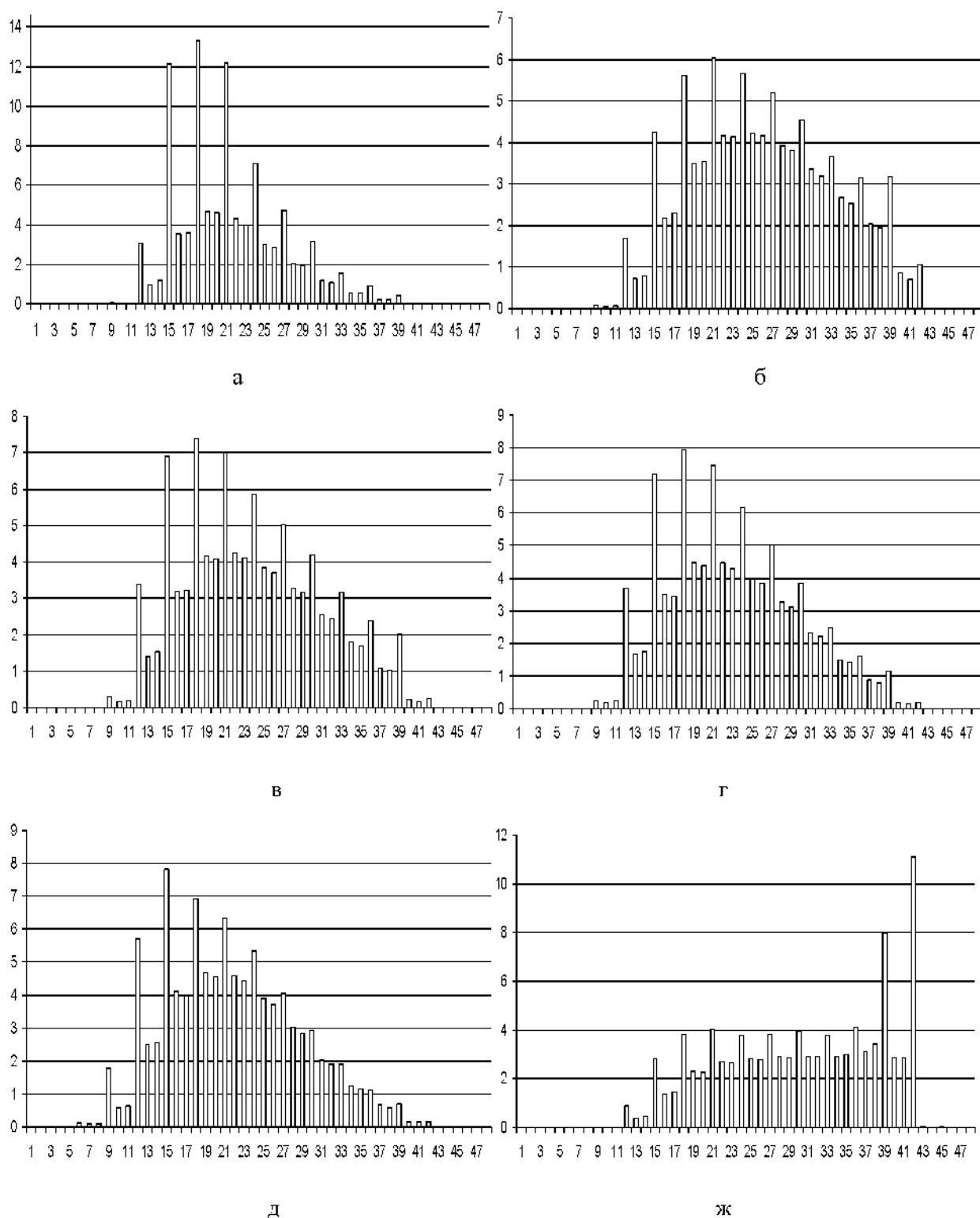
а



б

а – 59 змін; б – 210 змін

Рисунок 6.9 – Розподіл середніх кольорів в покритті TiN після експлуатації



а – 10; б – 20; в – 36; г – 41; д – 59; ж – 210 змін

Рисунок 6.10 – Гістограми суми кольорів в покритті TiN після експлуатації

Додатково, для того щоб підтвердити відмінність структури після 210 змін експлуатації, був здійснений порівняльний аналіз за сумою кольорів по 4 точки із 9 в комірках 3 на 3 пікселі на зображеннях структури ножів після

експлуатації. Встановлено схожість гістограм та характер розподілу відсотків суми кольорів, який не залежить і не змінюється від збільшення кількості аналізованих точок (пікселів) на зображеннях структури.

У Додатку Г, рис.Г.1-5 наведено по 60 гістограм, які відповідають кожному зображенню структури ножів після експлуатації та демонструють суму кольорів усіх 4 точок (рис.Г.1). На рис.Г.2 наведено гістограми пікселів, які мають один і той же колір в комітках 3 на 3; рис.Г.3 - точки мають два кольори; рис.Г.4 - мають три кольори; рис.Г.5 - для чотирьох кольорів. При виконанні даних досліджень для кожного зображення структури ножів після експлуатації розраховували максимальний відсоток та середнє значення по кожній гістограмі, виявляли відповідний їм номер елемента гістограми та оцінювали середньоквадратичне відхилення (Додаток Г, табл.Г.7).

Для виявлення закономірностей взаємозв'язку структуроутворення з мікротвердістю та експлуатаційною стійкістю проведено розрахунок регресійних залежностей. Для отримання найбільшого коефіцієнта кореляції виконували перебір одного та двох елементів гістограм. При розрахунках кореляції матриця нормальних рівнянь була розширена шляхом введення до неї повної квадратичної залежності. За допомогою регресійних моделей оцінювали залежність отриманих елементів гістограм із твердістю та зносостійкістю. Гістограма складалася з відсотків  $p(ij)$  ( $i$  - номер фотографії,  $j$  - номер елемента гістограми).

Кореляцію для кожного елемента гістограми по всіх зображеннях структури розраховували за формулою:

$$Y = a + a_1 \cdot p(ij) + a_2 \cdot p(ij)^2 + a_3 \cdot p(ij)^3 + a_4 \cdot p(ij)^4 \quad (6.1)$$

Для двох елементів гістограми розраховували за формулою:

$$Y = a + a_1 \cdot p(ij) + a_2 \cdot p(ik) + a_3 \cdot p(ij)^2 + a_4 \cdot p(ij) \cdot p(ik) + a_5 \cdot p(ik)^2 \quad (6.2)$$

де:  $Y$  – зносостійкість (твердість);

$a$  – вільний член;

$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$  – коефіцієнти;

$p(ij)$  – відсоток першого елемента гістограми;

$p(ik)$  – відсоток другого елемента гистограми.

Під елементом гистограми вважається відсоток, який відповідає його номеру.

Для визначення коефіцієнтів  $a$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  вирішували систему нормальних рівнянь. Знаходили коефіцієнт кореляції і залишкову дисперсію. Значимість елементів гистограми визначали як співвідношення середньої дисперсії до залишкової. Чим більше співвідношення, тим вище показник значимості.

За допомогою кореляційно – регресійного аналізу виявлено найбільш значимі складові структури, які впливають на стійкість зміцненого інструмента в процесі експлуатації. При оцінюванні взаємозв'язку для одного параметра максимальний коефіцієнт кореляції не перевищує 0,740 для елементів гистограм з 12 по 17 (табл.6.9.). Саме ці елементи гистограм зазнають найбільших змін в процесі експлуатації (див.рис. 6.10). Коефіцієнт кореляції для кожного елемента гистограми та їх значимість по всіх зображеннях структури наведено у Додатку Г (табл. Г.8-9).

Таблиця 6.9 – Кореляційна залежність зносостійкості покриття TiN від отриманих елементів гистограми сум кольорів

Залежність	№ 1-го параметра	№ 2-го параметра	Коефіцієнт кореляції
Від 1 параметра	12	-	0,740
	13	-	0,733
	14	-	0,736
	15	-	0,735
	17	-	0,715
Від 2-х параметрів	13	24	0,816
	14	24	0,814
	15	24	0,811
	16	33	0,815

Встановлено, що зносостійкість в більшій мірі залежить від поєднання двох отриманих елементів гістограм суми кольорів: тих, що зазнають найбільших змін (нестабільні фази), та в які вони перебудовуються. Коефіцієнт кореляції суттєво підвищується і становить 0,816 при поєднанні цих двох інтервалів елементів гістограм суми кольорів (в більшості випадків перебудова 12-17 в 24). Таким чином, мінімальна кількість таких складових у вихідному стані після зміцнення та незмінність даних параметрів (табл.6.9.), які відповідають елементам гістограм з найменшою сумою кольорів пікселів зображення структури (див. рис.6.10), забезпечать стабільність структури в процесі експлуатації.

Крім того, детально проаналізували вплив суми різної кількості кольорів на зносостійкість та їх значимість. Отримані дані наведено у Додатку Г, табл.Г.10. В результаті дослідження виявили, що слід враховувати не тільки загальну суму кольорів, а й окремо середнє значення відсотків по кожній гістограмі пікселів, які мають один і той же колір в комітках 3 на 3. Саме для цих параметрів отримали максимальний коефіцієнт кореляції, який досягає 0,94. Таким чином, запропонований метод дослідження підтвердив припущення про суттєвий вплив однорідності структури покриття (пікселі мають один і той же колір в комітках 3 на 3) на його зносостійкість.

## **6.2. Підвищення експлуатаційної стійкості різального інструмента для пакування цукерок**

Дослідження здійснювали на різальному інструменті, виготовленому з високовуглецевої легованої сталі X12. Вихідні параметри нового інструмента становлять 6x25x195мм. В процесі експлуатації виникає потреба в постійному загострюванні різальних кромки. Необхідність в проведенні даної операції виникає з періодичністю кожні 100 годин його роботи. Це призводить до поступового зменшення ширини інструмента з 25 до 15 мм протягом трьох років та виходу його з експлуатації (при умові стабільності структурних складових металу та відсутності руйнування). Для запобігання передчасному руйнуванню різального інструмента наносили зміцнююче багат шарове

покриття різних сполук  $ZrO_2 / ZrN$ . Його осаджали на поверхню інструмента до початку розвитку деградаційних процесів, які оцінювали методом неруйнівного контролю за показниками коерцитивної сили та в різних його зонах.

### **6.2.1. Застосування наноструктурних покриттів для зміцнення та підвищення довговічності пакувального інструмента зі сталі X12**

Базуючись на успішному досвіді зміцнення тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г, розроблені параметри технології використали для підвищення довговічності пакувального ножа. Для подовження терміну експлуатації інструмента зі сталі X12 на два його протилежні боки циклічно наносили наноструктурні покриття сполуками  $TiN$  та  $CrN$ , що дало змогу отримати захисний шар товщиною до 3,3 мкм [70].

Проведені випробування на підприємстві ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» показали, що зміцнення ножів покриттями  $CrN$  і  $TiN$  забезпечує при експлуатації підвищення стійкості в 2 і 3 рази відповідно (Акт промислової апробації наведено у Додатку Д). Але досягнута стійкість недостатня. З аналізу літературних джерел та проведених експериментів встановлено, що для інструментальних сталей раціональним є використання покриття з нітриду цирконію, яке перевершує за твердістю і зносостійкістю шари з нітриду титану. Тому подальші дослідження здійснювали з використанням покриття сполуками з цирконію.

Проведені випробування на підприємстві ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» показали, що зміцнення ножів покриттям  $ZrN$  за запропонованою технологією (з застосуванням ВЧ розряду) при нанесенні з обох сторін забезпечує в процесі експлуатації підвищення стійкості в 4 рази. Цей період експлуатації визначається тим, що у різальних кромках відбуваються деградаційні процеси зі сторін без покриття. Тому необхідним є зміцнення з усіх чотирьох сторін інструмента. Це дозволило продовжити міжремонтний період та термін експлуатації в 14 разів (Акт промислової апробації наведено у Додатку Ж). Підвищення експлуатаційної стійкості



досягається за рахунок суттєвого збільшення рівня механічних властивостей поверхневого шару (див. Розділ 4) та стабільності структури.

### 6.2.2. Оцінка триботехнічних властивостей зміцнюючих покриттів

Для встановлення впливу високого рівня фізико-механічних властивостей зміцненого робочого шару на зносостійкість пакувального інструмента проводили порівняльні стендові випробування вихідного стану та зміцнених трьома наноструктурними покриттями, отриманими на обладнанні типу "Булат-6" методом PVD з використанням різних умов осадження [292,294].

Аналізували наступні варіанти покриттів товщиною 4,5 мкм: ZrN; ZrO<sub>2</sub>;TiN. Оцінку ступеня і характеру зношування, зміцненого покриттями інструмента, проводили на спеціалізованій машині тертя типу СМТ-1 за схемою «диск - колодка» (Розділ 2). Проведеними дослідженнями встановлено суттєвий вплив швидкості тертя і навантаження на ступінь зношування. Так, для покриття ZrO<sub>2</sub> при підвищенні навантаження в 5 разів та частоти обертання роликів в 10 разів величина зношування збільшується в 44,5 раз. Тому на підставі досвіду проведених багаторазових експериментів і літературних джерел [374,375] були обрані оптимальні параметри стендових випробувань. Результати визначення коефіцієнта тертя для різних зміцнюючих наноструктурних покриттів наведено в табл.6.10.

Таблиця 6.10 – Результати визначення коефіцієнта зношення

№	Покриття	Зношення, раз	
		покриття	ролик
1	ZrN	-1,0	-0,5
2	ZrO <sub>2</sub>	-1,0	-1,5
3	TiN	-1,0	-1,0
4	Вихідний зразок X12	-1,25	-0,5

В результаті аналізу отриманих даних встановлено, що всі досліджувані зміцнюючі покриття мають однаковий коефіцієнт зношення.

Вихідний зразок має найбільше значення коефіцієнта. Результати оцінки свідчать про більш високу інтенсивність зношування контртіла зі зразком, що зміцнений покриттям  $ZrO_2$ .

Мікротвердість зразків зі зміцнюючими покриттями оцінювали до та після випробувань на мікротвердомірі ПМТ - 3 за методом Віккерса при навантаженні індентора 50г (табл.6.11).

Таблиця 6.11 – Середня мікротвердість поверхонь тертя зразків

Покриття	Мікротвердість, $\cdot 10^2$ кгс/мм <sup>2</sup>													
	до випробувань							після випробувань						
ZrN	16,2	23,4	19,3	16,2	17,7	21,2	17,7	17,7	14,9	16,2	16,2	17,7	16,2	16,2
ZrO <sub>2</sub>	8,1	9,7	12,8	11,1	10,4	11,1	10,4	8,1	9,1	8,1	8,1	8,6	8,6	8,1
TiN	12,8	6,5	6,5	7,6	7,2	6,8	7,2	3,7	3,5	2,5	3,5	3,9	3,5	3,3
Вихідний зразок X12	6,1	6,5	5,8	6,1	6,5	6,1	5,8	4,8	4,8	5,8	6,1	5,8	5,6	5,6

Після випробувань мінімальне падіння мікротвердості спостерігається у покритті ZrN і становить 12,6%. При цьому, в початковому стані до випробувань у даного зразка максимальний розкид значень мікротвердості досягав 24,37%, який суттєво зменшився в процесі тертя і не перевищував 9,38%.

Найбільше зниження мікротвердості після випробувань на 56,41% виявлено у покритті TiN (рис.6.11). Мінімальний розкид в значеннях мікротвердості 8,52% після зношення спостерігається у покритті  $ZrO_2$ . Отримані дані підтверджують, що більш стабільні властивості в експлуатації відповідають покриттям  $ZrO_2$  і ZrN.

В результаті проведених випробувань виявлено, що максимальне значення коефіцієнтів тертя досягають 0,31 і 0,27, що відповідає покриттю TiN та вихідному зразку зі сталі X12 (табл.6.12). Мінімальне значення становить 0,13 у зразків з покриттям ZrN і  $ZrO_2$ .

Зменшення в 2 рази коефіцієнта тертя у зразків з цирконієвим покриттям забезпечується завдяки їх більш високій мікротвердості і характеризує це покриття як найбільш зносостійке. Однак,  $ZrO_2$  демонструє найбільший розкид показників по моменту тертя (рис.6.12). Найменше значення розміру доріжки тертя притаманне для покриття  $ZrN$ . Аналіз отриманих даних виявив, що найкращим за зносостійкістю є покриття  $ZrN$ .

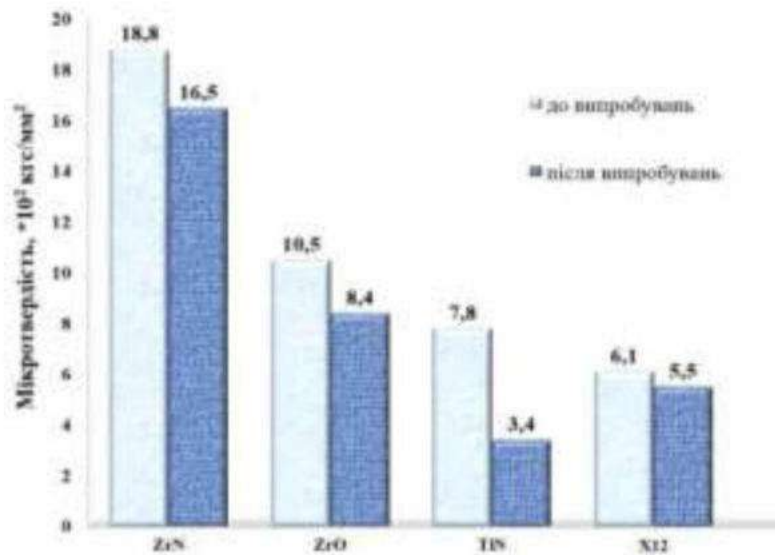
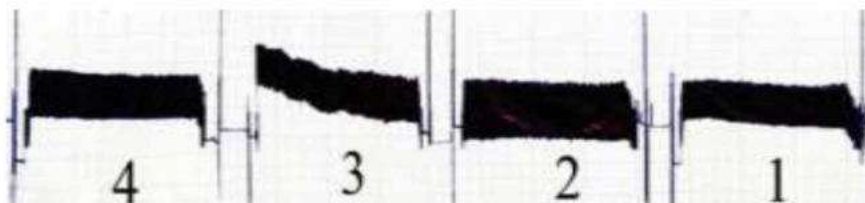


Рисунок 6.11 – Середні значення мікротвердості покриттів до і після випробувань на зношування

Таблиця 6.12 – Трибологічні характеристики зразків

№	Покриття	Ширина доріжки тертя, мм	Момент тертя, Н·м	Коефіцієнт тертя
1	ZrN	0,37	1,5	0,13
2	ZrO <sub>2</sub>	0,45	1,5	0,13
3	TiN	0,52	3,5	0,31
4	Вихідний зразок X12	0,42	3	0,27



1 – ZrN; 2 – ZrO<sub>2</sub>; 3 – TiN; 4 – X12

Рисунок 6.12 – Діаграма моменту тертя зразків

Для вивчення структурних змін найбільш твердої сполуки покриття, що відбуваються на поверхні тертя, за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOL JSM-6390LV проаналізували поверхню тертя зразка, який показав найкращі результати. Встановили, що після стендових випробувань при оцінці триботехнічних властивостей покриття ZrN зносилося частково, про це свідчить наявність високої концентрації компонентів в зоні тертя (рис.6.13, табл.6.13). На зміцненій поверхні виявлено наявність кисню (може утворювати  $ZrO_2$  або бути присутнім у вигляді шару Zr-ON), який формує захисний шар (вторинні захисні структури). При цьому частка кисню досягає 8,04-9,71%. У покритті виявлено і незначну частку заліза (1,17-1,7%), що може бути пов'язано як з деяким зменшенням товщини покриття, так і з дифузією з металу інструмента.

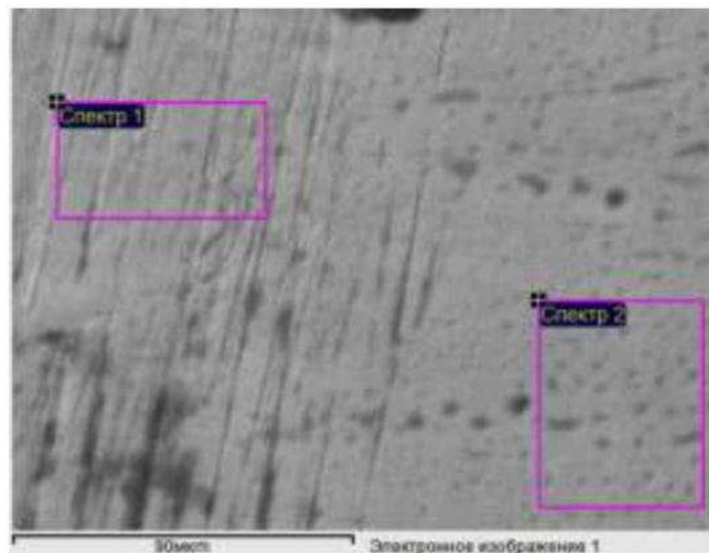


Рисунок 6.13 – Структура зміцнюючого покриття ZrN після випробувань на зношування

Таблиця 6.13 – Вміст елементів в покритті ZrN після випробувань (рис.6.13)

Спектр	N	O	Cr	Fe	Zr	Підсумок
Спектр 1	12.69	8.04	0.20	1.17	77.89	100.00
Спектр 2	14.02	9.71	0.33	1.70	74.25	100.00

Отримані дані свідчать про незначне зниження концентрації цирконію через зменшення товщини нанесеного шару і мінімального зношення

покриття ZrN. Тому воно може бути рекомендовано для зміцнення поверхонь деталей з високовуглецевих та легованих сталей для забезпечення необхідної стабільної працездатності в умовах тертя та зношування.

### 6.2.3. Математичне моделювання перебудови структури захисного покриття в умовах тертя та зношування

При стендових випробуваннях на зношування аналізували мінливість структури крапель (найбільш великих і менших). Аналізували такі краплі також з використанням комплексного підходу та раніше описаних теоретичних методів досліджень.

Випробуваннями в початковий період тертя відзначається вищерблення границь зерен крапельної фази, які по мірі зносу заповнюються продуктами осередку тертя (Na, K, Al, Cl, Ca), а також дифундуючим компонентом - киснем з підшару ZrO<sub>2</sub> і основи (Fe, Cr, C). В результаті чого, в порах по границях крапельних фаз також виявляється підвищена частка кисню 17,43 - 24,16% (табл. 6.14, рис. 6.14). Наявність цього компонента в порах і відносно низька концентрація азоту (не перевищує 8,97%) дають підставу припустити, що в процесі зношування, завдяки підвищеній концентрації, кисень, який «зберігається» в краплі, сприяє підвищенню зносостійкості не тільки зміцнюючої деталі, але і сполученої. Тому наявність певної частки крапельної фази може бути корисною для підвищення стабільної стійкості і довговічності багат шарових покриттів з киснем [371,372].

Таблиця 6.14 – Розподіл компонентів на поверхні тертя багат шарового покриття (див.рис.6.14,а)

Спектр	C	N	O	Na	Al	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Zr	Підсумок
1	9.50	7.79	17.43							0.38	64.90	100.00
2	30.53		24.16	0.30	0.10	0.19	0.17	0.19	0.47	10.67	33.23	100.00
3	25.02	8.97	21.64					0.31		0.40	43.66	100.00

У більш дрібній крапельній фазі частка кисню також досить висока і досягає 21,64%, а дифузія компонентів з підкладки помітно менша (частка



заліза не перевищує 0,40%, а хром - відсутній), що може бути пов'язано зі значною відстанню розташування такої пори від границі шару з основним металом.

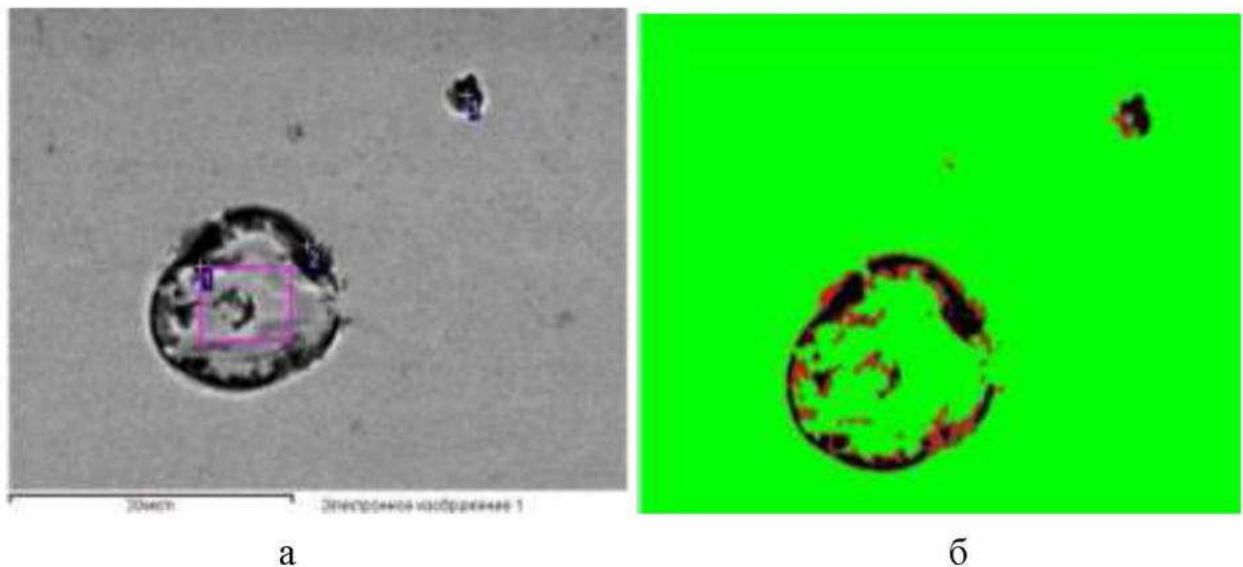


Рисунок 6.14 – Мікроструктура поверхні тертя шару ZrN багат шарового покриття ZrN / ZrO<sub>2</sub> (а), яка описана оптико-математичним методом в кольорах (б)

Після випробування на тертя та зношування теоретично досліджено структуроутворення в багат шаровому покритті ZrO<sub>2</sub>/ZrN та оцінені виникаючі зміни. При оцінюванні доріжки тертя за допомогою скануючої електронної мікроскопії та шляхом математичної обробки отриманих зображень (в комірках 3x3 пікселя) була підтверджена ефективність такого багат шарового покриття ZrN / ZrO<sub>2</sub>. Встановлено, що вторинна захисна структура (плівка, сформована при терті) складається з поєднань компонентів - цирконію, кисню та азоту. Якісно показано, що у великій краплі в процесі тертя формуються зони (рис.6.14,б) із взаємодією трьох (чорний колір) та двох (зелений) компонентів, а також локальні ділянки, які складаються з одного елемента (червоний). Отримана інформація також підтверджує припущення про позитивний вплив незначної частки крапельних фаз, як місць «зберігання» кисню для його поступового використання в процесі тертя.

В результаті проведених досліджень показано, що наявність певної частки крапельної фази, особливо розміром 8-10 мкм, при нанесенні багат шарового покриття типу ZrN / ZrO<sub>2</sub>, яке призначене для використання при експлуатації деталей в сполученнях за умови тертя та інтенсивного зношування, є ефективною для підвищення експлуатаційної стійкості завдяки формуванню вторинних захисних структур.

За допомогою розробленої методики МДБ (див. Розділ 5) досліджували зміни локальної неоднорідності наноструктурного багат шарового покриття ZrO<sub>2</sub>/ZrN, які виникають на зміцненій поверхні в процесі тертя. Оцінку здійснювали за співвідношенням кольорів для трьох та п'яти послідовних точок (пікселів) з виявленням пікових значень в горизонтальному та вертикальному напрямках (табл. 6.15.).

Таблиця 6.15 – Результати розрахунку гістограм МДБ для багат шарового покриття після випробувань на тертя

Співвідношення кольорів (номер випадку К)									№ фото	Схема співвідношення кольорів
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
0.459	48.403	0.442	8.50	6.572	6.56	8.511	9.305	11.242	1	по горизонталі
0.60	46.824	0.672	9.578	7.372	7.369	9.586	7.891	10.103		(рис.6.15)
1.929	33.558	1.923	11.083	10.924	10.934	11.094	9.196	9.355	2	по горизонталі
2.41	28.534	2.45	11.138	10.983	10.993	11.126	11.107	11.256		по вертикалі
3.861	47.31	3.854	9.922	9.559	9.571	9.943	2.808	3.167	3	по горизонталі
3.633	49.281	3.759	9.561	9.096	9.222	9.435	2.834	3.174		по вертикалі

В процесі експлуатації під впливом зовнішніх факторів спостерігається перебудова структури покриття. Вона стає менш неоднорідною в порівнянні з вихідним станом та змінюється з 6,65 до 46,82% (див. табл.5.11, номер випадку К = 2). В зоні тертя вона досягає 49,3%, а кількість пікових значень не перевищує 3,17%. На рис.6.15 проілюстровано отриману структурну неоднорідність, яка формується на поверхні тертя. В лівому верхньому куті наведено вихідне зображення структури, далі зліва направо, а потім зверху



вниз - колір середньої точки з трьох, в якій виконуються умови співвідношення кольорів (згідно з даними табл.6.15).

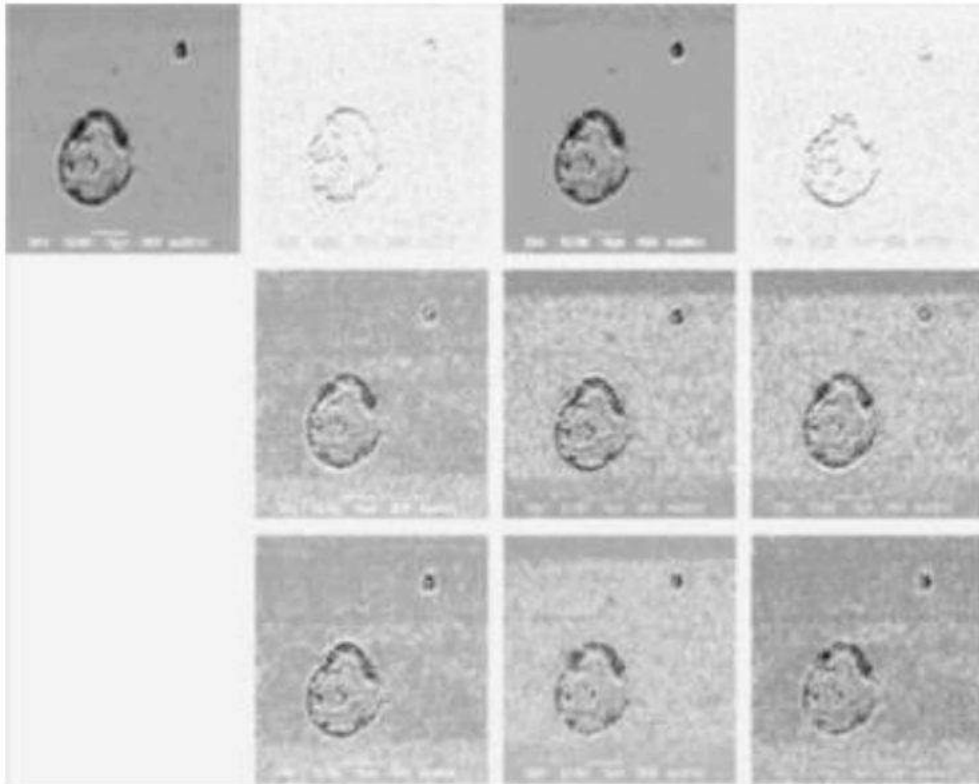


Рисунок 6.15 – Схематичне зображення співвідношення кольорів у вертикальному вимірі після експлуатації (краплі на поверхні тертя)

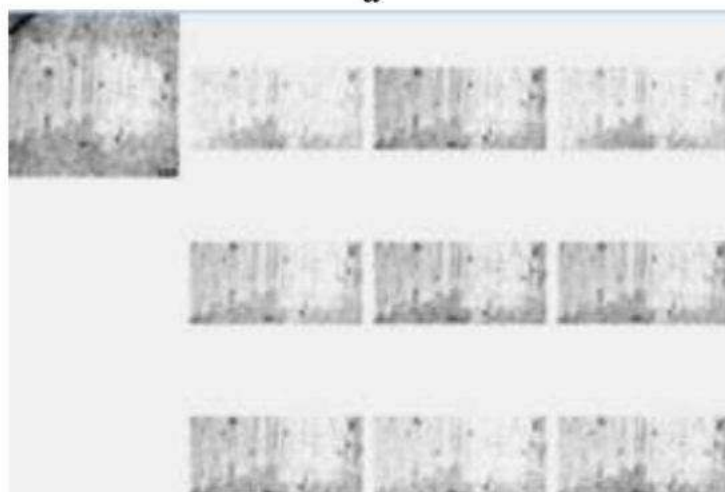
Схематичне зображення співвідношення кольорів у вертикальному вимірі на робочій поверхні інструмента після експлуатації для зображення 2 та 3 (табл. 6.15) та для усіх фото в горизонтальному вимірі наведено в Додатку 3, рис.3.1 - 2.

Після випробувань багат шарового наноструктурного покриття  $ZrO_2/ZrN$  на зношення додатково проаналізували зміну відсотків пікових значень та структурної неоднорідності на доріжці тертя за співвідношенням кольорів для трьох послідовних точок. Навколо доріжки тертя (рис.6.16) в нанопокритті спостерігається зменшення відсотків піків. Структура стає суттєво більш однорідною (в 1,7 рази), про що свідчать дані табл.6.16 (при  $k = 2$ ).

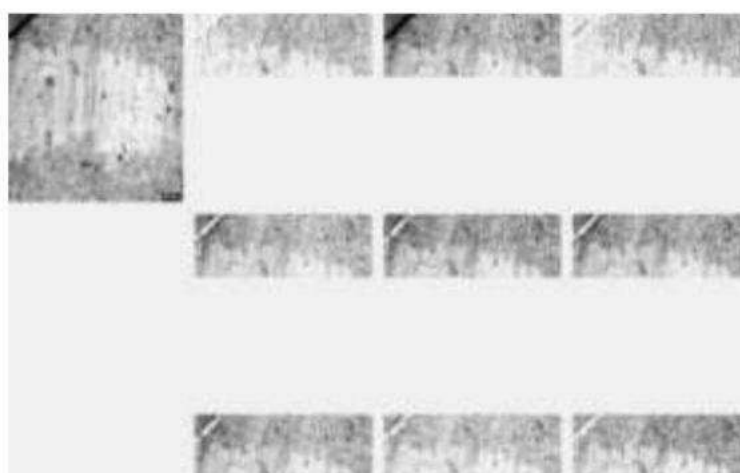
Аналогічні результати отримали при дослідженні п'яти послідовних точок (Додаток 3, табл.3.1), де відмінності в даних не більше 2% у порівнянні з 3 точками аналізу.



а



б



в

Рисунок 6.16 – Схематичне зображення співвідношення кольорів в зоні тертя

Таким чином, запропонований підхід дозволив провести кількісний і якісний аналіз структурних змін у багат шаровому наноструктурному покритті  $ZrO_2/ZrN$  після випробувань на тертя та виявити локальні ділянки з максимальною та мінімальною неоднорідністю, які суттєво змінюються в процесі зношування.

Таблиця 6.16 – Результати розрахунку гістограм МДБ для покриття  $ZrO_2/ZrN$  (доріжка тертя)

Співвідношення кольорів (номер випадку К)									Частина фото
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
6.408	32.627	6.464	11.714	11.048	11.133	11.659	4.173	4.768	для перших m/6 рядків (рис.6.16,а)
2.337	55.467	2.339	8.977	8.73	8.72	9.02	2.069	2.336	від m/6 до 2/3m рядків (рис.6.16,б)
4.882	42.37	4.828	10.45	10.063	10.073	10.475	3.237	3.616	від 2/3m до m рядків (рис.6.16,в)

Додатково проаналізували структуру поверхні покриття після трибологічних випробувань та оцінили зміни, які відбуваються, за сумою кольорів на отриманих зображеннях (рис. 6.17).

За допомогою розробленого комплексного підходу до визначення локальної неоднорідності наноструктурного багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$  встановлено, що гістограми поверхні тертя суттєво відрізняються від співвідношення умовних кольорів у вихідному стані зміцненого покриттям різального інструмента (див.рис. 5.13). Теоретичні дослідження показали, що зміни, які виникають у структуроутворенні при зношуванні багат шарової композиції  $ZrO_2/ZrN$ , подібні до процесів, виявленим в покриттях  $TiN$  у реальних умовах виробництва та в процесі експлуатації. Таким чином, запропонований підхід до досліджень структуроутворення може дозволити контролювати та корегувати параметри нанесення зміцнюючих покриттів зі зменшенням кількості нестабільних фаз для стабілізації їх при експлуатації.

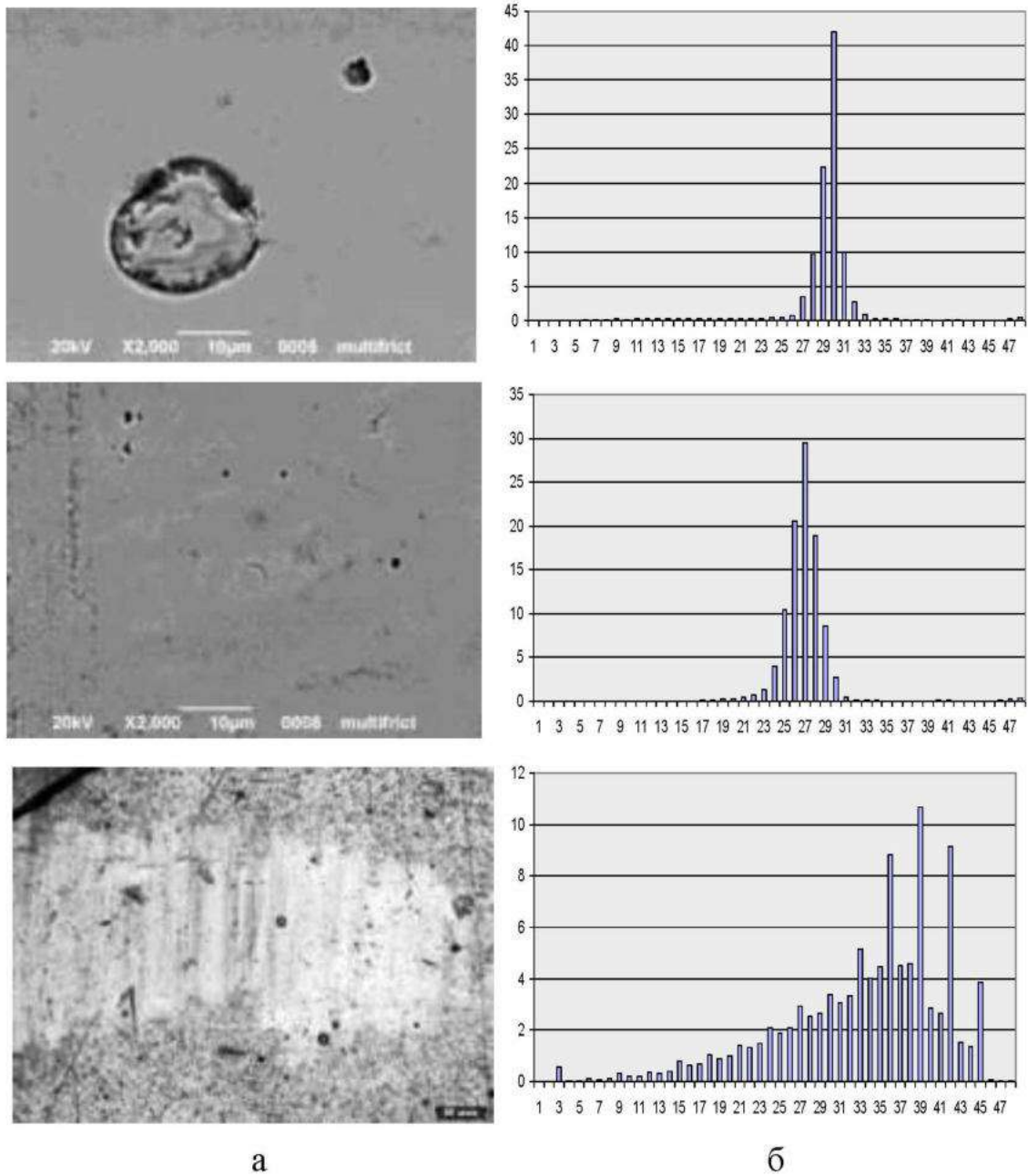


Рисунок 6.17 – Зображення поверхні покриття  $ZrO_2/ZrN$  після випробування на тертя (а) з відповідними гістограмами (б)

### 6.3. Розробка ефективних параметрів технологічного процесу відновлення поверхні пакувального інструмента

Для пошуку перспективної технології відновлення пакувальних ножів, які дорого коштують, виконали комплексні дослідження розробки їх зміцнення при відновленні суттєво зношеного шару.

В процесі експлуатації пакувальні ножі зношуються, зменшується їх загостреність, порушується цілісність за рахунок виникнення напруг та наступного руйнування у зоні болтового кріплення. Для підвищення експлуатаційної стійкості такого інструмента досліджували можливість його відновлення при зношуванні поверхневого шару більше 5 мм та продовження терміну служби. Для цього використовували різні технологічні процеси наплавленням та поверхневим зміцненням.

Для того, щоб оцінити найбільшу ефективність технологічного процесу відновлення поверхні інструмента з високовуглецевої (2,2% C) легованої хромом (12 % Cr) сталі X12, проводили наплавлення зношеного шару електродуговим методом з використанням електродів, що мали різний вміст цих компонентів [376]. При цьому враховували, що інструмент, який відновлювали, відноситься до високовуглецевої легованої сталі, а такий метал має більш низьку температуру плавлення.

Порівняльно аналізували якість поверхневого шару деталей, відновлених наплавленням за наступними варіантами:

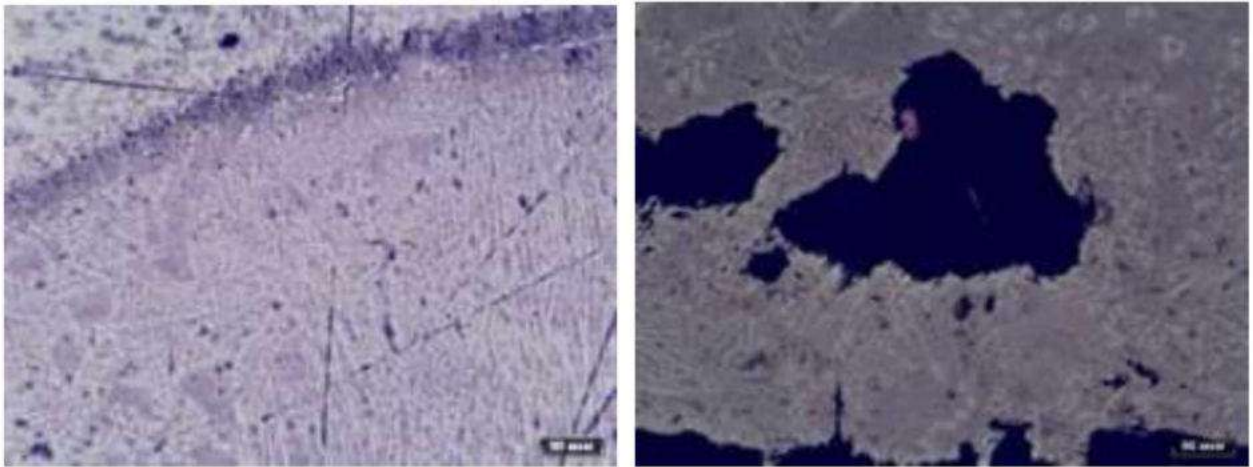
- без введенням модифікуючої домішки електродами: 1) Т-590 (d = 4 мм), 2) ЦЛ-11 (d = 3 мм), 3) АНО-21 (d = 3 мм);
- з обмазкою цих електродів модифікуючою домішкою.

В якості модифікатора використовували немагнітну складову детонаційної шихти, що відрізняється більш дрібними включеннями алмазної фракції, отриманої від утилізації боєприпасів. Вона містить %: 0,005Na, 0,21Mg, 0,7Al, 0,25Si, 0,002S, 0,02P, 0,36Ba, 0,045Ca, 0,46C, 0,45Cl, 0,013K, 0,06Fe, 2, 59O<sub>2</sub>, 0,07Ti, 0,26Cu, 0,15Zn, 0,29Pb, а також оксиди, нано- та дисперсні алмази. При цьому оптимальне співвідношення домішки щодо долі електрода становило 5-7%. Це обмеження обумовлено тим, що в шихті присутні оксиди, збільшення концентрації яких буде призводити до появи при наплавленні порожнин та газових бульбашок (рис. 6.18, б).

Важливим етапом при розробці нової технології відновлення деталей були попередні дослідження основних закономірностей впливу параметрів



запропонованого методу на працездатність виробів. Основну увагу приділяли зоні проплавлення деталі і перехідній від основного металу, тому що вони є важливими параметрами якості відновлювальної робочої поверхні.



а

б

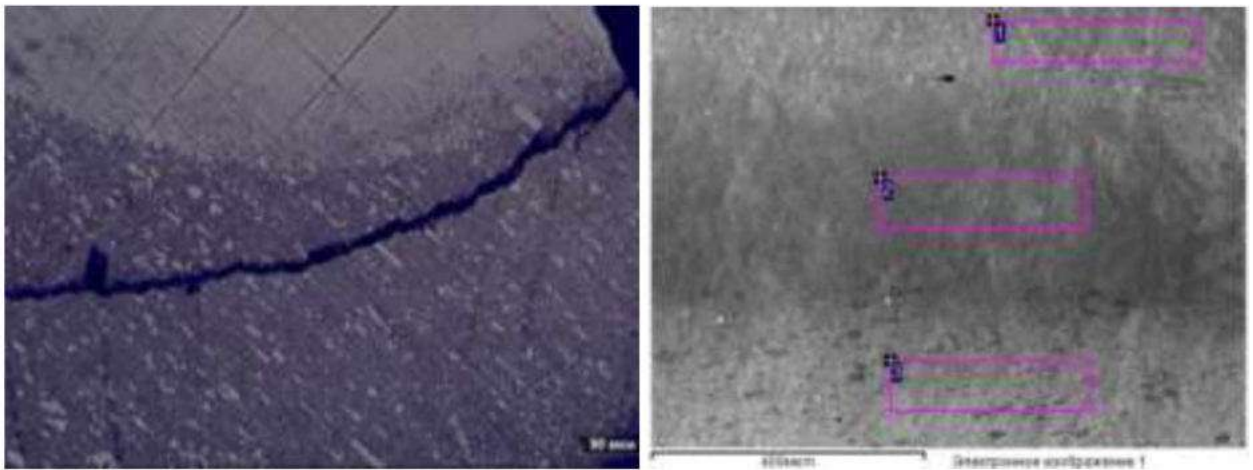
а – 5-7% домішки; б – більше 10%

Рисунок 6.18 – Структура відновленого шару наплавленням електродом Т-590 з модифікуванням

Проведеними дослідженнями встановлено, що при наплавленні електродом ЦЛ-11 без модифікуючої домішки формуються тріщини (рис. 6.19,а), чого не відбувається при введенні детонаційної шихти. Наявність домішки знижує температуру рідкої ванни і зменшує швидкість охолодження металу покриття, перешкоджає схильності до крихкості перехідної зони і утворенню тріщин, які формуються при наплавленні.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що хімічний склад перехідного шару відрізняється від основного і наплавленого металу концентрацією компонентів, зокрема, вуглецем, кремнієм та хромом (рис. 6.19,б, табл. 6.17).

Методом оптичної мікроскопії виявлено, що введення модифікуючої домішки в 2-3 рази зменшує глибину проплавлення деталі і перетин перехідного шару, тим самим знижуючи частку компонентів основного металу в цій зоні.



а

б

а – електрод ЦЛ-11; б – Т590

Рисунок 6.19 – Структура відновленої деталі при наплавленні без додаткового модифікування

Таблиця 6.17 – Вміст компонентів при відновленні електродом Т-590 без модифікуючої домішки

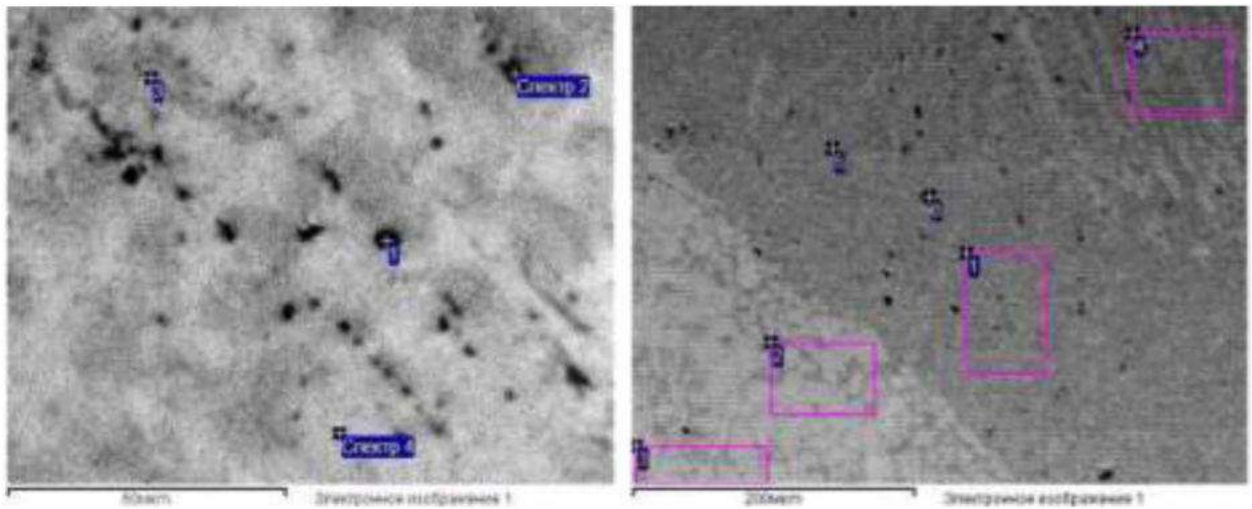
Спектр	C	O	Si	Cr	Fe	Ni	Підсумок
1	7.34	1.34	1.35	19.69	69.64	0.63	100.00
2	6.50	1.61	0.31	11.63	79.63	0.32	100.00
3	6.20	1.50	0.46	10.33	81.51	-	100.00

Модифікуюча домішка розподіляється не тільки в наплавленому, але і виявлена у перехідному шарі (рис. 6.18, а) та сприяє більшій міцності зчеплення. При цьому виявлено окремо розподілені дисперсні включення на границі сплавлення (рис. 6.20), але вони не створюють які-небудь дефекти.

Хімічний склад включень, розташованих в перехідному шарі, оцінювали на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-6390LV при прискорюючій напрузі 15kV (табл. 6.18 та табл. 6.19 (спектр 5 і 6)). Локально виявлено включення, які містять C, N, Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe (табл. 6.19).



Аналізом (рис.6.20), встановлено, що виявлені включення, в основному, відносяться до карбідів хрому (містять 12,65-19,45% Cr та мають підвищену концентрацію вуглецю).



а

б

а – збільшення 1000 разів; б – 300 разів

Рисунок 6.20 – Включення в перехідному шарі при наплавленні електродом Т-590 та їх аналіз

Крім того, аналіз матриці сплаву, наведений на рис. 6.20 та табл. 6.18, табл. 6.19, показав, що перехідний шар включає компоненти модифікуючої детонаційної немагнітної шихти і значну частку алмазної фази. Про це свідчить підвищена концентрація таких компонентів як вуглець (до 20.41-26.84% C), кисень (8,95%), сірка (0,5%), хлор (0,91%), кальцій (0,13%), мідь (0,94%) та ін.

Таблиця 6.18 – Розподіл компонентів в перехідному шарі (рис. 6.20,а)

Спектр	C	O	Si	S	Cl	Ca	V	Cr	Fe	Cu
1	13.07	8.95	0.36	0.50	0.91	0.13		13.41	61.72	0.94
2	9.49	1.31	0.36			0.09		12.65	76.09	
3	9.53	1.38	0.20	0.09			0.23	19.45	69.11	
4	7.25		0.31	0.11				6.80	85.53	

Можливо припустити, що через невелику товщину наплавленого шару в експерименті леткі компоненти не встигли видалитися і разом з плівковими

покриттями на алмазній фракції локально осіли в цій зоні. Ймовірно, цьому сприяє і зниження температури рідкої ванни при введенні модифікуючої домішки.

Таблиця 6.19 – Локальний розподіл включень в перехідному шарі (рис.6.20,б)

Спектр	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ti	V	Ni
1	11.48					0.08	0.87		0.09				17.38	69.69	0.04	0.07	0.29
2	10.58		0.75			0.11	0.36		0.06				10.79	77.11			0.24
3	11.07		0.80			0.09	0.25		0.04				12.38	75.36			
4	10.42		1.12			0.03	0.91		0.04				17.51	69.69		0.08	0.20
5	20.41	7.85	-	1.05	0.16	0.32	-	0.11	0.42	0.26	0.33	0.26	14.41	54.43			
6	26.84	2.30	5.11	0.12	-	0.04	0.81	-	0.25	0.12	0.03	1.12	12.44	50.83			

У наплавленому шарі (рис. 6.21) рівномірно розподілені такі компоненти модифікуючої шихти, як Al, Si, Ni, Pb (табл. 6.20). Хімічний склад шихти наведено в розділі 2.

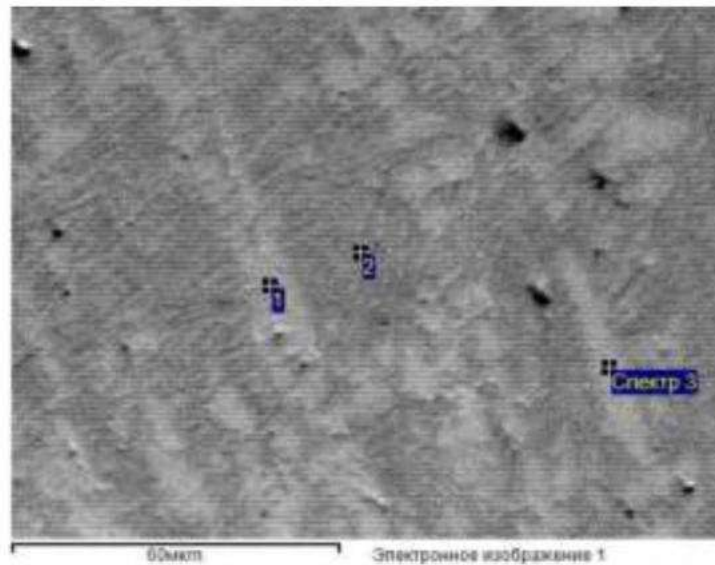


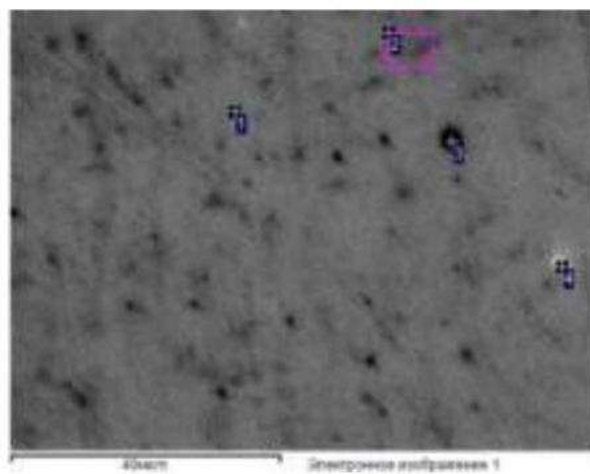
Рисунок 6.21 – Структура відновленого шару при наплавленні електродом Т-590 з обмазкою модифікуючою шихтою

Крім того, за допомогою локального мікрорентгеноспектрального аналізу в різних зонах (рис.6.22) наплавленого шару були виявлені мікровключення, що містять такі компоненти шихти: Ti до 4,37%, Si до

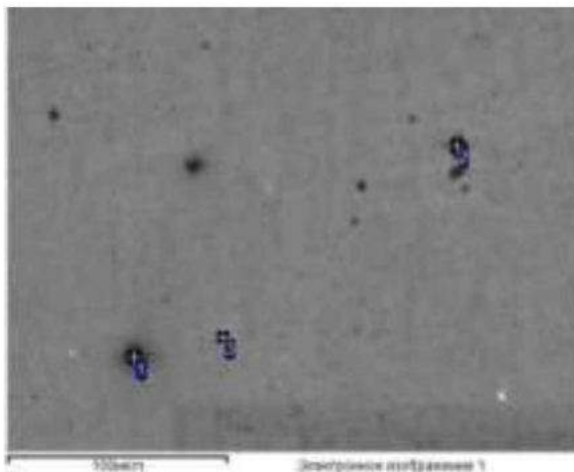
10,0%, Al до 3,1%, Ni до 0,54%, Ca до 7,19%, Ta – 1,17%, O - 37.84%, V – 0,34% (табл.6.21-6.23).

Таблиця 6.20 – Розподіл компонентів модифікуючої шихти в наплавленому шарі (рис. 6.16)

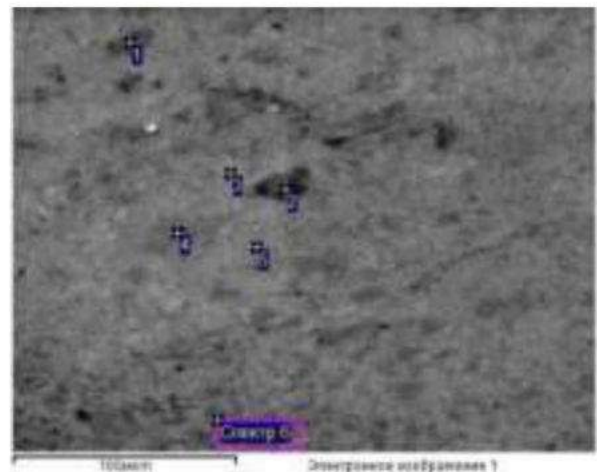
Спектр	C	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Pb
1	11.10	0.10	0.78	18.21	69.51	0.17	0.13
2	11.22	0.11	0.85	18.29	69.53		
3	10.04	0.09	1.10	10.70	78.07		



а



б



в

Рисунок 6.22 – Структура відновленого шару при наплавленні з обмазкою електрода модифікуючою шихтою

Порівняльні дослідження стабільності властивостей відновленого шару без введення модифікуючої домішки електродами АНО-21, ЦІ-11, Т-590 та з

її використанням показали наступне (табл. 6.24-6.29). Наплавлений шар електродом ЦЛ-11 має найменшу мікротвердість з усіх розглянутих варіантів відновлення. Вона не перевищує 396,5 кгс/мм<sup>2</sup>, що в 1,7 раз нижче ніж у основного металу виробу (табл. 6.24). Введення модифікуючої шихти істотно не змінює рівень мікротвердості поверхневого відновленого шару. Мікротвердість не перевищує 494,0 кгс/мм<sup>2</sup> (табл. 6.25).

Таблиця 6.21 – Локальний аналіз розподілу модифікуючої домішки при наплавленні (рис.6.22,а)

Спектр	C	O	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Ta
1	12.41	0.52						12.03	68.91	4.96		1.17
2	12.98	1.15		0.40				13.62	67.10	4.44	0.31	
3	10.08	35.89	1.97	10.88	0.31		4.37	8.08	26.42	2.00		
4	14.88	11.59	0.17	0.35		7.19		14.50	48.52	2.79		

Таблиця 6.22 – Локальний аналіз розподілу модифікуючої домішки при наплавленні (рис.6.22,б)

Спектр	C	O	Al	Si	S	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	10.51	37.84	3.10	10.00	0.97		2.14	8.59	25.57	1.28
2	39.32	3.94	0.04	0.35		0.31	0.07	11.28	42.46	2.23
3	10.75	10.53	0.13	0.30				8.99	66.26	3.05

Таблиця 6.23 – Локальний аналіз розподілу модифікуючої домішки при наплавленні (рис.6.22,в)

Спектр	C	O	Al	Si	S	Ca	V	Cr	Fe	Итог
1	15.15	1.80	0.10	0.22				17.76	64.97	100.0
2	18.24	2.84		0.18	0.11			21.17	57.45	100.0
3	14.54	15.44		6.39		0.26		5.26	58.11	100.0
4	14.67	1.16		0.11			0.34	28.04	55.67	100.0
5	13.31	0.47	0.19	0.27				7.24	78.51	100.0
Спектр 6	15.39	1.17		0.23			0.30	16.14	66.77	100.0



Таблиця 6.24 – Мікротвердість при наплавленні електродом ЦЛ-11

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	9,44	12,19	396,50	40,50	-30,87	2,18
2	10,50	11,69	378,80	38,70	-33,95	2,24
3	10,81	11,38	378,80	38,70	-33,95	2,24
4	11,00	12,31	343,00	34,80	-40,20	2,35
5	11,69	11,63	370,40	37,80	-35,42	2,36
6	8,19	9,31	605,50	55,60	5,57	1,77
7	7,94	7,56	771,80	63,00	34,57	1,57
8	8,19	8,88	641,60	57,50	11,87	1,72
9	7,81	8,50	702,30	60,20	22,45	1,65
10	8,00	8,94	651,20	57,90	13,54	1,71
11	7,81	8,31	713,20	60,70	24,35	1,63
12	8,31	8,31	670,90	58,90	16,98	1,68
13	7,75	8,75	681,10	59,30	18,75	1,67
14	7,81	8,19	724,40	61,20	26,30	1,62
<b>Середнє</b>	<b>8,95</b>	<b>9,71</b>	<b>573,54</b>	<b>51,77</b>		<b>1,88</b>

Таблиця 6.25 – Мікротвердість по перетину відновленої зони інструмента при наплавленні електродом ЦЛ-11 з додаванням модифікуючої шихти

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	2	3	4	5	6	7
1	11,69	11,50	346,80	35,20	-40,19	2,34
2	11,19	11,00	378,80	38,70	-34,67	2,24
3	10,75	10,81	401,20	40,90	-30,81	2,18
4	10,25	10,13	446,70	45,10	-22,96	2,06
5	10,88	10,88	392,00	40,00	-32,39	2,20
6	9,81	9,56	494,00	48,70	-14,80	1,96
7	7,75	8,13	735,80	61,60	26,90	1,60
8	7,25	7,81	824,10	64,80	42,13	1,52
9	7,25	7,56	852,30	65,60	46,99	1,50

## Продовження таблиці 6.25

1	2	3	4	5	6	7
10	7,75	7,94	759,50	62,50	30,99	1,58
11	8,00	8,44	691,50	59,80	19,26	1,66
12	8,19	8,06	702,30	60,20	21,12	1,64
13	9,00	8,75	588,60	54,70	1,51	1,79
14	9,19	9,50	534,60	51,40	-7,80	1,89
15	9,00	9,38	549,20	52,30	-5,28	1,86
<b>Середнє</b>	<b>9,20</b>	<b>9,30</b>	<b>579,83</b>	<b>52,10</b>		<b>1,87</b>

Встановлено, що при використанні при наплавленні електрода АНО-21 без введення модифікуючої домішки немагнітної складової детонаційної шихти формуються окремі зони з падінням мікротвердості (табл. 6.26).

Таблиця 6.26 – Мікротвердість при наплавленні електродом АНО-21

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	10,00	9,63	632,30	57,00	7,42	1,98
2	7,75	7,50	797,40	63,90	35,47	1,54
3	7,94	7,69	759,50	62,50	29,03	1,58
4	8,00	7,50	771,80	63,00	31,12	1,57
5	7,81	8,00	747,50	62,10	26,99	1,60
6	29,69	30,00	52,16	-	-91,14	6,03
7	19,81	19,88	121,90	-	-79,29	4,01
8	9,44	9,00	580,30	54,20	-1,42	1,86
9	9,56	9,75	500,00	49,10	-15,06	1,95
10	9,13	8,81	651,20	57,90	10,63	1,81
11	7,50	8,00	771,80	63,00	31,12	1,57
12	8,81	9,38	564,50	53,20	-4,10	1,84
13	9,25	9,13	549,20	52,30	-6,70	1,86
14	7,94	8,13	724,40	61,20	23,07	1,62
15	8,94	8,56	605,50	55,60	2,87	1,77
<b>Середнє</b>	<b>10,77</b>	<b>10,73</b>	<b>588,63</b>	<b>50,33</b>		<b>2,17</b>

Таблиця 6.27 – Мікротвердість при напавленні електродом АНО-21 з обмазкою модифікуючою шихтою

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	8,69	11,56	452,20	45,50	-28,81	2,05
2	7,50	7,81	797,40	63,90	25,54	1,55
3	7,94	8,44	691,50	59,80	8,86	1,65
4	8,63	8,81	614,20	56,10	-3,31	1,76
5	9,38	9,44	527,50	50,90	-16,95	1,90
6	10,31	10,19	441,30	44,60	-30,53	2,07
7	9,19	9,06	556,80	52,80	-12,34	1,84
8	8,44	8,38	660,90	58,40	4,05	1,70
9	8,00	8,00	724,40	61,20	14,04	1,62
10	7,94	7,81	747,50	62,10	17,68	1,59
11	8,38	8,13	681,10	59,30	7,23	1,67
12	8,13	8,06	713,20	60,70	12,28	1,64
13	8,69	8,69	614,20	56,10	-3,31	1,76
14	8,13	8,25	691,50	59,80	8,86	1,65
15	8,44	8,94	614,20	56,10	-3,31	1,76
<b>Середнє</b>	<b>8,52</b>	<b>8,77</b>	<b>635,19</b>	<b>56,49</b>		<b>1,75</b>

Кращі результати досягнуто при використанні для напавлення модифікуючої шихти та електроду Т590 [377]. Отримані дані наведено в табл. 6.28.

Вимірювання 11-17 (табл. 6.28) відносяться до основного металу, які показали стабільні значення. У перехідному шарі відзначається зниження мікротвердості (вимірювання 8-10). Товщина перехідного шару та зони термічного впливу становить 1,5 мм.

Глибина проникнення індентора h коливалася в межах 1,12-1,75 мкм з більш підвищеними значеннями в перехідному шарі. Середня мікротвердість при навантаженні 25г склала 919,21 кгс/мм<sup>2</sup>. Спостережуване підвищення середнього рівня мікротвердості пов'язано з введенням немагнітної складової детонаційної шихти від утилізації боєприпасів.



Таблиця 6.28 – Мікротвердість по перетину відновленої зони інструмента при наплавленні електродом Т-590 та модифікуванням домішкою з алмазною фракцією

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	6,06	6,31	1210,9	71,6	31,73	1,25
2	6,88	6,75	998,9	68,9	8,67	1,38
3	5,25	5,88	1498,3	75,3	63	1,12
4	6,38	6,25	1163,4	71	26,56	1,28
5	6,75	6,44	1076,5	70	17,11	1,33
6	7	7,25	913,2	67,3	0,65	1,44
7	6,75	6,75	1017,5	69,2	10,69	1,36
<b>Середнє</b>	<b>6,44</b>	<b>6,52</b>	<b>1125,53</b>	<b>70,47</b>	<b>22,63</b>	<b>1,31</b>
8	8,31	9	623,2	56,5	32,2	1,75
9	8,25	8,13	691,5	59,8	24,77	1,65
10	8	8,38	691,5	59,8	24,77	1,65
<b>Середнє</b>	<b>8,19</b>	<b>8,50</b>	<b>668,73</b>	<b>58,70</b>	<b>27,25</b>	<b>1,68</b>
11	6,88	7	963,2	68,4	4,79	1,4
12	7,31	7,5	852,3	65,6	7,28	1,5
13	7,5	7,63	810,6	64,3	11,82	1,53
14	7,69	7,56	797,4	63,9	13,25	1,54
15	7,25	7,94	810,6	64,3	11,82	1,53
16	7,56	7,94	771,8	63	16,04	1,57
17	7,81	8,06	735,8	61,6	19,95	1,6
<b>Середнє</b>	<b>7,43</b>	<b>7,66</b>	<b>820,24</b>	<b>64,44</b>	<b>12,14</b>	<b>1,52</b>
<b>Середнє по усіх зонах</b>	<b>7,15</b>	<b>7,34</b>	<b>919,21</b>	<b>65,91</b>		<b>1,46</b>

Максимальна мікротвердість досягається при навантаженні 25г та становить 1498,3 кгс/мм<sup>2</sup>, що в 1,5 рази вище ніж основного металу пакувального ножа зі сталі Х12. Таке модифіковане покриття має на 17% вищу мікротвердість в порівнянні зі стандартним наплавленням електродом Т-590 (табл. 6.29).

Таблиця 6.29 – Мікротвердість по перетину відновленої зони інструмента зі стандартним наплавленням електродом Т-590

№	Діагоналі індентора, мкм		Твердість, кгс/мм <sup>2</sup>		ΔHV, %	h, мкм
	d1	d2	HV	HRC		
1	8,50	7,19	929,40	67,70	8,53	1,58
2	7,38	7,31	867,00	66,10	1,24	1,48
3	6,63	6,69	1056,30	69,70	23,35	1,35
4	6,50	7,13	998,90	68,90	16,65	1,38
5	7,38	7,00	897,40	66,90	4,79	1,45
6	6,75	6,63	1036,60	69,50	21,05	1,35
7	6,81	6,88	946,10	68,10	10,48	1,38
8	6,94	7,00	963,20	68,40	12,48	1,41
9	7,38	7,56	838,10	65,20	-2,13	1,51
10	7,50	7,88	784,50	63,40	-8,39	1,55
11	7,13	7,69	852,30	65,60	-0,47	1,50
12	7,50	7,88	784,50	63,40	-8,39	1,55
13	7,94	7,25	810,60	64,30	-5,34	1,53
14	7,06	7,13	929,40	67,70	8,53	1,43
15	8,63	8,13	660,90	58,40	-22,82	1,69
16	8,88	8,94	588,60	54,70	-31,27	1,80
17	8,63	8,81	614,20	56,10	-28,28	1,76
Середнє	<b>7,50</b>	<b>7,48</b>	<b>856,35</b>	<b>64,95</b>		<b>1,51</b>

Для визначення рівня зносостійкості наплавлених покриттів були проведені стендові випробування на машині тертя типу СМТ-1 за схемою «диск-колодка». Проведеними випробуваннями встановлено, що мінімальний коефіцієнт зношування характерний, як для зміцненої деталі, так і для тієї, що у спряженні, при відновленні поверхні інструмента електродом Т-590 (табл. 6.30).

В результаті проведених трибологічних випробувань виявлено, що мінімальні значення ширини доріжки, коефіцієнта і моменту тертя - характерні для відновленого наплавленням зразка електродом ЦЛ-11 (табл. 6.31).

Таблиця 6.30 – Результати визначення коефіцієнтів зношування

№	Тип наплавлення	Коефіцієнт зношування, раз	
		покриття	ролик
1	Електрод ЦЛ-11	1,0	1,5
2	Електрод АНО-21	1,0	1,0
3	Електрод Т-590	0,0	1,0
4	Електрод Т-590 + модифікування	0,0	0,0
5	Електрод АНО-21+ модифікування	1,5	1,8
6	Електрод ЦЛ-11+ модифікування	2,0	0,0

Після випробувань на зношування спостерігається зниження рівня твердості для всіх наплавлених зразків (рис. 6.23).

Максимально зменшилася мікротвердість на 41,54% при відновленні шару електродом Т-590. При цьому, введення модифікуючої домішки дозволило стабілізувати даний показник.

Таблиця 6.31 – Трибологічні характеристики наплавлених зразків

№	Тип наплавлення	Момент тертя, Нм	Коефіцієнт тертя	Ширина доріжки тертя, мм
1	Електрод ЦЛ-11	1	0,09	0,59
2	Електрод АНО-21	1,5	0,13	1,1
3	Електрод Т-590	3,5	0,31	0,75
4	Електрод Т-590 + модифікування	3	0,27	0,88
5	Електрод АНО-21+ модифікування	2,5	0,22	0,85
6	електрод ЦЛ-11+ модифікування	1,5	0,13	0,79

Введення детонаційної шихти з алмазною фракцією при відновленні сприяло підвищенню стійкості до зношування поверхневого шару, незважаючи на зниження мікротвердості після випробувань, на 15,38%. Після іспитів на зношування рівень мікротвердості такого модифікованого покриття був навіть вищим, ніж у вихідному стані (при відновленні тільки

електродом Т-590) до випробувань. Для всіх інших (крім ЦЛ-11) зниження мікротвердості складало більше ніж 20%.

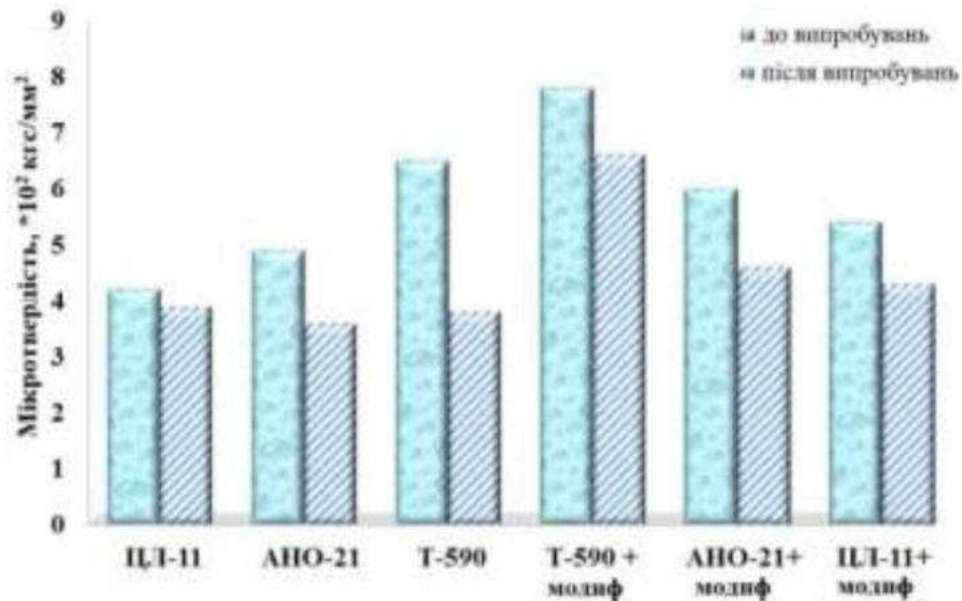


Рисунок 6.23 – Рівень мікротвердості до- і після випробувань на зношування

Дослідженнями встановлено, що кращі результати при наплавленні поверхневого шару різального інструмента для пакування досягнуто при його відновленні з модифікуючою домішкою електродом Т-590. Це забезпечує підвищення мікротвердості і зносостійкості в порівнянні з іншими варіантами наплавлення.

Для надання необхідних властивостей та підвищення зносостійкості відновленої поверхні інструмента, після наплавлення наносили зміцнююче покриття ZrN товщиною 4,5мкм за розробленою технологією.

Для оцінки ступеня і характеру зношення відновленого та зміцненого інструмента були проведені стендові трибологічні випробування. Встановлено, що нанесення покриття ZrN на попередньо відновлену наплавленням поверхню інструмента підвищує його зносостійкість в 2,5 рази в порівнянні з ножем зі сталі Х12. Після випробувань на зносостійкість сформувалась не дуже чітка структуризація поверхні тертя з зонами стиснення (більш темні ділянки) та скидання напружень (рис.6.24,а). Границя тертя хвиляста (рис.6.24,б), з неоднорідним зношуванням покриття (табл. 6.32). Середнє значення ширини доріжки тертя такої поверхні складає

0,07мм, що менше в 6 разів, ніж у вихідного металу інструмента, та в 5,3 рази у порівнянні тільки зі зміцненням покриттям ZrN (див.табл. 6.25).

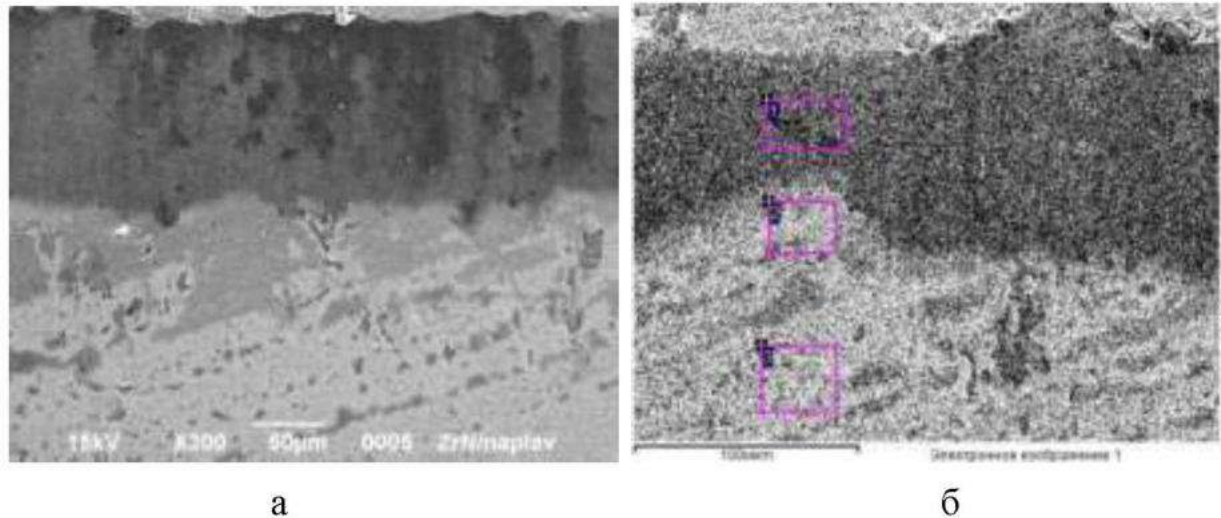


Рисунок 6.24 – Зображення відновленої поверхні з покриттям ZrN після випробувань на зносостійкість при збільшеннях x 300 (а) та x 500 (б)

Таблиця 6.32 – Розподіл компонентів у відновленій поверхні з покриттям ZrN після випробувань на зносостійкість (рис. 6.24,б)

Спектр	C	N	O	Si	Cr	Fe	Zr
1	5.56			1.48	23.65	69.31	
2	6.21	13.45	2.92		4.94	12.68	59.80
3	6.26	12.32	2.45		3.57	5.69	69.72

Значення моменту та коефіцієнта тертя близькі до результатів для зміцненого покриттям ZrN інструмента. Після випробувань на зношування спостерігається збільшення твердості наплавленого зразка з покриттям на 32,7%.

#### 6.4. Оцінка економічної ефективності виконаних розробок

Економічну ефективність виконаних розробок оцінювали в умовах підприємства харчової промисловості ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка», на якому здійснювали промислове випробування та їх впровадження для двох видів різальних інструментів:

- тонкостінного дискового зі сталі 65Г, зміцненого покриттям TiN з використанням ВЧ розряду;
- із високовуглецевої легованої сталі X12, що використовується в обладнанні для загортання цукерок, зміцненого цирконієвим покриттям.

Основним показником економічної ефективності, запропонованого способу зміцнення різального інструмента є річний економічний ефект. Він визначався за різницею порівняних приведених витрат на поточні технології (гартування та відпускання) і запропоновані (нові) технології поверхневого зміцнення наноструктурними покриттями, що забезпечує продовження терміну експлуатації за рахунок поліпшення фізико-механічних властивостей різального інструмента.

Економічний ефект розраховували за формулою:

$$E_p = (V_{н.т} - V_{п.т}) \cdot П, \quad (6.3)$$

де:  $E_p$  - річний економічний ефект для ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка», грн;

$V_{п.т}$  - витрати на поточні технології виробництва різального інструмента, грн;

$V_{н.т}$  - витрати на нові технології зміцнення нанопокриттям TiN з використанням ВЧ розряду, грн.

$П$  - кількість тонкостінних дискових ножів поточного виробництва, яка необхідна для роботи обладнання протягом року, шт.

$$V_{п.т} = C_{п.т} / K_{п.т} \quad (6.4)$$

$$V_{н.т} = C_{н.т} / K_{н.т} \quad (6.5)$$

де:  $C_{п.т}$  - собівартість одного інструмента, виготовленого зі сталі 65Г

$K_{п.т}$  - стійкість вихідного ножа;



$C_{н.т}$  - собівартість різального інструмента, виготовленого зі сталі 65Г, з урахуванням додаткових витрат на іонно – плазмове зміцнення нанопокриттям TiN, грн;

$K_{н.т}$  - стійкість зміцненого інструмента.

На теперішній час собівартість одного тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г для подрібнення горіхів на обладнанні моделі CD-A складає 180 грн. Кількість дискових ножів поточного виробництва, яка необхідна для роботи обладнання протягом року, дорівнює 500шт.

Собівартість зміцненого тонкостінного різального інструмента визначали за формулою:

$$C_{н.т} = C_{п.т} + V_3, \quad (6.6)$$

де:  $V_3$  – додаткова вартість зміцнення інструмента іонно – плазмовим методом з використанням ВЧ розряду.

Вартість зміцнення інструмента іонно – плазмовим методом з використанням ВЧ розряду або криволінійного фільтра містить витрати, основні з яких: заробітна плата двох робітників з урахуванням усіх податків; вартість витратних матеріалів (використання титанового катода та кількість спожитого газу); загальновиробничі витрати (утримання необхідного обладнання, інструментарію, оснащення, а також на підготовку поверхні - шліфування, мийка, сушка, очищення ультразвуком та інш.); вартість спожитої електроенергії на обробку ножів; витрати на додаткове устаткування, яке необхідне для збільшення кількості певного інструмента при зміцненні.

Для зниження собівартості зміцненого тонкостінного різального інструмента розробили додаткове устаткування, яке дозволило одночасно наносити покриття на 16 дискових ножів з одного боку. Таким чином, витрати на зміцнення одного інструмента склали 87,5 грн.



Річний економічний ефект при зміцненні покриттям TiN тонкостінного різального інструмента іонно – плазмовим методом з використанням ВЧ-розряду складає:

$$E_p = (C_{п.т}/K_{п.т} - (C_{п.т} + B)/K_{н.т}) \cdot П = 89363,5 \text{ грн}$$

Таким чином, очікуваний річний економічний ефект при впровадженні запропонованої технології зміцнення в харчовій промисловості для тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г, зміцненого покриттям TiN з використанням ВЧ-розряду, за умови використання якісного металу при виготовленні вихідних ножів, становить 89363,5 грн.

Розрахунок економічної ефективності використання розробок для різального інструмента із високовуглецевої легованої сталі X12, зміцненого багат шаровим цирконієвим покриттям, теж виконували на основі промислових досліджень.

Собівартість одного такого різального інструмента, який встановлено на машині моделі MC1DT-T для загортання цукерок, вироблений компанією MC Automations (Італія), складає 3400 грн. Одночасно протягом року на 10 машинах підприємства експлуатується по 20 таких ножів.

Собівартість зміцненого різального інструмента зі сталі X12 іонно – плазмовим методом з урахуванням усіх етапів підготовки перед нанесенням (шліфування, мийка, сушка, очищення ультразвуком і т.п) та безпосередньо витрат на осадження покриття оцінювали за формулою 6.5 (враховували використання цирконієвих катодів, газу – кисню та азоту, вартість електроенергії, заробітну плату робітників, загальнопромислові витрати та ін.). Одночасно наносили покриття на 4 інструмента з усіх чотирьох сторін. Таким чином, витрати на зміцнення одного інструмента склали 425,0 грн.

Річний економічний ефект при зміцненні наноструктурним багат шаровим цирконієвим покриттям різального інструмента іонно – плазмовим методом з використанням криволінійного фільтра складає:

$$E_p = (C_{п.т}/K_{п.т} - (C_{п.т} + B)/K_{н.т}) \cdot П = 62535,7 \text{ грн}$$

Достатньо низька вартість нанесення покриття і суттєве (в 14 разів) продовження міжремонтного періоду та підвищення терміну експлуатації дозволило отримати економічний ефект при зміцненні різального інструмента зі сталі Х12 у розмірі 62535,7 грн.

Сумарний економічний ефект для підприємства ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» досягає 151899,2 грн.

Очікуваний економічний ефект при використанні розробленої технології зміцнення ножів в масштабах трьох великих українських підприємств з аналогічним обладнанням складе 455697,6 грн.

Розрахунки економічного ефекту від розробок базувалися на фактично досягнутому підвищенні стійкості інструмента у виробництві, що підтверджено актами впровадження (Додатки В та Ж).

#### ВИСНОВКИ

1. Виконано промислові експерименти та впровадження результатів досліджень, які дозволили висвітлити різні структурні зміни, що впливають на якісні показники при експлуатації різального та пакувального інструментів. Це дозволило виявити пошкоджувальність деталей в умовах виробництва та корегувати технологічні параметри процесу їх зміцнення, забезпечити стабільність використання.

2. Для умов промислового виробництва ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» розроблено нову технологію зміцнення тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г покриттям TiN з використанням ВЧ – розряду. Статистичними дослідженнями ножів у виробництві було також встановлено, що неоднорідність робочого шару при експлуатації визначається змінами, які формують зони стиснення і розтягання (скидання енергії), а також наявністю крапельної фази на основі титану. Комплексними дослідженнями структури з оцінкою фізико - механічних властивостей, якості металу інструмента виявлено основні чинники зміни його стійкості в широких межах від 10 до 210 змін експлуатації. Досягнення терміну до 210

разів можливо лише при використанні якісного холоднокатаного металопрокату для виготовлення інструмента.

3. Запропоновано спосіб неруйнівного контролю якості, що дозволяє виявити рівень виникаючих напружень в тонкостінному різальному інструменті, як в новому, так і при нанесенні нанопокриттів, а також виявити зміну однорідності властивостей по всій поверхні дискового виробу. Отримані дані дозволяють оцінити доцільність їх подальшого використання при експлуатації, а також корегувати технологічні параметри зміцнення. Експериментально встановлено, що стабільну їх стійкість можна прогнозувати за коефіцієнтом анізотропії  $K = 1,0-1,1$ .

4. Теоретичними дослідженнями характеру зношення зміцнюючого покриття TiN в процесі експлуатації була виявлена перебудова структури. Вона відповідає зменшенню кількості нестабільних фаз. Такий характер розподілу зберігається протягом від 20 до 59 робочих змін. Виявлено структуроутворення, яке пов'язане з пристосуванням покриття. Отримані гістограми сум кольорів підтверджують припущення про те, що причиною руйнування таких інструментів з покриттям було не його зношення, а якість вихідного металу ножів та інші фактори. Аналіз характеру розподілу сум кольорів при максимальному наробітку при експлуатації свідчить лише про часткове зношення зміцнюючого покриття. За допомогою кореляційно – регресійного аналізу були виявлені найбільш значні складові структури, які впливають на стійкість зміцненого інструмента при експлуатації. Встановлено, що зносостійкість в більшій мірі залежить від поєднання двох груп складових, що відповідають нестабільним нітридним фазам і зазнають найбільших змін.

5. Для підвищення експлуатаційної стійкості пакувального інструмента зі сталі X12 розроблено параметри комплексної технології зміцнення багат шаровим наноструктурним цирконієвим покриттям  $ZrO_2/ZrN$  та своєчасним контролем стану. Здійснювали попередній

неруйнівний контроль та оцінювали показники коерцитивної сили в різних його зонах. Зміцнювали інструмент при стабільних показниках коерцитивної сили. Запропонована комплексна технологія дозволила продовжити міжремонтний період та термін експлуатації інструмента в 14 разів за рахунок запобігання деградаційним процесам та істотного збільшення рівня механічних властивостей зміцненої поверхні. Для цього шар ZrN наноструктурного багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$  наносили іонно-плазмовим методом із застосуванням криволінійного фільтра. Такий шар має високий рівень нанотвердості - досягає 33,28 ГПа і він забезпечує максимальну зносостійкість поверхні інструмента та зменшує в 2 рази коефіцієнт тертя в порівнянні з вихідним станом сталі X12. Після випробувань спостерігається мінімальне падіння мікротвердості у покриття ZrN на 12,6%. Розкид показників зменшується з 24,37% до 9,38%. Наявність шару  $ZrO_2$  забезпечує формування вторинних кисневих захисних структур на робочій поверхні, а частка  $O_2$  в них складає 8,04-9,71%.

6. Аналіз зображень поверхні тертя багат шарового покриття  $ZrN/ZrO_2$  після випробувань дозволив виявити, що найбільш великі краплі при стендових випробуваннях, частково по границях, викришуються і в цих зонах відзначається підвищена концентрація кисню за рахунок його дифузії з шару  $ZrO_2$ , який межує. Частка кисню досягає 17,43 - 24,16%, він може «зберігатися» в порах і по мірі збільшення часу експлуатації відновлювати формування зношених вторинних захисних структур, підвищуючи стійкість не тільки зміцненої деталі, але і сполученої у sprzęженні. Теоретичними дослідженнями структуроутворення в багат шаровому покритті  $ZrO_2/ZrN$  встановлено, що при зношуванні відбувається перебудова структури покриття та вона стає більш однорідною (змінюється з 6,65 до 46,82%). В прилеглих до доріжки тертя зонах даний показник змінюється в 1,7 рази, що може бути пов'язано з дифузією компонентів. Такі зміни при зношуванні багат шарової композиції  $ZrO_2/ZrN$  подібні до процесів в покриттях TiN.

7. При зношуванні поверхневого шару пакувального інструмента більше 5 мм перед зміцненням наноструктурним покриттям використовували попереднє відновлення його наплавленням з модифікуванням нанесеного шару немагнітною складовою детонаційної шихти, яка містить дрібнодисперсні і нанорозмірні алмази, а також різноманітні з'єднання. Виконано порівняльні дослідження за двома варіантами відновлення зношеного шару з однаковими параметрами технологічних процесів: без введення домішок електродами АНО-21, ЦЛ-11, Т-590 та з їх обмазкою модифікуючою шихтою. Встановлено, що при наплавленні електродом ЦЛ-11 без модифікуючої домішки формуються тріщини у зоні термічного впливу. При використанні електроду АНО-21 - виявлено зони неоднорідності з істотним падінням мікротвердості. Найбільш стабільні властивості відновленого шару забезпечуються з введенням шихти. Модифікуюча домішка в 2-3 рази зменшує глибину проплавлення деталі та перехідний шар. Кращих результатів досягнуто при використанні електроду Т-590 з обмазкою немагнітною складовою модифікуючої шихти з алмазною фракцією. Запропонована технологія забезпечує підвищення мікротвердості і зносостійкості на 17%.

8. Економічну ефективність виконаних розробок оцінювали на основі впровадження розробок на підприємстві харчової промисловості ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» для двох видів різального інструмента: тонкостінного дискового зі сталі 65Г та із високовуглецевої легованої - Х12. Економічний ефект впровадження запропонованої технології зміцнення покриттям TiN з використанням ВЧ-розряду для тонкостінного різального інструмента зі сталі 65Г становить 89363,5грн. Впровадження різального інструмента зі сталі Х12 з покриттям  $ZrO_2/ZrN$ , нанесеного іонно – плазмовим методом з використанням криволінійного фільтра, дозволили отримати економічний ефект у розмірі 62535,7 грн. Сумарний економічний ефект запропонованих розробок в умовах підприємства на обладнаннях

моделей CD-A компанії «Urschel Laboratories, Incorporated» (виробництва США) та MC1DT-T компанії MC Automations (Італія) досягає 151899,2 грн. Очікуваний економічний ефект при використанні розроблених технологій зміцнення ножів в масштабах трьох великих українських підприємств з аналогічним обладнанням буде досягати 455697,6 грн.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі викладено нові, науково-обґрунтовані, результати експериментальних, теоретичних і глибоких промислових досліджень, які забезпечують вирішення науково-прикладних задач - підвищення експлуатаційної стійкості різальних інструментів зі сталі 65Г (тонкостінні дискові ножі для подрібнення горіхів) та X12 (для розрізання металізованої плівки при пакуванні цукерок), що працюють у харчовій промисловості в умовах циклічних навантажень, зносу й корозійної пошкоджуваності.

У виконаних дослідженнях були одержані наукові та прикладні результати:

1. Проведено детальний аналіз сучасних літературних джерел та патентів, виявлено параметри, що впливають на структуру та властивості захисних покриттів. Структура в значній мірі залежить від параметрів процесу нанесення нанопокриттів, включаючи метод осадження, напруги зміщення на підкладці, тиску азоту в камері, струму дуги, температури росту. В той же час, на фізико - механічні властивості зміцнюючих покриттів впливає багато структурних факторів. Це такі, як розмір зерен, залишкові напруження, стехіометрія зміцнюючих фаз, орієнтація кристалів, щільність дефектів, наявність підвищеного розміру крапельної фракції, неоднорідність розподілу хімічних елементів та фазових складових, а також товщина захисного шару.

2. На основі виконаних всебічних досліджень зношеного тонкостінного інструмента обґрунтовано необхідність в додатковому зміцненні його робочих поверхонь. Порівняльно досліджено два способи нанесення покриттів TiN: КІБ та з використанням ВЧ. З урахуванням геометричних розмірів інструмента оптимізували підходи та параметри технологічних процесів, що можуть забезпечити підвищення їх споживчих властивостей в процесі експлуатації. Для запобігання перегріву при



нанесенні покриттів запропоновано попередній циклічний режим очищення їх поверхні та осадження зміцнюючого шару TiN з використанням ВЧ-розряду. За допомогою розробленого теоретичного підходу до визначення якості покриття оцінено ступінь структурної неоднорідності на різних етапах життєвого циклу зміцнених тонкостінних інструментів. Встановлено, що використання ВЧ - розряду в більшій мірі перешкоджає дифузії компонентів з основного металу та знижує її в 5 разів у порівнянні з вихідним станом. Використання такої технології зменшує структурну неоднорідність покриття на 76,4% у порівнянні з методом КІБ і перешкоджає швидкій деградації робочого шару, забезпечує його більшу стабільність при експлуатації.

3. Досліджено мінливість структуроутворення покриття в процесі експлуатації з визначенням суми фаз та їх взаємозв'язку, згідно з кольорами зображення, які зазнають суттєвих змін. Встановлено, що перші істотні зміни відбуваються вже після 20 циклів роботи, а в структурі покриття TiN зменшується кількість нестабільних фаз. Такий характер розподілу зберігається протягом від 20 до 59 змін. Виявлене структуроутворення пов'язано з пристосуванням покриття, коли в ньому зменшилася локальна неоднорідність, що дозволило стабільно працювати зміцненому інструменту до 59 змін. За допомогою кореляційного – регресійного аналізу встановлено, що зносостійкість в більшій мірі залежить від поєднання двох груп складових: тих, що відповідають нестабільним фазам нітридів і зазнають найбільших змін, та тих, в які вони перебудовуються.

4. Для своєчасного виявлення ступеня дефектності інструмента (у вихідному і зміцненому стані) та оцінки напруженого стану використовували запатентований підхід з використанням магнітного методу неруйнівного контролю по анізотропії властивостей з вимірюванням коерцитивної сили. Це дозволило запобігти використанню ножів з наявністю в структурі великої кількості дефектів (порожнин) або підвищеного рівня залишкових напружень. В таких ножах спостерігається зниження показників коерцитивної сили на

42% або підвищення у 1,8 рази відповідно. Встановлено границю допустимого відхилення, яка не повинна перевищувати 10%.

Комплексний підхід зміцнення покриттями тонкостінного інструмента дозволив збільшити його експлуатаційну стійкість до 210 разів у порівнянні з вихідним станом за умови використання якісного металу при їх виготовленні.

5. У розробках застосували різні методи та підходи до визначення якості інструмента зі сталі X12 (вихідний стан). В результаті теоретичних досліджень виявлено структурні перетворення, що супроводжуються суттєвими локальними змінами (до 63% відносно вихідного стану) біля краю робочої поверхні інструмента, що істотно знижує його експлуатаційні властивості. Під дією деформації відбувається фрагментація дрібних карбідів та спостерігається подальше їх упорядкування по межах зерен. Виникають процеси дифузії, що призводять до зниження концентрації вуглецю і хрому в спецкарбідах. У центральній частині карбіди містять до 44,11% хрому, концентрація якого істотно зменшується біля краю робочої поверхні і досягає лише 26,98 – 27,64%. Одночасно підвищується вміст вуглецю в 1,58 раз.

6. На основі теоретичних та експериментальних досліджень інструмента зі сталі X12 оцінено ступінь неоднорідності властивостей та визначено ефективний рівень анізотропії, що забезпечує необхідну стабільність його при експлуатації. Встановлено, що початок деградаційних процесів сприяє зниженню середнього рівня нанотвердості по всій робочій поверхні інструмента до 6,89% за рахунок зменшення при експлуатації частки спецкарбідів, які мають в 2,2 рази вищий рівень нанотвердості (~ 20,33 ГПа), ніж у основного металу матриці. Для контролю такого рівня зміни в процесі експлуатації рекомендовано застосування ультразвукового портативного твердоміру, який дозволяє отримати стабільні результати.

7. Для продовження терміну служби інструмента зі сталі X12, який, крім зносу, має і корозійну пошкоджуваність, запропоновано використання багат шарового покриття  $ZrO_2/ZrN$ , осадженого іонно – плазмовим методом.

Для корегування та зменшення кількості значних за розміром крапель в покритті використовували ВЧ – розряд та криволінійний фільтр з частковою сепарацією цієї складової потоку. Розроблена комплексна технологія дозволила продовжити міжремонтний період та термін експлуатації інструмента в 14 разів у порівнянні з вихідним станом. Це досягається за рахунок запобігання деградаційним процесам та підвищення рівня механічних властивостей зміцненої поверхні. Шари з нітриду цирконію забезпечують необхідну зносостійкість, а керамічний – сприяє захисту від корозії та забезпечує формування вторинних захисних структур в процесі тертя.

8. Аналізували мінливість структуроутворення на металографічних зображеннях покриття  $ZrN/ZrO_2$  згідно зі ступенем неоднорідності по анізотропії. Починаючи вже з 10 пікселів при вертикальному описі структуроутворення, чітко проявляється дифузія компонентів від прилеглих границь смуг  $ZrO_2$  до  $ZrN$  і вона досягає 17%. Найбільш стабільні результати досягаються при використанні 20 і 30 точок аналізу, який виявляє формування додаткової структуризації виділень в шарах  $ZrN$  та центрі  $ZrO_2$ .

9. При значному зношенні (більше 5 мм) робочої поверхні пакувального інструмента перед зміцненням нанопокриттями проводили його відновлення нанесенням компенсуючого знос покриття. Для покращення його якості при наплавленні використовували модифікування рідкої ванни та в якості домішки додавали немагнітну складову вторинної сировини від утилізації боєприпасів. Для досягнення максимального ефекту при відновленні використовували електроди з різним вмістом вуглецю та хрому. Оптимальний результат отримали при використанні електрода Т-590 з обмазкою модифікуючої шихтою, що в 3 рази зменшило глибину проплавлення деталі та перехідного шару, забезпечило підвищення мікротвердості і зносостійкості.

10. Економічний ефект від впровадження запропонованих розробок, який базувався на фактично досягнутому підвищенні стійкості двох видів різальних інструментів, для підприємства ПАТ «Кондитерська фабрика «Харків'янка» досягає 151899,2 грн. Очікуваний економічний ефект при використанні розробленої технології зміцнення ножів в масштабах 3 великих українських підприємств з аналогічним обладнанням складе 455697,6 грн.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. Особенности износа дисковых ножей для кондитерского производства. *Промышленность фокус +*. 2012. № 9. С.38-41.
2. Романюк С. П. Условия эксплуатации ножей для перерабатывающей промышленности и материалы, применяемые для их изготовления. *Материалы IX Международной научно-практической конференции «Стратегические вопросы мировой науки 2013»* «Nauka I studia», Przemysl, 2013. V. 29. С. 19-26.
3. Скобло Т.С., Романюк С.П. Статистический анализ износа режущего инструмента в перерабатывающей промышленности. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2013. № 7. С. 46-48.
4. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. Кинетика структурных изменений ножей в процессе трения при переработке продукции. *Научное обозрение*. 2014г. № 4. С. 197-204.
5. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П., Белкин Е.Л. Процессы, происходящие в тонкостенных ножах при их изготовлении и эксплуатации. *Промышленность в фокусе*. 2014. №3. С. 54-57.
6. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П., Белкин Е.Л. Перераспределение углерода в тонкостенном режущем инструменте при эксплуатации. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2014. № 1. С. 96-105.
7. Азаренков, Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: основы получения, свойства, области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. М.: Либроком, 2013. 368 с.
8. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
9. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

10. Cavaleiro A. De, Hosson J.Th. Nanostructured coatings. New York: Springer, 2006. 568 p.
11. Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин / Под ред. Г.В. Москвитина. М.: Ленанд, 2013. 400 с.
12. Балабанов, В.И. Нанотехнологии / В.И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2010. – 214с.
13. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямс и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
14. Перспективные методы поверхностной обработки деталей машин/ Под ред. Г.В. Москвитина. М.: Ленанд, 2019. 448 с.
15. Pessoa R.S., Fraga M.A., Santos L.V. et al. Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview. *Anti-Abrasive Nanocoatings*. 2015. P. 455-479.
16. Alajmi M., Shalwan A. Correlation between Mechanical Properties with Specific Wear Rate and the Coefficient of Friction of Graphite/Epoxy Composites. *Materials*. 2015. V. 8. P. 4162–4175.
17. Tanno Y., Azushima A. Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations. *Wear*. 2009. V.266. P. 1178–1184.
18. Xu X., Su F., Li Z. Tribological properties of nanostructured TiAlN/W<sub>2</sub>N multilayer coating produced by PVD. *Wear*. 2019. V. 430–431. P.67–75.
19. Lorenzo - Martin C., Ajayi O.O., Hartman K. et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on fretting wear performance of Zr alloy. *Wear*. 2019. V. 426–427. Part A. P. 219–227
20. Rodriguez R.J., Garcia J.A., Medrano A. et al. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. *Vacuum*. 2002. V. 67. P. 559–566.

21. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. Imprint: William Andrew, Noyes publication. 1996. 362 p.
22. Гусев А. И. Превращения порядок-беспорядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях. *Успехи физических наук*. 2000. Т. 170. № 1. Р. 3–40.
23. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Hand book of Ceramic Hard Materials*. 2000. V. 1. P. 202–252.
24. Гусев А. И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
25. Raveh A., Zukerman I., Shneck R., Avni R., Fried I. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review. *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201. P. 6136–6142.
26. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. New York: Springer, 2001. 607 p.
27. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990. 224 с.
28. Gubanov V. A., Ivanovsky A. L., Zhukov V. P. Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 256 p.
29. Nanocoatings and Ultra Thin-Films: Technologies and applications, Edited by Abdel Salam Hamdy Makhlouf, I. Tiginyanu. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2011. 428 p.
30. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technologies and Applications. 2nd ed. New York: Noyes Publications, 1999. 506 p.
31. Отыч Н.А., Сербиновский М.Ю., Игнатенк Н.Л. и др. Получение композиционных покрытий химическим осаждением. *Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Технические науки*. 2005. № 4. С. 56-58.



32. Mahan J.E. *Physical vapor deposition of thin films*. New York: John Wiley & Sons, 2000. 312 p.
33. Будилов В.В., Мухин В.С., Шехтман С.Р. Нанотехнологии обработки поверхности деталей на основе вакуумных ионно-плазменных методов: физические и технические решения. М.: Наука, 2008. 194 с.
34. Fuentes G.G., Rodriguez R., Avelar-Batista J.C., Housden J. Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005. V. 167. P. 415–421.
35. Каменева, А.Л., Клочков А.Ю. Особенности получения наноструктурированных ионно-плазменных пленок с заданными свойствами: моногр. Пермь: Изд-воПерм. гос. техн. ун-та, 2010. 126 с.
36. Романюк С.П. Исследование механических свойств поверхностного слоя упрочненного инструмента. *Промисловість в фокусі*. 2020. № 2 (86). С.54-56.
37. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. Математическая оценка неоднородности структуры режущего инструмента, упрочненного покрытием CrN. *Вестник ХНАДУ*. 2018. Вип. 80. С. 74-79.
38. Романюк С.П. Неразрушающий метод контроля толщины упрочняющих покрытий. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2016. №6. С. 106-111.
39. Романюк С. П. Новый способ повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного режущего инструмента. *Сучасні проблеми зварювання та споріднених технологій*. К.: ТОВ «НВП Інтерсервіс», 2016. С. 172–187.
40. Романюк С.П. Повышение долговечности тонкостенного режущего инструмента: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Романюк Светлана Павловна. Х., 2016. 20 с.
41. Спосіб контролю якості поршневих кілець, зміцнених плівковими покриттями: пат. №110145 Україна: МПК В22D 19/10, В23Р 6/04, С23С8/00, В29С 41/16 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №u201603524. заявл. 04.04.2016.; опубл. 26.09.16., Бюл. № 18.

42. Taran V.S., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Development of niobium based coatings prepared by ion-plasma vacuum-arc deposition. *Plasma Medicine*. 2020. Vol.10. № 1. P. 61-69.

43. Спосіб наноструктурного зміцнення тонкостінного ріжучого інструменту: пат. №95489 України. №u201407614. заявл. 07.07.2014.; опубл. 25.12.14., Бюл. № 24.

44. Романюк С. П., Скобло Т. С., Сидашенко А.И. Новая комплексная технология упрочнения ножей для дробления орехов в кондитерском производстве. *Сборник материалов научной конференции «Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы»*, Рубцовский индустриальный институт, 2016. С. 97-102.

45. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Maltsev T.V. Application of nanotechnology in mechanical engineering. *Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Системи розроблення та постановлення продукції на виробництво. Індустрія 4.0. Сучасний напрямок автоматизації та обміну даними у виробничих технологіях»*. Суми, 2017. С. 62.

46. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Structure, tribological behaviour and photocatalytic activity of ARC-PVD TiO<sub>2</sub> coatings obtained with a modified curvilinear magnetic filter. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol.15, № 2. P. 121–130.

47. Niihara K. Nakahira A., Hirai T. The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide. *J. Amer. Cer. Soc.* 2006. Vol. 67, No.1. P. 13–14.

48. Rosales M., Camargo F., Lima C.R. Characterization of boron carbide thermal sprayed coatings for high wear resistance performance. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 2009. P. 1175-1177.

49. Andrievskii R.A. Micro- and nanosized boron carbide: Synthesis, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2012. Vol. 81. P. 549 - 559.

50. Chen Y., Chung Y.W., Li S.Y. Boron carbide and boron carbonitride thin films as protective coatings in ultra- high density. *Surface and Coatings Technology*. 2006. V. 200. P. 4072-4077.

51. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Taran A.V. Structural and mechanical properties of B<sub>4</sub>C coatings obtained by RF-sputtering with external magnetic field. *Abstract book. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)*, Lviv, 2019. P. 433.

52. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Structure and Properties of B<sub>4</sub>C Coatings Obtained by RF Sputtering with External Magnetic Field. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*, Springer, Cham. 2021. Vol. 246. P. 51-57.

53. Азизов Э.А., Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б. и др. Установка для нанесения покрытия карбида бора и тестирования материалов и покрытий при интенсивном плазменном облучении. *ВАИТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2014. Т. 37, №. 4. С. 30-38.

54. Martin N., Rousselot C., Rondot D. et al. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 300. P.113-121.

55. Земцова Е.Г., Орехов Е.В., Арбенин А.Ю. Создание нанопокровтий различной морфологии на основе диоксида титана на титановой матрице для костной имплантации. *Materials Physics and Mechanics*. 2016. №29. С.138-144.

56. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering*. 2015. Vol.87. P.1 - 57.

57. Choi S.G., Ha T-J., Yu B-G. et al. Application of mesoporous TiO<sub>2</sub> as a thermal isolation layer for infrared sensors. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 516. P.212-215.

58. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана. Под ред. Л. М. Лыньков. Минск: БГУИР, 2001. 200 с.

59. Skowronski L., Wachowiak A.A. et al. TiO<sub>2</sub>-based decorative coatings deposited on the AISI 316L stainless steel and glass using an industrial scale magnetron. *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 627. P.1-8.

60. Chung CJ, Lin HI, Tsou HK, Shi ZY, He JL. An antimicrobial TiO<sub>2</sub> coating for reducing hospital-acquired infection. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008. № 85(1). P.220-224.

61. Taran A.V., Garkusha I.E., Taran V.S. et al. Structure of Biocompatible Nanocoatings Obtained by Physical Vapor Deposition on Flexible Polyurethane for Medical Applications. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. V.13. P. 313–319.

62. Tereshin V., Bandura A., Taran V. et al. Coating deposition and surface modification under combined plasma processing. *Vacuum*. 2004. V.73. P. 555-560.

63. Andreev A., Kostyk G., Sysoiev Iu., Minaiev N. Properties of composite vacuum-arc coatings of the TiN-Ti/TiON structure. *PAST*. 2018. №1(113). P. 127-133.

64. Гончаров В.С., Мельников П.А., Попов А.Н., Васильев Е.В. Упрочнение лезвийного инструмента с созданием эффекта самозатачивания. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2013. № 4. Том 15. С. 233-235.

65. Селиверстов И.А., Селиверстова С.Р. Исследование износостойкости деталей с покрытиями нитрида титана. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. Т.2., № 5. С. 63-64.

66. Андреев А.А., Соболев О.В., Сердюк И.В. и др. Закономерности влияния структурного состояния вакуумно-дуговых покрытий TiN на их стойкость к абразивному износу. *Трение и износ*. 2014. Т. 35, № 6. С. 718-722.

67. Roşu R.A., Şerban V.A., Bucur A.I., Dragoş U. Deposition of titanium nitride andhydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying. *Appl.Surf. Sci*. 2012. V. 258. P. 3871–3876.

68. Kao C.T., Ding S.J., Chen Y.C., Huang T.H. The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility. *J. Biomed. Mater.* 2002. V. 63. P. 786–792.

69. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 844-879.

70. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Surface Morphology and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Evaporated CrN and TiN Coatings on Cutting Tool. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. V. 13, №4. P. 477-481.

71. Jeyachandran Y.L., Venkatachalam S., Karunakaran B. et al. Bacterial adhesion studies on titanium, titanium nitride and modified hydroxyapatite thin films. *Materials Science & Engineering*. 2007. V. 27, No. 1. P. 35–41.

72. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Development of complex technology of strengthening of thin – walled cutting tools. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2016. № 6. P. 286-290.

73. Sedira S., Achour S., Avcı A., Eskizeybek V. Physical deposition of carbon doped titanium nitride film by DC magnetron sputtering for metallic implant coating use. *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 295. P. 81–85.

74. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N. et al. Design, characterization and testing of Ti based multicomponent coatings for load-bearing medical applications. *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 2909–2924.

75. Петров, Л.М. Формирование фазового состава, структуры и свойств функциональных ионно-плазменных покрытий для деталей широкого применения и инструмента: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01 / Петров Леонид Михайлович. М., 2000. 40 с.

76. Santecchia E., Zalnezhad E., Hamouda A.M. et al. Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*. 2015. V. 41, № 9. P. 10349-10379.

77. Тарасенко Ю.П., Перевезенцев В.Н., Сорокин В.А. и др. Полифункциональные ионно-плазменные покрытия нитрида титана в

машиностроении. *Сборник научных трудов «Методы упрочнения поверхностей деталей машин»*. 2008. С. 400.

78. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. Ионно-плазменные нанослойные эрозионно-стойкие покрытия на основе карбидов и нитридов металлов. *Металлы*. 2010. № 5. С. 39-51.

79. Bunshah R.F. Handbook of Hard Coatings Deposition Technologies, Properties and Applications, first ed., Noyes Publications. William Andrew Publishing LLC, Norwich, 2001.

80. Андриевский Р.А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты. *Успехи физических наук*. 2017. Т. 187, № 3. С. 296-310.

81. Щерба В.Я. Особенности формирования тонкопленочных вакуумных покрытий из композиционных материалов на поверхностях трения машиностроительных изделий. *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2013. С. 102-106.

82. Кунченко В.В., Аксёнов И.И. Формирование TiN<sub>x</sub>-покрытий конденсацией плазмы дуги низкого давления с положительным анодным падением потенциала. *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2000. № 4. С. 165-172.

83. Etmayer P., Lengauer W. Nitrides: transition metal solid - state chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 1994. P. 2498–2515.

84. Pauleau Y., Barna Péter B. Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997. 664 p.

85. Шулаев В.М., Андреев А.А. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в НИЦ ХФТИ. *ФИП*. 2008. Т. 6, № 1-2. С. 4-19.

86. Lengauer W. Properties of bulk  $\delta$ -TiN<sub>1-x</sub> prepared by nitrogen diffusion into titanium metal. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. V.186, № 2. P. 293-307.

87. Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов. *ФИП*. 2008. Т. 6, № 1-2. С. 81-88.

88. Sundgren J.E., Hentzell T.G. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1968. Vol. 4, № 5. P. 2259–2279.

89. Quinto D.T., Wolfe G.J., Jindal P.C. High Temperature microhardness of hard coatings produced by physical and chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 1987. V. 153, № 1. P. 19-36.

90. Török E, Perry A.J., Chollet L., Sproul W.D. Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN. *Thin Solid Films*. 1987. V. 153, № 1. P. 37-43.

91. Щерба В.Я. Особенности формирования тонкопленочных вакуумных покрытий из композиционных материалов на поверхностях трения машиностроительных изделий. *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2013. С. 102-106.

92. Смоланов Н. А., Панькин Н. А. Влияние ионно-плазменной обработки на механические свойства изделий для производства кабеля. *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2004. № 27. С. 175-178.

93. Моисеев В.Ф., Фукс-Рабинович Г.С., Досбаева Г.К. и др. Вязкость и пластичность ионно-плазменных покрытий из нитрида титана. *Заводская лаборатория*. 1990. Т. 56, № 1. С. 57-59.

94. Береснев В.М., Толоч В.Т., Гриценко В.И. Покрытия на основе тугоплавких соединений, осаждаемых из потоков металлической плазмы вакуумной дуги. *ФИП*. Т. 1, № 3 – 4. С. 237-257.

95. Андреев А.А., Гаврилко И.В., Кунченко В.В. и др. Исследование некоторых свойств конденсатов  $Ti-N_2$ ,  $Zr-N_2$ , полученных осаждением плазменных потоков в вакууме. *ФХОМ*. 1980. № 3. С. 64-67.

96. Тарасенко, Ю.П., Царева И.Н., Кривина Л.А. Оптимизация технологии нанесения ионно-плазменного покрытия нитрида титана на малогабаритные тонкостенные детали. *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2011. № 3, ч. 2. С. 170–174.



97. Khoroshikh V.M., Leonov S.A., Belous V.A. Features of the process of vacuum-arc produced Ti-plasma flux deposition under gas pressure of 1 to 10 Pa. *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 261. P. 167-173.
98. Perry A.J. The state of residual stress in TiN films made by physical vapor deposition methods; the state of the art. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1990. V.8, № 3. P. 1351 -13589.
99. Aksenov I.I., Konovalov I.I., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Study of the effect of volume gas pressure on cathodic processes in a steady-state vacuum arc. *High Temperature*. 1984. V. 22, № 4. P. 517-521.
100. Kuprin A.S., Leonov S.A., Ovcharenko V.D. et al. Deposition of TiN-based coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage. *Problems of atomic science and technology*. 2019. № 5. P. 154-160.
101. Аксенов Д.А., Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор. *ВАНТ, серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения»*. 2007. Т. 90 (2). С. 190-203.
102. Aksenov I.I., Belous V., Padalka V., Khoroshikh V. Transport of plasma streams in a curvilinear plasma-optics system. *Sov. J. Plasma*. 1978. V. 4, N 4. P. 425-428.
103. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Production and characterization of CA-PVD ZrN and ZrCN coatings on aisi D3 high-carbon tool steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol.24, № 2. P.109-120.
104. Anders A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surf. Coat. Technol.* 1998. Vol. 93. P.158-167.
105. Aksenov I.I., Andreev A.A., Belous V.A. et al. Vacuum arc: plasma sources, deposition of coatings, surface modification. Kiev: Naukova Dumka, 2012. 727 p.
106. Huang M., Lin G., Zhao Y. et al. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN. *Surface and Coatings Technology*. 2003. Vol. 176. P. 109-114.

107. Aharonov R.R., Chhowalla M., Dhar S., Fontana R.P. Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1996. V. 82. P. 334-343.
108. Ryabchikov A.I., Ananin P.S., Sivin D.O. et al. Andriyashin. Influence of negative bias pulse parameters on accumulation of macroparticles on the substrate immersed in titanium vacuum arc plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 306. P. 251- 256.
109. Thornton J.A., Hoffman D.W. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*. 1989. V. 171, №5. P.5-31.
110. Oh U., Je J. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films. *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol.74 (3). P.1692–1696.
111. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф. Столбовой Влияние давления азота при осаждении сверхтвердых TiN покрытий на их свойства. *ФИП*. 2007. Т.5, № 3-4. С.203–206.
112. Ghasemi S., Shanaghi A., Chu P.K. Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 326. P. 156-164.
113. Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т. и др. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного напыления. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2003. Т. 25, №6. С.763-776.
114. Sundgren J.E. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*. 1985. Vol. 128. P. 21–44.
115. Куис Д.В., Латушкина С.Д., Романов И.М. и др. Нанокompозитные защитные покрытия, осаждаемые из потоков сепарированной плазмы. *Литье и металлургия*. 2011. Т.62, №3. С.33-36.
116. Ruden A., González J.M., Restrepo J.S. et al. Tribology of ZrN, CrN and TiAlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *DYNA*. 2013. V.80, №178. P.95-100.

117. Hübler R., Cozza A., Marcondes T.L. et al. Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2001. V.142-144. P.1078-1083.
118. B. Grössner-Schreiber, M. Griepentrog, I. Haustein, et al. Plaque formation on surface modified dental implants: An in vitro study. *Clin. Oral Implants*. 2001. V. 12. P.543-551.
119. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Influence of plasma-based ion implantation and deposition on the structure, internal stress, mechanical properties of nanocrystalline ZrN coatings. *Nanotechnology Perceptions*. 2020. №16 (1). P.56-63.
120. Chou W-J., Sun Ch-H., Yu G-P., Huang J-H. Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using design of experiment method. *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V.82. p. 228-236.
121. Kadlec J., Joska Z., Kadlec J. Study of Biocompatible ZrN and ZrN/DLC Coating Deposited on Medical Tools. *ECS Transactions*. 2014. №48 (1). P.315-318.
122. Geyao L., Yang D., Wanglin Ch., Chenngyoung W. Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. *Procedia CIRP*. 2020. Vol. 89. P.250–262.
123. Huang H-L., Chang Y-Y., Weng J-Ch. et al. Anti-bacterial performance of Zirconia coatings on Titanium implants. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 528. P.151-156.
124. Rizzi M., Gatti G., Migliario M. et al. Effect of zirconium nitride physical vapor deposition coating on preosteoblast cell adhesion and proliferation onto titanium screws. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014. V.112, №5. P.1103-1110.
125. Prachar P., Bartakova S., Brezina V. et al. Cytocompatibility of implants coated with titanium nitride and zirconium nitride. *Bratisl. Lek. Listy*. 2015. V.116(3). P.154–156.
126. Pilz M., Staats K., Tobudic S. et al. Zirconium Nitride Coating Reduced Staphylococcus epidermidis Biofilm Formation on Orthopaedic

Implant Surfaces: An In Vitro Study. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 2019. V.477(2). P.461–466.

127. Brunello G., Brun P., Gardin C. et al. Biocompatibility and antibacterial properties of zirconium nitride coating on titanium abutments: an in vitro study. *PLoS One*. 2018. V.16(6). P.1–17.

128. Ul-Hamid A. Microstructure, properties and applications of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings: a review. *Materials Advances*. 2020. V.1. P.1012-1037.

129. Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М. и др. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr (Ti)– Si– N, полученных ионно-плазменными методами. *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35, №19. С.103-110.

130. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review. *Advances in Applied Ceramics*. 2016. V.115(5). P.294–307.

131. Kral C., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. V.265. P. 215–233.

132. Yi-En Ke, Yung-I Chen. Effects of Nitrogen Flow Ratio on Structures, Bonding Characteristics, and Mechanical Properties of ZrN<sub>x</sub> Films. *Coatings*. 2020. V.10, №5. P.1-12.

133. Abadias G., Guerin Ph. In situ stress evolution during magnetron sputtering of transition metal nitride thin films. *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93, №11. P. 111908.

134. Chhowalla M., Unalan H.E. Thin films of hard cubic Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stabilized by stress. *Nat. Mater.* 2005. V.4. P.317–322.

135. Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.J., Van de Walle A. Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium. *Materials*. 2019. V.12. P.1-23.

136. Liu C.-P., Yang H.-G. Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN<sub>x</sub> thin films by reactive DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2003. V.444. P.111-119.

137. Oliveira C.D.S., Martinez-Martinez D., Cunha L. et al. Zr-O-N coatings for decorative purposes: Study of the system stability by exploration of the deposition parameter space. *Surf. Coat. Technol.* 2018. V.343. P.30–37.
138. Wang Sh.-H., Chang Ch.-Ch., Chen J.S. Effects of substrate bias and nitrogen flow ratio on the resistivity, density, stoichiometry, and crystal structure of reactively sputtered ZrN<sub>x</sub> thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A.* 2004. V.22. P.2145 -2151.
139. Larijani M.M., Kiani M., Tanhayi M., Majdabadi A. Characterization of ion beam sputtered ZrN coatings prepared at different substrate temperatures. *Crystal Research and Technology.* 2011. V.46(4). P.351-356.
140. Kosukhin V.V., Funke V.F., Minashkin V.I. et al. Zirconium nitride and carbonitride coatings obtained by the chemical vapor deposition (CVD) method. *Inorganic Materials.* 1987. V.23(1). P.52-p56.
141. Chang Y.-Y., Wu C.-J. Mechanical properties and impact resistance of multilayered TiAlN/ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology.* 2013. V.231. P.62-66.
142. Koutsokeras L.E., Abadias G. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques. *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 093509.207.
143. Хороших В.М., Леонов С.А., Белоус В.А. и др. Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. *ФИП.* 2014. Т.12, № 1. С.45-56.
144. Roman D., Bernardi J., Amorim C.L.D. et al. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol.130. P.147–153.
145. Sue J.A., Troue H.H. Influence of crystallographic orientation, residual strains, crystallite size and microhardness on erosion in ZrN coating. *Surf. Coat. Technol.* 1989. Vol.39-40(2). P. 421.

146. Meng Q., Wen M., Qu C. et al. Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol.205. P.2865–2870.
147. Tung H.-M., Huang J.-H., Tsai D.-G. et al. Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment. *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol.500(1–2). P.104–108.
148. Pessoa R.S., Fraga M.A., Santos L.V. et al. Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview. *Anti-Abrasive Nanocoatings.* 2015. P.455-479.
149. Qi Z.B., Sun P., Zhu F.P. et al. The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011. V.205. P.3692–3697.
150. Lukaszewicz K. Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology. In: Rahman, M. (Ed.), *Nanomaterials.* InTech, Croatia. 2011. Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanomaterials/review-of-nanocomposite-thinfilms-andcoatings-deposited-by-pvd-and-cvd-technology>. (accessed 20.08.13.).
151. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Hard nanocomposite coatings, their structure and properties. In: Ebrahimi, F. (Ed.), *Nanocomposites New Trends and Developments.* InTech, Croatia. 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/50567>. Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-new-trends-and-developments/hard-nanocomposite-coatingstheir-structure-and-properties>. (accessed 20.08.13.)
152. Аксенов И.И., Антуфьев Ю.П., Брень В.Г., Хороших В.М. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов. *Химия высоких энергий.* 1986. Т.20, №1. С. 82-86.
153. Khan S., Mehmood M., Ahmad I. et al. Structural and electrical resistivity characteristics of vacuum arc ion deposited zirconium nitride thin films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. Vol. 30. P.486–493.

154. Ильичев Л.Л., Рудаков В.И. Свойства ионно-плазменных покрытий. *Вестник КИУ*. 2005. №2. С. 86-89.
155. Menghani J.V., Pai K.B., Totlani M.K., Jalgoankar N. Investigation on Corrosion Behaviour of ZrN Thin Films in Industrial Environment. *10th Int'l Conference on Innovations in Science, Engineering, Computers and Technology (ISECT-2017)*. Dubai (UAE), 2017. P.33-38.
156. Brown R., Alias M.N., Fontana R. Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films. *Surface and Coatings Technology*. 1993. Vol. 62. P. 467-473.
157. Kovalev I.A., Shokodko A.V., Ogarkov A.I. et al. Phase Transformations in the Surface Layer of Compact Zirconium Nitride-Based Ceramics. *Inorganic Materials*. 2019. Vol. 55. P.724–729.
158. Harrison R.W., Lee W.E. Mechanism and Kinetics of Oxidation of ZrN Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98, No.7. P.2205–2213.
159. Wu Z.T., Qi Z.B., Jiang W.F. et al. Influence of Niobium Addition on Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of ZrN Coatings. *Thin Solid Films*. 2014. Vol.570. P. 256–61.
160. Krusin-Elbaum L., Wittmer M. Oxidation kinetics of ZrN thin films. *Thin Solid Films*. 1983. Vol.107. №1. P.111–116.
161. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Соболев О.В. и др. Свойства нанокompозитных нитридных покрытий. *ФИП*. 2011. Т.9, № 4. С.284-321.
162. Khan M.A., Gondal M.A., Khawaja E.E. A gas pressure sensor based on ZrO<sub>2</sub> thin films for use at high temperatures. *International Journal of Electronics*. 2000. Vol. 87, NO. 2. P. 227-234.
163. Garg N., Bera S., Mangamma G. et al. Study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> interface of ZrO<sub>2</sub> coating grown by hydrothermal process on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P.597-604.
164. Жигачев, А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.



165. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И. и др. Современная оксидная керамика и области ее применения. *Конструкции из композиционных материалов*. 2007. № 1. С. 3–13.
166. Liu X., Huang A., Ding C., Chua P.K. Bioactivity, Cytocompatibility of Zirconia ( $ZrO_2$ ) Films Fabricated by Cathodic Arc Deposition. *Biomaterials*. 2006. №27. P. 3904–3911
167. Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н. и др. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии. *Перспективные материалы*. 2010. № 3. С. 44–48.
168. Manicone P.F., Rossi I.P., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *Journal of dentistry*. 2007. V.35. P. 819 – 826.
169. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999. V.20. P.1–25.
170. Randeniya L., Bendavid A., Martin Ph. et al. Thin film composites of nanocrystalline  $ZrO_2$  and diamond-like carbon: Synthesis, structural properties and bone cell proliferation. *Acta Biomaterialia*. 2010. №6. P.4154–4160.
171. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. Москва: Изд. «Металлургия», 1969. 191с.
172. Nishino Y., Krauss A., Lin Y., Gruen D.M. Initial oxidation of zirconium and zircaloy-2 with oxygen and water vapor at roomtemperature. *J. Nucl. Mater.* 1996. Vol. 228, №3. P.346-353.
173. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
174. Pugachov A.T., Starikov V.V., Taranukha A.V. et al. Investigation of Charge Transfer and Degradation Features in Bilayer Zr- $ZrO_2$ . *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012. Vol. 21, №4. P.553-557.

175. Черняева, Т.П., Стукова А.И., Грицина В.М. Поведение кислорода в цирконии. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2000. № 2. С. 71–85
176. Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз наночастиц  $ZrO_2$  в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления. *Физика твердого тела*. 2015. Том 57. С.2251-2253.
177. Багмут А.Г., Багмут И.А., Резник Н.А. Формирование микрокристаллов кубической фазы  $ZrO_2$  при кристаллизации аморфных пленок, осажденных методом лазерной абляции Zr в атмосфере кислорода. *Физика твердого тела*. 2016. Том 58, Вып. 6. С.1221-1224.
178. Kuwabara A., Tohei T., Yamamoto T., I. Tanaka, Ab initio lattice dynamics and phase transformations of  $ZrO_2$ . *J. Phys. Rev. B*. 2005. Vol.71. P.1–7.
179. Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий. *Наука и техника*. 2015. № 5. С. 26–32.
180. Ильющенко А.Ф. и др. Моделирование порообразования при формировании теплозащитных плазменных покрытий на основе диоксида циркония. *Порошковая металлургия*. 2011. Вып. 34. С. 36–40.
181. Ильющенко А.Ф. и др. Математическая модель тепловых процессов, происходящих при формировании покрытий на основе  $ZrO_2$ . *Порошковая металлургия*. 2009. Вып. 32. С. 9–20.
182. Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П. Диспергирование диоксида циркония импульсным лазерным излучением. *Журнал технической физики*. 2011. Том 81, Вып. 2. С.98-102.
183. Inner J., Vaidhyathan B., Paul A., et al. Compositional effects in nanostructured yttria partially stabilized zirconia. *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* 2011. №8. P. 766 – 782.

184. Kosmač T., Swain M.V., Claussen N. The role of tetragonal and monoclinic  $ZrO_2$  particles in the fracture toughness of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites. *Materials Science and Engineering*. 1985. Vol.71. P.57-64.
185. Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal - Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V.92, No. 9. P. 1901-1920.
186. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental materials*. 2008. Vol.24. P.289–298.
187. Заводинский В.Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием. *Перспективные материалы*. 2005. № 2. С. 5–9.
188. Muñoz M.C., Gallego S., Beltrán J.I., Cerdá J. Adhesion at metal- $ZrO_2$  interfaces. *Surface Science Reports*. 2006. Vol.61, №7. P. 303-344.
189. Suhail M.H., Krishna M.G., Rao G.M., Mohan S. Synthesis and properties of zirconia thin films. *Bull. Mater. Sci.* 1994. Vol. 17, No. 6. P. 855-862.
190. Багмут А.Г., Береснев В.М. Кинетика электронно-лучевой кристаллизации аморфных пленок  $ZrO_2$ , полученных ионно-плазменным и лазерным напылением. *Физика твердого тела*. 2017. Том 59, Вып.1. С.144-148.
191. Randeniya L., Bendavid A., Martin Ph. et al. Thin film composites of nanocrystalline  $ZrO_2$  and diamond-like carbon: Synthesis, structural properties and bone cell proliferation. *Acta Biomaterialia*. 2010. №6. P.4154-4160.
192. Codato S., Carta G., Rossetto G., Rizzi G. MOCVD growth and characterization of  $ZrO_2$  thin films obtained from unusual organo zirconium precursors. *Advanced Materials*. 1999. Vol. 11, Issue 11. P. 1591-164.
193. Zhang Q., Li X., Shen J. et al.  $ZrO_2$  thin films and  $ZrO_2/SiO_2$  optical reflection filters deposited by sol-gel method. *Materials Letters*. 2000. Vol. 45, Issue 6. P. 311-314.

194. Durán A., Castro Y., Conde A., Damborenea J. J. Sol-Gel Protective Coatings for Metals. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. 2018. P.2369-2433.
195. Banerjee M., Srinivasan N.B., Zhu H. et al. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> and ZrN Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Employing New Zr Precursors. *Crystal Growth & Design*. 2012. №12. P.5079–5089.
196. Cubillos G.I., Bethencourt M., Olaya J.J. Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding. *Applied Surface Science*. 2015. Vol.327. P. 288-295.
197. Rodrigo K., Knudsen J., Pryds N. et al. Characterization of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition (PLD) on various substrates. *Applied Surface Science*. 2007. Vol.254. P.1338-1342.
198. Тарасенко Ю.П., Царева И.Н., Бердник О.Б., Фель Я.А. Структура и физико-механические свойства жаростойких газоплазменных покрытий NiCrCoAlY/ZrO<sub>2</sub> для турбинных лопаток газотурбинных двигателей. *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2011. №3(27). С.164-169.
199. Zegtouf H., Saoula N., Azibi M., et al. Influence of substrate bias voltage on structure, mechanical and corrosion properties of ZrO<sub>2</sub> thin films deposited by Reactive Magnetron Sputter Deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol.393. P.125821.
200. Сергеев В.П., Нейфельд В.В., Сунгатулин А.Р. и др. Увеличение термоциклической стойкости покрытий на основе Zr–Y–O, полученных методом магнетронного осаждения. *Известия ТПУ*. 2010. Т.317, № 2. С. 12 -18.
201. Оковитый В.В., Девойно О.Г., Оковитый В.А., Асташинский В.М. Технологические особенности формирования теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония. *Наука и техника*. 2016. Т. 15, № 3. С. 193–199.

202. Renteria A.F., Saruhan B., Schulz U. et al. Effect of morphology on thermal conductivity of EB-PVD PYSZ TBCs. *Surface & Coatings Technology*. 2006. № 201. P. 2611–2620.
203. Jang B.K., Sun J., Kim S. et al. Thermal conductivity of  $ZrO_2$  4 mol %  $Y_2O_5$  thin coatings by pulsed thermal imaging method. *Surface & Coatings Technology*. 2015. № 284. P. 57-62.
204. Nicholls. J. R., Lawson K.J., Jolmstone A., Rickerby D.S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. *Surface and Coatings Technology*. 2002. №151-152. P. 383-391.
205. Bender M., Gagaoudakis E., Douloufakis E. et al. Production and Characterization of ZincOxide Thin Films for Room Temperature Ozone Sensing. *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 418. P. 45.
206. Zhou H., Yi D., Yu Z. et al. Preparation of AluminumDoped Zinc Oxide Films and the Study of Their Microstructure,Electrical and Optical Properties. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 6909.
207. Preusser S., Slimming U., Wippermann K. Optical and electrochemical investigation of  $ZrO_2$  thin films (from NM to MM thickness). *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39, Issue 8-9. P. 1273-1280.
208. J.J. Yu, Ian W Boyd  $ZrO_2$  films deposited by photo-CVD at low temperatures // *Applied Physics A*, 2002, 75(4):489-491.
209. Boujnah M., Labrim H., Allam K. et al. Magnetic and Electronic Properties of Point Defects in  $ZrO_2$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2012. Vol.26, №7. P.2429-2434.
210. Погребняк А.Д., Дядюра К.А., Гапонова О.П. Особенности термодинамических процессов на контактных поверхностях многокомпонентных нанокompозитных покрытий с иерархическим и адаптивным поведением. *Металлофиз. новейшие технол.* 2015. Т. 37, № 7. С. 899-919.
211. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М. и др. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной

поверхности: монография. Сумы: Сумский государственный университет, 2012. 683 с.

212. Alontseva D.L., Bratushka S.N., Il'yashenko M.V. et al. Formation of stable nanostructured phases in plasma-jet-treated Ni-Cr powder coatings. *The Physics of Metals and Metallography*. 2012. Vol.113, No.8. P.785-794.

213. Munz W.D., Donohue L.A., Hovsepien P.Eh. Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN-based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol.125. P.269-277.

214. Немченко У.С., Береснев В.М., Клименко С.А. и др. Износостойкость многокомпонентного покрытия системы (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N при повышенной температуре. *Сверхтвердые материалы*. 2015. №5. С.39-44.

215. Fox-Rabinovich G., Kovalev A., Aguirre M.H. et al. Evolution of self-organization in nano-structured PVD coatings under extreme tribological conditions. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol.297. P.22-32.

216. Vereshchaka A.A., Vereshchaka A.S., Mgaloblishvili O. et al. Nano-scale multilayered-composite coatings for the cutting tools. *Int. J. Adv. Manufacturing Technol.* 2014. Vol.72 (1-4). P.303-317.

217. Sun Y., Lu C., Yu H. et al. Nanomechanical properties of TiCN and TiCN/Ti coatings on Ti prepared by filtered arc deposition. *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 625. P. 56–64.

218. Береснев В.М., Копейкина М.Ю., Клименко С.А. Многокомпонентные и многослойные вакуумно-дуговые покрытия для режущего инструмента. *ВАИТ*. 2008. №1. С.152–158.

219. Lin J., Moore J.J., Mishra B. et al. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P.1554-1564.

220. Liu A.H., Deng J.X., Zhang H. Wear and Friction Properties of TiN, TiAlN and CrAlN PVD Coatings. *Advances in materials manufacturing science and technology XIV*. 2012. Vol.697–698. P.436–439.
221. Zhang G.P., Gao G.J. Influence of pulsed substrate bias on structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 7274-7279.
222. Faga M.G., Gautier G., Calzavarini R. et al. AlSiTiN nanocomposite coatings developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations. *Wear*. 2007. Vol.263. P.1306-1314.
223. Pogrebnyak A.D., Kravchenko Ya.O., Bondar O.V. et al. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54, No. 2. P. 298–316.
224. Misiruk I.O., I.E. Garkusha, Romaniuk S.P. et al. Effect of deposition parameters on microstructure and tribomechanical properties of hard CA-PVD multi-component TiAlCrN and TiAlCrCN coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2020. №6. P.123-126
225. Barshilia H.C., Acharya Sh., Ghosh M. et al. Performance evaluation of TiAlCrYN nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system. *Vacuum*. 2010. Vol.85. P.411-420.
226. Dong Y., Zhao W., Yue J., Li G. Crystallization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanomultilayers. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V.89. P.121916.
227. Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review. *Surf. and Coat. Technol.* 2005. V.198. P.2–8.
228. Lee S.Y., Kim G.S., Hahn J.H. Effect of the Cr content on the mechanical properties of nanostructured TiN/CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 177–178. P. 426–433.



229. Miao Q., Cui C.E., Pan J.D. CrN–TiN multilayer coating on magnesium alloy AZ91 by arc-glow plasma depositing process. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, №9-11. P. 5077–5080.
230. Nordin M., Larsson M., Hogmark S., Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*. 1999. Vol. 232. P. 221-225.
231. Dück N. Gamer W. Gesatzke M. et al. Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 142-144. P.579 -584.
232. Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., et al. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. *Applied Surface Science*. 2009. V.255. P.4020–4026.
233. Zhang J.J., Wang M.X., Yang J. et al. Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, №9-11. P. 5186-5189.
234. Barshilia H.C., Prakash M.S., Poojari A., Rajam K.S. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. *Thin Solid Films*. 2004. Vol.460. P. 133–142
235. Azadi M., Rouhaghdam A.S. Effect of number of layers on the toughness of TiN/TiC multilayer coatings. *J. Microstructure and Materials Properties*. 2014. Vol. 9, No. 6. P.500-515.
236. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В. и др. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства. *Перспективные материалы*. 2003. № 4. С. 75-78.
237. Ziebert C., Ulrich S. Hard multilayer coatings containing TiN and/or ZrN: A review and recent progress in their nanoscale characterization. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2006. V.24, №3. P.554-583.
238. Hovsepian P.E.H., Lewis D.B., Munz W.D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 133–134. P. 166-175.

239. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A. et al. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiNx nanolaminated coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016. V.308. P.158-167.
240. Saladukhin I., Abadias G., Uglov V., et al. Structural Properties and Oxidation Resistance of ZrN/SiNx, CrN/SiNx and AlN/SiNx Multilayered Films Deposited by Magnetron Sputtering Technique. *Coatings*. 2020. V.10. P.1-17.
241. Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N. et al. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. *Applied Surface Science*. 2009. V.255. P.4020–4026.
242. Pavlov K., Gorchakov K., Gorchakova S. et al. Multi-layer Ti-based Coating Obtained by Arc PVD Method. *Materials Science*. 2013. P.1-6.
243. Столбовой В. А. Влияние толщины слоев многослойного покрытия TiN/MoN и глубины азотирования на структурные и механические характеристики стали 12X18H10T. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2017. Т. 2, № 2–3. С. 80–85.
244. Столбовой В. А. Влияние толщины периода многослойного покрытия MoN/CrN на физико-механические характеристики. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т. 1, № 3. С. 320–328.
245. Андреев А.А., Шулаев В.М. Субмикрослоистые композиционные покрытия TiN-CrN на стали. *Физическая инженерия поверхности*. 2005. Т. 3, № 1-2. С. 41-43.
246. Steyer Ph., Mege A., Pech D. et al. Influence of the nanostructuring of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel. *Surf. Coat. Technol.* 2008. V.202, №11. P.2268–2277.
247. Zhifeng L. Qingqing Zh. Xiaodong Zh. et al. Corrosion performance of ZrN/ZrO<sub>2</sub> multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating. *Applied Surface Science*. 2018. V.431. P. 170-176.
248. Аксенов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М. Формирование потоков металлической плазмы: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1984. 83 с.

249. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента М.: Машиностроение, 2008. 311 с.
250. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 318 с.
251. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991. 208 с
252. Каменева, А.Л., Ключков А.Ю. Особенности получения наноструктурированных ионно - плазменных пленок с заданными свойствами: моногр. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. 126 с.
253. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. и др. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. 209 с.
254. Щербаков Ю.В., Кашфуллин А.М. Современные способы восстановления и упрочнения деталей : учебное пособие. – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2018. 191 с.
255. Скобло Т.С., Рыбалко И.Н., Марков А.В. и др. Применение наноалмазов для повышения качества восстанавливаемого слоя наплавкой. *Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК: материалы Международной научно-практической конференции*. Минск: БГАТУ, 2014. № 41. С. 258-261.
256. Енергозберігаючий спосіб підвищення зносостійкості виробів модифікуванням мастила вторинною сировиною: пат. №108224 Україна, МПК (2016.01) СІОМ 101/00. u 2015 12910. заявл. 28.12.15.; опубл. 11.07.16., Бюл. № 13.
257. Соколов Г.Н., Лысак В.И., Трошков А.С. и др. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама. *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 6. С. 41-47.

258. Лившиц Л.С. и др. Структура и свойства износостойких покрытий полученных способом плазменно-дуговой технологии. *Трение и износ*. 1990. Т. 1, № 2. С. 259-261.

259. Спосіб визначення товщини захисних оксидних плівок, що формуються при терті: пат. №107500 Україна, МПК G01B 21/8 (2006.01). u 2015 12140. заявл. 07.12.15.; опубл. 10.06.16., Бюл. № 11.

260. Пантелеенко Ф. И., Ворошин Л.Г., Любецкий С.Н. Влияние структуры защитных покрытий на их износостойкость. *Трение и износ*. 1991. Т.12, № 2. С. 310-314.

261. Гордин С.О., Смирнов А.Н., Князьков В.Л. Состав износостойкого покрытия для износостойкой наплавки. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2015. № 2. С. 106 – 108.

262. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С. и др. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама. *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 6. С. 18 – 25.

263. Соколов Г.Н., Трошков А.С. Влияние нанодисперсных карбидов WC и никеля на структуру и свойства наплавленного металла. *Сварка и диагностика*. 2011. № 3. С. 36 – 38.

264. Скобло Т. С., Рыбалко И.Н., Сидашенко А. И., Тихонов А.В. Применение модифицирующей присадки — глины при восстановительной наплавке деталей. *Сварочное производство*. 2020. № 7. С. 41-49.

265. Скобло Т. С., Сидашенко А. И., Власовец В. М. и др. Влияние модифицирования углерод- и медьсодержащими добавками вторичного сырья при восстановлении деталей электродуговой наплавкой. *Вестник ХНТУСХ им. П. Василенко*. 2014. № 146. С. 227-231.

266. Скобло Т. С., Сидашенко А. И., Мартыненко А. Д. и др. Применение шлакообразующих смесей при производстве и реновации изделий. Х.: Полосатая типография, 2016. 284 с.

267. Марков А. В. Утилизация боеприпасов для вторичного использования при производстве и восстановлении деталей. *Промышленность в фокусе*. 2013. № 8. С. 52-55.

268. Марков А. В., Мальцев Т. В. Использование вторичного сырья для модифицирования при восстановлении деталей наплавкой. *Матеріали VIII Міжнародної конференції молодих учених та спеціалістів зварювання та споріднені технології*. Київ, 2015. С.112

269. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Мартыненко А.Д. и др. Применение шлакообразующих смесей при производстве и реновации изделий: Монография. Х.: Полосатая типография, 2016. 285с.

270. Гончаренко А. А., Телятников В. В., Власовец В. М. и др. Применение порошков наноалмазов и шунгита для упрочнения изделий при наплавке. *Промышленность в фокусе*. 2014. № 10. С. 56-57.

271. Скобло Т.С., Рыбалка И.Н., Марков А.В. и др. Применение наноалмазов для повышения качества восстанавливаемого слоя наплавкой. *Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК: материалы Международной научно-практической конференции*. Минск, 2014. Ч. 1. С .258-261.

272. Енергозберігаючий спосіб підвищення зносостійкості виробів модифікуванням мастила вторинною сировиною: *пат. №108224 Україна*, МПК (2016.01) СІОМ 101/00. u 2015 12910. заявл. 28.12.15.; опубл. 11.07.16., Бюл. № 13.

273. Спосіб визначення товщини захисних оксидних плівок, що формуються при терті: *пат. №107500 Україна*, МПК G01B 21/8 (2006.01). u 2015 12140. заявл. 07.12.15.; опубл. 10.06.16., Бюл. № 11.

274. Гончаренко А.А., Телятников В.В., Власовец В.М. и др. Применение порошков наноалмазов и шунгита для упрочнения изделий при наплавке. *Промышленность в фокусе*. 2014. № 10 (22). С. 56-57.

275. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Власовец В.М. и др. Влияние модифицирования углерод- и медьсодержащими добавками вторичного сырья при восстановлении деталей электродуговой наплавкой. *Вісник*

*ХНТУСГ ім.П. Василенка «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. 2014. Вип. 146. С. 227-231.

276. Спосіб відновлення деталей дисперснозміцнених або зі значним скупченням неметалевих включень сталей: пат. № 128982 Україна. u 2018 05772. заявл. 23.05.2018; опубл. 10.10.18., Бюл. № 19.

277. Скобло Т. С., Сідашенко О. І., Романюк С. П., и др. Особливості структуроутворення під час модифікування покриттів для деталей з дисперснозміцнених сталей. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55. № 6. С.96-104.

278. Skoblo T.S., Rybalko I.N., Tihonov A.V., Maltsev T.V. Improving the wear resistance of hoe blades by modifying of restoration coatings. *Problems of Tribology*. 2019. № 94 (4). С. 27-32.

279. Скобло Т.С., Сідашенко А.И., Романюк С.П. и др. *Применение нанотехнологий в машиностроении. Технический сервис агропромышленного, лісового та транспортного комплексів*. 2019. № 15. С. 19-30.

280. Спосіб підвищення властивостей покриттів модифікаванням при наплавленні: пат. №117615 Україна, МПК В22D 19/08, В22D 19/10. u201701633. заявл. 20.02.17.; опубл. 26.06.17., Бюл. № 12.

281. Комбінований спосіб модифікування для підвищення якості відновлення виробів: пат. №121869 Україна, МПК В23К 26/342, С04В 41/87 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Тришевський О.І., Романюк С.П., та інш.; u201702218. заявл. 09.03.17.; опубл. 26.12.17., Бюл. № 24.

282. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості спряжень при відновленні деталей: пат. №137676 Україна, МПК (2019.01), В23Р 6/04 (2006.01), В23К 9/00, В23К 35/22 (2006.01), С23С 8/00. a201812861, заявл. 26.12.2018; опубл. 11.11.2019, Бюл.№ 21.

283. Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. et al. Specific Features of Structure Formation in the Course of Modification of the Coatings on Products Made of Dispersion-Hardened Steels. *Materials Science*. 2020. Vol. 55. P.884–891.

284. Склад детонаційної шихти з алмазами для модифікування: пат. №144463 Україна, МПК (2020.01), C01B 32/25 (2017.01), B82B 3/00, B01J 3/08 (2006.01). и 2019 05788. заявл. 27.05.2019; опубл. 12.10.2020, Бюл.№ 19.
285. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. и др. Повышение износостойкости упрочненных и восстановленных деталей покрытием с применением модифицирования вторичным сырьем. *Проблеми трибології "Problems of Tribology"*. 2017. № 3. С. 51-55.
286. Скобло Т.С., Романюк С.П., Омельченко Л.В. Исследование влияния способа наплавки на свойства металла восстанавливаемой детали. *Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. 2017. Вип. 183. С. 145-150.
287. ГОСТ 5950 Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали.
288. Аксёнов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А. и др. Вакуумная дуга: источник плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. Киев: «Наукова думка» НАН Украины, 2012. 727 с.
289. Романюк С. П. Качество пленочного покрытия, нанесенного на тонкостенный режущий инструмент. *Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми конструювання, виробництва та експлуатації сільськогосподарської техніки»*. Кропивницький, 2017. С. 134-135.
290. Romaniuk S. P., Pankova O. V. Improvement of durability of thing-walled cutting tools by tin coating. *Scientific edition. Abstracts. IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies»*. Kyiv, 2017. P.154.
291. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of cutting knives strengthened by PVD nanocomposite coatings. *Scientific edition. Abstracts. International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion*. Kharkiv, 2018. P. 168.



292. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2018. № 6. P. 300-303.
293. Romaniuk S.P., Taran A.V., Garkusha I.E. et al. Arc-PVD ZrN and ZrCN coatings obtained with modified curvilinear magnetic filter and plasma source. *Abstract book. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials"* (NANO-2019). Lviv, 2019. P.434.
294. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Anti-corrosion ceramic coatings on the surface of Nd-Fe-B repelling magnets. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. №1. P.116-119.
295. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramic PVD coatings on Nd-Fe-B permanent magnets. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol. 15, № 1. P.13-20.
296. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. ZrO<sub>2</sub>/ZrN multilayers on bare sintered NdFeB magnets by ion-plasma deposition with pulsed biasing. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24, № 1. P. 9-20.
297. Спосіб одержання детонаційної шихти з алмазною фракцією: пат. № 138685 Україна, МПК В22D 19/00, В22D 19/08. u 2019 04939. заявл. 10.05.2019; опубл. 10.12.2019, Бюл.№ 23.
298. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сайчук О.В. та інші. Склад детонаційної шихти з алмазною фракцією для модифікування покриттів. *Промисловість в фокусі*. 2020. №11 (94). С.54-56.
299. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. та інші. Теоретическая оценка формирования зерен конгломерата шихты. *Промышленность в фокусе*. 2019. №8(80). С.55-57.
300. Cullity D.V. Elements of X-ray Diffraction, 2nd edn. Addison Wesley, 1978.
301. Мощенко В.И., Лазарова Н.А., Тарабанова В.П. Методы определения твердости материалов. Х.:НТМТ, 2014. 308с.

302. Метод визначення гетерогенної структурної неоднорідності: пат. №137100 України, МПК (2006), G01N 1/00, G01N 3/00 G01N 27/00 G01D 21/00. № u201805708. заявл. 22.05.2018.; опубл. 10.10.2019, Бюл. № 19.
303. ГОСТ 22761-77. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Бринеллю переносными твердомерами статического действия.
304. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear*. 2000, V. 246, P. 1-11.
305. Veprek S. The search for novel superhard material. *J. Vac. Sci. Tech.* 1999. Vol. 17, No. 5. P. 2401-2420.
306. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
307. Cavaleiro A., Hosson J.Th.M. De. Nanostructured Coatings. *Springer Science+Business Media*. 2006. P. 651
308. Толмачёва Г.Н., Куприн А.С. Применение метода наноиндентирования для исследования механических свойств сверхтвёрдых покрытий на основе нитрида титана. *ФИП*. 2011. Т. 9, № 2. С. 157-163.
309. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. Исследования свойств нанопокровий на режущем инструменте методом наноиндентирования. *Агротехника и энергообеспечение*. 2014. №4. С.92-100.
310. Saha R., Nix W.D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Mater.* 2002. №50. P. 23–38.
311. Tokarev O.A., Demchyshyn A.V., Avtonomov G.A. The structure and mechanical properties of multilayer nanocrystalline TiN/ZrN coatings obtained by vacuum-arc deposition. *Processing and Application of Ceramics*. 2007. Vol. 1, № 1–2. P.43–47.

312. Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Erdybaeva N.K., et al. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings, *Przegląd Elektrotechniczny*. 2015. N 12. P. 228-233.
313. Bondar O.V., Stolbovoy V.A., Kylyshkanov M.K. et al. Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2015. №1. P. 233–236.
314. Спосіб оцінки якості тонкостінних виробів, зміцнених покриттями: пат. №108061 Україна, МПК (2016.01) G01N 27/00, G01B 7/24, G01N 3/08. №u201601141. заявл. 10.02.2016.; опубл. 24.06.16., Бюл. № 12.
315. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of strengthening nanocoatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. №1(25). p. 225-228.
316. Romaniuk S. Mathematical modeling in Material Science for technical profile students. *Book of abstracts: 10th Interdisciplinary Conference on Nature Human Culture*, Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, 2019. P.57.
317. Скобло Т.С., Романюк С.П., Мальцев Т.В. Использование оптико - математического метода для оценки структурной неоднородности деталей. *Материалы IV международной научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов «Энергосбережение и эффективность в технических системах»*. Тамбов, 2017. С.429-430.
318. Романюк С.П. Новый комплексный подход математического моделирования металлографических изображений структуры. *Матеріали XVII міжнародної науково-технічної конференції «Удосконалювання енергоустановок методами математичного і фізичного моделювання»*. Харків, 2019. С.10.

319. Волошина А.О., Романюк С.П. Оценка качества инструмента неразрушающими методами контроля. *Матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет - конференції «Інноваційні розробки студентів та молодих науковців в галузі технічного сервісу машин»*. Харків, ХНТУСГ, 2017. С.33-34.
320. Фрактография и атлас фрактограмм. Справочник. / под ред. Дж. Феллоуза. М.: Металлургия, 1982. 489 с.
321. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2018. №6. P. 300-303.
322. ГОСТ 5950 Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали.
323. Romaniuk S.P. New Comprehensive Approach to Mathematical Modeling of Metallographic Images of Tool Structures. *Journal of mechanical engineering*. 2019. Vol. 22, № 4. С.67-73.
324. Скобло Т. С., Романюк С.П., Белкин Е.Л. Применение математической статистики при исследовании износа ножей в кондитерском производстве. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2014. № 6. С.46-50.
325. Скобло Т.С., Белкин Е.Л., Романюк С.П. Методика математической оценки фазового состава стали. *Вестник ХНТУСГ*. 2014. Вып. 146. С. 8-24.
326. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Белкин Е.Л. Применение оптико - математического метода для описания неоднородности структуры режущего инструмента. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2017. №8. С. 159-166.
327. Тимків О.В. Аналіз методів розрахунку режимів роботи систем магістральних газопроводів. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2014. № 1(50). С.93-99.

328. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Старс, 2006. 720 с.
329. Переверзев Д. А. Задачи теплового состояния базовых и маневренных турбоагрегатов. К.: Наук. думка, 1980. 216 с.
330. Калиткин Н.Н. Численные методы: учеб. пособие / Под ред. А.А. Самарского. М.: Наука, 1978. 512 с.
331. Бабе Г. Д., Бондарев Э. А., Воеводин А. Ф. Идентификация моделей гидравлики. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980. 160 с.
332. Роуч П. Вычислительная гидродинамика / Пер.с англ. Гущин В.А., Митницкий В.Я. М.: Мир, 1980. 616 с.
333. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Surface Morphology and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Evaporated CrN and TiN Coatings on Cutting Tool. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13, №4. P.477-481.
334. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Демченко С.В. Исследование характера структурной деградации металла упаковочных ножей. *Промышленность в фокусе*. 2017. №12. С.53-57.
335. Романюк С.П. Підвищення зносостійкості пакувального інструмента в процесі експлуатації. *Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка «Проблеми надійності машин»*. 2019. Вип. 205. С. 206-210.
336. Спосіб нанесення багат шарових нанопокриттів: пат. №100201 Україна, МПК (2015.01) С23С 14/00.; u 201501556. заявл. 23.02.2015.; опубл. 10.07.15., Бюл. № 13.
337. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. и др. Разработка технологического процесса повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного инструмента. *Вісник ХНТУСГ*. 2016. Вип. 168. С. 3 - 9.
338. Положий К.И., Береснев ВМ. Подавление капельной фазы в вакуумно - дуговых распылительных системах. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2005. №5. С.69-72.
339. Береснев В.М., Толлок В.Т., Швец О.М. и др. Микро-нанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового

осаждения с использованием ВЧ-разряда. *ФИП*. 2006. Т.4, № 1-2. С.104-109.

340. Pogrebnjak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M. et al. Features of the Structural State and Mechanical Properties of ZrN and Zr(Ti)-Si-N Coatings Obtained by Ion-Plasma Deposition. *Techn. Phys. Let.* 2009. Vol. 35, No. 10. P.925-928.

341. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості тонкостінного ріжучого інструменту: пат. №101699 Україна, МПК (2006.01) С23С 14/48, С23С 14/16. №u201503179. заявл. 06.04.2015.; опубл. 25.09.15., Бюл. № 18.

342. Gasilin V.V., Nezovybat'ko Yu.N., Zavaleyev V.A., et al. Coating in the ARC discharges with plasma flow filtration. *ВАИТ*. 2006. №6. P.210-212.

343. Романюк С. П., Стеценко С. С. Исследование особенностей структурообразования упрочняющих нанопокровов. *Материалы международной научно-технической конференции «Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении»*, Одесса, ОНПУ, 2018. С. 156 – 158.

344. ГОСТ 14959-2016Metalloprodukcija iz resorno-pruzhinnoj neleghirovannoj i leghirovannoj stali. Tehnicheskie uslovija.

345. Скобло Т.С., Романюк С. П. Статистический анализ износа режущего инструмента в перерабатывающей промышленности. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2013. № 7. -С.46-48.

346. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Романюк С. П. Кинетика структурных изменений ножей в процессе трения при переработке продукции. *Научное обозрение*. 2014. №4. С.197-204.

347. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Strengthening method for thin-walled knives with multi-layer nanocoatings and quality assessment by non-destructive method. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. №3. P. 333-338.

348. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2018. №6. P. 300-303.
349. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Influence of plasma based on implantation and deposition method on structure, internal stress, mechanical properties of nano-crystalline bioinert ZrN coatings. *Book of abstracts. 11th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'11)*. Batumi, 2019. P.84-85.
350. Kothari D.C., Kale A.N. Recent trends in surface engineering using cathodic arc technique. *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 158-159. P.174–179.
351. Balaceanu M., Braic V., Ki A. et al., Characteristics of arc plasma deposited TiAlZrCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol.202, Issue 16. P.3981–3987.
352. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Structure and properties of nanostructured ZrN coatings obtained by vacuum-arc evaporation using RF discharge. *Nanotechnology Perceptions*. 2018. Vol. 14, № 3. P.167-178.
353. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Synthesis and characterisation of nanocrystalline ZrN PVD coatings on AISI 430 stainless steel. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. №1. P. 243-247.
354. Romaniuk S.P., Taran A.V., Garkusha I.E. et al. Arc-PVD ZrN and ZrCN coatings obtained with modified curvilinear magnetic filter and plasma source. *Abstract book. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials"* (NANO-2019). Lviv, 2019. P.434.
355. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Production and characterization of CA-PVD ZrN and ZrCN coatings on aisi d3 high-carbon tool



steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24, № 2. P.109-120.

356. Brown R., Alias M.N., Fontana R. Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films. *Surface and coating technology*. 1993. №62. P.467–473.

357. Thin film characterisation by advanced X-ray diffraction techniques / Editors Cappuccio G., Terranova M.L. Frascati: Laboratori Nazionali di Frascati, 1996. 388 p.

358. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Anti-corrosion ceramic coatings on the surface of Nd-Fe-B repelling magnets. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. №1. P.116-119.

359. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramic PVD coatings on Nd-Fe-B permanent magnets. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol. 15, № 1. P.13-20.

360. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. ZrO<sub>2</sub>/ZrN multilayers on bare sintered NdFeB magnets by ion-plasma deposition with pulsed biasing. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24, № 1. P. 9-20.

361. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. М.: Металлургия, 1969. 191 с.

362. Спосіб підвищення зносостійкості ріжучого інструмента нанесенням багатошарового наноструктурного покриття: пат. №144854 Україна, МПК (2020.01), С23С 8/00. u202003544. заявл. 12.06.2020; опубл. 26.10.2020., Бюл.№ 20.

363. Романюк С.П. Исследование стабильности свойств наноструктурных покрытий на нано- и микроуровне. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2019. №17. С.83-91.

364. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. Математическая оценка неоднородности структуры режущего

інструмента, упрочненого покриттям CrN. *Вестник ХНАДУ*. 2018. Вип.80. С. 74-79.

365. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Belkin Ye. L., Maltsev T.V. Estimation of local inhomogeneity of multilayer nanostructured ZrN/ZrO<sub>2</sub> coating. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2021. №1. P.106 -109.

366. Романюк С.П. Математический метод исследования структуры упрочняющих нанопокровтий. *Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Динаміка, міцність та моделювання в машинобудуванні»*. 2020. С.270-271.

367. Скобло Т.С., Романюк С. П., Белкин Е.Л., Романченко В.Н. Разработка нового подхода микроскопического анализа структуры покровтий. *Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів»*. 2020. С.60-67.

368. Скобло Т.С., Романюк С. П., Белкин Е.Л. Методика математической оценки фазового состава стали. *Вісник ХНТУСГ*. 2014. №146. С. 8-24.

369. Романюк С.П. Исследование влияния технологии осаждения на степень неоднородности структуры формируемых покровтий. *Вісник ХНТУСГ ім. П. Василенка «Інноваційні проекти у галузі технічного сервісу машин»*. 2019. Вип. 201. С. 181-190.

370. Романюк С.П. Застосування цифрових технологій для аналізу зображень наноструктурних покровттів. *Збірник матеріалів міжнародної науково-методичної конференції «Проблеми надійності машин»*. Харків, ХНТУСГ, 2019. С.52-53.

371. Скобло Т.С., Сидашенко А.И., Рыбалко И.Н. Напряжения и деградация структуры, формируемые в бурильных трубах при эксплуатации. Монография. / Под ред. проф. Т.С. Скобло. Харьков: ООО «ПромАрт», 2018. 153с.

372. Спосіб визначення товщини захисних оксидних плівок, що формуються при терті: пат. №107500 Україна, МПК G01B 21/8 (2006.01). u 2015 12140. заявл. 07.12.15.; опубл. 10.06.16., Бюл. № 11.
373. Романюк С.П. Застосування цифрових технологій для аналізу зображень наноструктурних покриттів. *Збірник матеріалів міжнародної науково-методичної конференції «Проблеми надійності машин»*. Харків, ХНТУСГ, 2019. С.52-53.
374. Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Erdybaeva N.K. et al. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings. *Przeglad Elektrotechniczny*. 2015. N 12. P. 228-233.
375. Bondar O.V., Stolbovoy V.A., Kylyshkanov M.K. et al. Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition. *Przeglad Elektrotechniczny* 2015. N 12. P. 233–236.
376. Романюк С. П. Разработка технологического процесса восстановления поверхности деталей из высокоуглеродистой легированной стали. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії*. 2019. №. 26 (1351). С.47-51.
377. Романюк С.П. Комплексное восстановление и упрочнении деталей наплавкой, а также нанотехнологиями. *Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Сучасне матеріалознавство: ідеї, рішення, результати»*. Харків, ХАДІ, 2019. С.123-126.

# ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Скобло Т. С., Сидашенко А.И., Романюк С.П. Разработка технологического процесса повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного инструмента. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. Вип. 168. 2016. С. 3 - 9.

2. T.S. Skoblo, S.P. Romaniuk et al. Development of complex technology of strengthening of thin-walled cutting tools. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2016. No.6. P. 286-290.

3. Скобло Т.С., Романюк С.П., Омельченко Л.В. Исследование влияния способа наплавки на свойства металла восстанавливаемой детали. Х.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Ресурсозберігаючі технології, матеріали та обладнання у ремонтному виробництві»*. Вип. 183. 2017. С. 145-150.

4. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Белкин Е.Л. Применение оптико - математического метода для описания неоднородности структуры режущего инструмента. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2017. № 8. С. 159-166.

5. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. та інш. Повышение износостойкости упрочненных и восстановленных деталей покрытием с применением модифицирования вторичным сырьем. *Проблеми трибології "Problems of Tribology"*. 2017. No 3. С. 51-55.

6. Гончаренко А.А., Романюк С.П. та інш. Особенности структурообразования при модифицировании восстановленного слоя наплавкой. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного*

комплексів. 2017. №10. С. 20-28.

7. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Strengthening method for thin-walled knives with multi-layer nanocoatings and quality assessment by non-destructive method. *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. No.3. P. 333-338.

8. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. Математическая оценка неоднородности структуры режущего инструмента, упрочненного покрытием CrN. X.: *Вестник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. Вип. 80. 2018. С. 74-79.

9. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Surface Morphology and Mechanical Properties of Vacuum-Arc Evaporated CrN and TiN Coatings on Cutting Tool . *Journal of Advanced Microscopy Research*. 2018. Res. 13. No.4. P.477-481.

10. Skoblo T.S., Romaniuk S.P. et al. Study of degradation mechanism of metal-cutting tools and their hardening by ZrN PVD coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2018. No.6. P. 300-303.

11. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Structure and properties of nanostructured ZrN coatings obtained by vacuum-arc evaporation using RF discharge. *Nanotechnology Perceptions*. 2018. Vol. 14. № 3. P.167-178.

12. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of strengthening nanocoatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2019. No.1. P. 225-228.

13. Скобло Т. С., Романюк С.П., Сидашенко А.И. та інш. Применение нанотехнологий в машиностроении. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2019. №15. С. 19-30.

14. Романюк С.П. Исследование влияния технологии осаждения на степень неоднородности структуры формируемых покрытий. X.: *Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Інноваційні проекти у галузі технічного сервісу машин»*. Вип.

201. 2019. С.181-190.

15. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Nanostructured  $ZrO_2$  ceramic PVD coatings on Nd-Fe-B permanent magnets. *Nanotechnology Perceptions*. 2019. Vol. 15, No.1. P.13-20.

16. Романюк С.П. Підвищення зносостійкості пакувального інструмента в процесі експлуатації. Х.: Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства «Проблеми надійності машин». Вип.205. 2019. С.206-210.

17. Romaniuk S.P. New Comprehensive Approach to Mathematical Modeling of Metallographic Images of Tool Structures. *Journal of mechanical engineering*. 2019. Vol . 22, No. 4. P.67-73.

18. Скобло Т. С., Сідашенко О. І., Романюк С. П. та інші. Особливості структуроутворення під час модифікування покривів для деталей з дисперснозміцнених сталей. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Т. 55, № 6. С.96-103.

19. Романюк С. П. Разработка технологического процесса восстановления поверхности деталей из высокоуглеродистой легированной стали. Х.: Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. 2019. №. 26 (1351). С.47-51.

20. Романюк С. П. Исследование стабильности свойств наноструктурных покрытий на нано- и микроуровне. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2019. №17. С.83-91.

21. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al.  $ZrO_2/ZrN$  multilayers on bare sintered NdFeB magnets by ion-plasma deposition with pulsed biasing. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24, No.1. P. 9-20.

22. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Influence of plasma-



based ion implantation and deposition on the structure, internal stress, mechanical properties of nanocrystalline ZrN coatings. *Nanotechnology Perceptions*. 2020. Vol. 16, No.1. P.56-63.

23. Taran A.V., Garkusha I.E., Romaniuk S.P. et al. Production and characterization of CA-PVD ZrN and ZrCN coatings on aisi d3 high-carbon tool steel. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No. 2. P. 109-120.

24. Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Romaniuk S.P. et al. Specific Features of Structure Formation in the Course of Modification of the Coatings on Products Made of Dispersion-Hardened Steels. *Materials Science*. 2020. Vol.55. p.884–891.

25. Skoblo T.S., Romaniuk S.P., Belkin Ye. L., Maltsev T.V. Estimation of local inhomogeneity of multilayer nanostructured ZrN/ZrO<sub>2</sub> coating. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2021. No.1. P.106 - 109.

26. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості тонкостінного ріжучого інструменту: пат. №101699 Україна: МПК (2006.01) С23С 14/48, С23С 14/16 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І. та інш.; №u201503179; заявл. 06.04.2015.; опубл. 25.09.15., Бюл. № 18.

27. Спосіб нанесення багат шарових нанопокриттів: пат. №100201 Україна: МПК (2015.01) С23С 14/00 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І. та інш.; №u201501556; заявл. 23.02.2015.; опубл. 10.07.15., Бюл. № 13.

28. Спосіб оцінки якості тонкостінних виробів, зміцнених покриттями: пат. №108061 Україна: МПК (2016.01) G01N 27/00, G01B 7/24, G01N 3/08 /Скобло Т.С., Романюк С.П., Сідашенко О.І., та інш.; №u201601141; заявл. 10.02.2016.; опубл. 24.06.16., Бюл. № 12.

29. Спосіб підвищення властивостей покриттів модифікуванням при наплавленні: пат. №117615 Україна: МПК В22D 19/08, В22D 19/10 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; u201701633. заявл. 20.02.17.;

опубл. 26.06.17., Бюл. № 12.

30. Комбінований спосіб модифікування для підвищення якості відновлення виробів: *пат. №121869 Україна*: МПК В23К 26/342, С04В 41/87 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; u201702218; заявл. 09.03.17.; опубл. 26.12.17., Бюл. № 24.

31. Метод визначення гетерогенної структурної неоднорідності: *пат. №137100 Україна*: МПК (2019.01), G01N 1/00, G01N 3/00, G01N 27/00, G01D 21/00 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П., та інш.; u201805708, заявл. 22.05.2018; опубл. 10.10.19., Бюл. № 19.

32. Спосіб підвищення експлуатаційної стійкості спряжень при відновленні деталей: *пат. №137676 Україна*: МПК (2019.01), В23Р 6/04 (2006.01), В23К 9/00, В23К 35/22 (2006.01), С23С 8/00 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №a201812861; заявл. 26.12.2018; опубл. 11.11.2019, Бюл. № 21.

33. Спосіб одержання детонаційної шихти з алмазною фракцією: *пат. №138685 Україна*: МПК В22D 19/00, В22D 19/08 /Скобло Т.С., Нанка О.В., Романюк С.П. та інш.; №u201904939; заявл. 10.05.2019; опубл. 10.12.2019, Бюл. № 23.

34. Склад детонаційної шихти з алмазами для модифікування: *пат. №144463 Україна*: МПК (2020.01), С01В 32/25 (2017.01), В82В 3/00, В01J 3/08 (2006.01) /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №u201905788; заявл. 27.05.2019; опубл. 12.10.2020, Бюл. № 19.

35. Спосіб підвищення зносостійкості ріжучого інструмента нанесенням багат шарового наноструктурного покриття: *пат. №144854 Україна*: МПК (2020.01), С23С 8/00 /Скобло Т.С., Нанка О.В., Романюк С.П. та інш.; u202003544; заявл. 12.06.2020; опубл. 26.10.2020, Бюл. № 20.

#### **Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

36. Романюк С. П. Новый способ повышения эксплуатационной стойкости тонкостенного режущего инструмента. *Сучасні проблеми зварювання та споріднених технологій*. К., 2016. С. 172–187.

37. Романюк С.П., Скобло Т.С., Сидашенко А.И. Новая комплексная технология упрочнения ножей для дробления орехов в кондитерском производстве. *Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы: материалы научной конференции*. Рубцовск, 2016. С. 97-102.
38. Romanyuk S. P., Pankova O. V. Improvement of durability of thing-walled cutting tools by tin coating. Scientific edition. Abstracts. *IX International Conference of young scientists «Welding and Related Technologies»*. Kyiv, 2017. P.154.
39. Skoblo T.S., Romanyuk S.P., Maltsev T.V. Application of nanotechnology in mechanical engineering. *Системи розроблення та постановлення продукції на виробництво. Індустрія 4.0. Сучасний напрямок автоматизації та обміну даними у виробничих технологіях: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції*. Суми, 2017. С. 62.
40. Романюк С. П. Качество пленочного покрытия, нанесенного на тонкостенный режущий инструмент. *Проблеми конструювання, виробництва та експлуатації сільськогосподарської техніки: матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції*. Кропивницький, 2017. С. 134-135.
41. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сидашенко А.И., Демченко С.В. Исследование характера структурной деградации металла упаковочных ножей. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе*. 2017. №12. С.53-57.
42. Скобло Т.С., Романюк С.П., Мальцев Т.В. Использование оптико - математического метода для оценки структурной неоднородности деталей. *Энергосбережение и эффективность в технических системах: материалы IV международной научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов*. Тамбов, 2017. С.429-430.
43. Романюк С. П., Стеценко С. С. Исследование особенностей структурообразования упрочняющих нанопокровтий. *Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении: материалы*

международной научно-технической конференции, Одесса, 2018. С. 156 – 158.

44. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I. et al. Complex evaluation of structural state degree of cutting knives strengthened by PVD nanocomposite coatings. Scientific edition. Abstracts. *International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion*. Kharkiv, 2018. P.167-168.

45. Romaniuk S. Mathematical modeling in Material Science for technical profile students. Book of abstracts: *10th Interdisciplinary Conference on Nature Human Culture with the Statement of the Polish ASAP Chapter*. Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Kraków, 2019. p.57.

46. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Influence of plasma based on implantation and deposition method on structure, internal stress, mechanical properties of nano-crystalline bioinert ZrN coatings. Book of abstracts. *11th Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nanomaterials (JAPMED'11)*. Batumi, 2019. PP.84-85.

47. Романюк С.П. Комплексное восстановление и упрочнении деталей наплавкой, а также нанотехнологиями. *Сучасне матеріалознавство: ідеї, рішення, результати: матеріали міжнародної науково-практичної конференції*. Харків, 2019. С.123-126.

48. Romaniuk S.P., Skoblo T.S., Sidashenko A.I., Taran A.V. Structural and mechanical properties of B<sub>4</sub>C coatings obtained by RF-sputtering with external magnetic field. Abstract book. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)*. Lviv, 2019. P.433-434.

49. Романюк С.П. Новый комплексный подход математического моделирования металлографических изображений структуры. *Удосконалення енергоустановок методами математичного і фізичного моделювання: матеріали XVII міжнародної науково-технічної конференції*. Харків, 2019. С.10.

50. Скобло Т.С. Сидашенко А.И., Романюк С.П. та інш.

Теоретическая оценка формирования зерен конгломерата шихты. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе*. 2019. №8(80). С.55-57.

51. Скобло Т.С. Романюк С.П. Сидашенко А.И. Особенности структурообразования и свойств упрочненного нанопокрытиями тонкостенного инструмента. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промышленность в фокусе*. 2019. №10 (82). С.53-57.

52. Романюк С.П. Застосування цифрових технологій для аналізу зображень наноструктурних покриттів. *Проблеми надійності машин: матеріали міжнародної науково-методичної конференції*. Харків, 2019. С.52-53.

53. Романюк С.П. Исследование механических свойств поверхностного слоя упрочненного инструмента. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промисловість в фокусі*. 2020. №2 (86). С.54-56.

54. Романюк С.П. Математический метод исследования структуры упрочняющих нанопокрытий. Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Динаміка, міцність та моделювання в машинобудуванні». Харків, 2020. С.270-271.

55. Скобло Т.С., Романюк С. П., Белкин Е.Л., Романченко В.Н. Разработка нового подхода микроскопического анализа структуры покрытий. *Актуальні напрями матеріалознавства: збільшення ресурсу конструкцій на основі конвергенції сучасних технологій обробки матеріалів: матеріали міжнародної науково-практичної конференції*. Харків, 2020. С.60-67.

56. Скобло Т.С., Романюк С.П., Сайчук О.В. та інші. Состав детонационной шихты с алмазной фракцией для модифицирования покрытий. *Информационно-аналитический международный технический журнал: Промисловість в фокусі*. 2020. №11 (94). С.54-56.

**Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

57. Романюк С.П. Неразрушаючий метод контролю товщини упрочнюючих покриттів. *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. 2016. №6. С. 106-111.
58. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S. et al. Development of niobium based coatings prepared by ion-plasma vacuum-arc deposition. *Plasma Medicine*. 2020. Vol.10. No.1. P. 61-69.
59. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Characterization of Titanium Dioxide Coatings Obtained by Vacuum-arc Deposition. *Journal of Advances in Applied Physics*. 2020. Vol. 2. No. 1. p.1-8.
60. Taran A., Garkusha I., Romaniuk S., et al. Structure and Properties of B<sub>4</sub>C Coatings Obtained by RF Sputtering with External Magnetic Field. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham. 2021. Vol. 246. P. 51-57.
61. Misiruk I.O., Tymoshenko O.I., Romaniuk S.P. et al. Effect of deposition parameters on microstructure and tribological properties of hard CA-PVD multi-component TiAlCrN and TiAlCrCN coatings. *Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics*. 2020. No.6. P.123 -126.
62. Спосіб контролю якості поршневих кілець, зміцнених плівковими покриттями: пат. №110145 Україна: МПК В22D 19/10, В23Р 6/04, С23С8/00, В29С 41/16 /Скобло Т.С., Сідашенко О.І., Романюк С.П. та інш.; №u201603524. заявл. 04.04.2016.; опубл. 26.09.16., Бюл. № 18.
63. Спосіб відновлення деталей дисперснозміцнених або зі значним скупченням неметалевих включень сталей: пат. №128982 Україна: МПК В22D 19/10, В23Р 6/04, С23С8/00, В29С 41/16 /Скобло Т.С., Нанка О.В., Романюк С.П. та інш.; №u201805772. заявл. 23.05.2018; опубл. 10.10.18., Бюл. № 19.

## ДОДАТОК Б



Рисунок Б. 1 -Розташування 5 точок при розрахунку таблиць МДБ по замкнутому контуру

Таблиця Б.1 - Таблиця МДБ для п'яти послідовних точок

1	2	3	4
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 < c2 And c2 < c5 Then k = 1			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 = c2 And c2 = c5 Then k = 2			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 > c2 And c2 > c5 Then k = 3			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 < c2 And c2 = c5 Then k = 4			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 > c2 And c2 = c5 Then k = 5			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 = c2 And c2 < c5 Then k = 6			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 = c2 And c2 > c5 Then k = 7			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 < c2 And c2 > c5 Then k = 8			
If c1 < c2 And c2 < c3 And c4 > c2 And c2 < c5 Then k = 9			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 < c5 Then k = 10			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 = c5 Then k = 11			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 > c5 Then k = 12			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 = c5 Then k = 13			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 = c5 Then k = 14			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 < c5 Then k = 15			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 > c5 Then k = 16			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 > c5 Then k = 17			
If c1 = c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 < c5 Then k = 18			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 < c2 And c2 < c5 Then k = 19			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 = c2 And c2 = c5 Then k = 20			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 > c2 And c2 > c5 Then k = 21			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 < c2 And c2 = c5 Then k = 22			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 > c2 And c2 = c5 Then k = 23			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 = c2 And c2 < c5 Then k = 24			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 = c2 And c2 > c5 Then k = 25			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 < c2 And c2 > c5 Then k = 26			
If c1 > c2 And c2 > c3 And c4 > c2 And c2 < c5 Then k = 27			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 < c5 Then k = 28			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 = c5 Then k = 29			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 > c5 Then k = 30			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 = c5 Then k = 31			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 = c5 Then k = 32			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 < c5 Then k = 33			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 = c2 And c2 > c5 Then k = 34			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 < c2 And c2 > c5 Then k = 35			
If c1 < c2 And c2 = c3 And c4 > c2 And c2 < c5 Then k = 36			

## Продовження табл. Б.1.

If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 37$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 38$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 39$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 40$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 41$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 42$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 43$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 44$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 = c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 45$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 46$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 47$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 48$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 49$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 50$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 51$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 52$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 53$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 54$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 55$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 56$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 57$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 58$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 59$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 60$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 61$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 62$   
 If  $c_1 = c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 63$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 64$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 65$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 66$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 67$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 68$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 69$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 70$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 71$   
 If  $c_1 < c_2$  And  $c_2 > c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 72$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 73$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 74$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 75$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 76$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 = c_5$  Then  $k = 77$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 78$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 = c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 79$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 < c_2$  And  $c_2 > c_5$  Then  $k = 80$   
 If  $c_1 > c_2$  And  $c_2 < c_3$  And  $c_4 > c_2$  And  $c_2 < c_5$  Then  $k = 81$

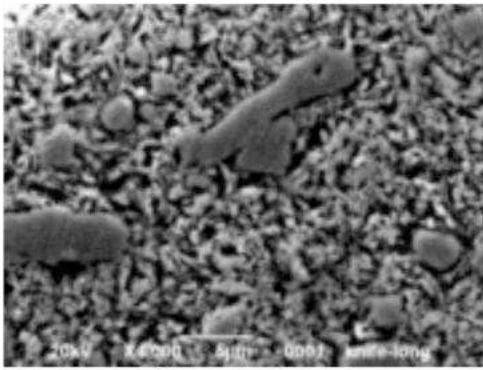


Таблиця Б.2 - Кількість карбідної фази в структурі середньої частини інструмента

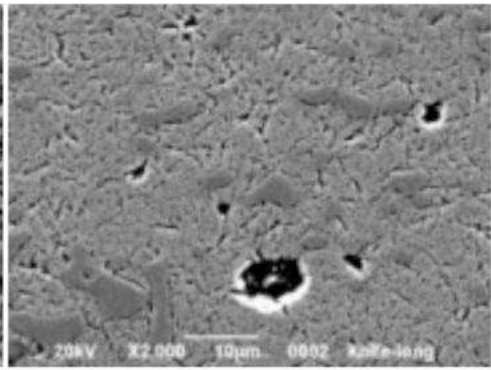
№	Розмір карбідів, мкм		Кількість карбідів	
	от	до	%	шт
1	0,35	6,64	87,9	1304
2	6,64	12,9	6,67	99
3	12,9	19,2	1,95	29
4	19,2	25,5	1,08	16
5	25,5	31,8	0,61	9
6	31,8	38,1	0,4	6
7	38,1	44,4	0,4	6
8	44,4	50,7	0,27	4
9	50,7	57	0,13	2
10	57	63,3	0,2	3
11	63,3	69,6	0,067	1
12	69,6	75,9	0	0
13	75,9	82,2	0,13	2
14	82,2	88,5	0,067	1
15	88,5	94,8	0,067	1
16	94,8	101	0	0
17	101	107	0	0
18	107	114	0	0
19	114	120	0	0
20	120	126	0,067	1

Таблиця Б.3 - Кількість карбідної фази в структурі металу поблизу робочої поверхні інструмента

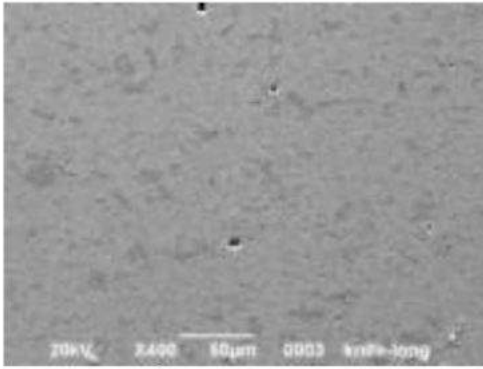
№	Розмір карбідів, мкм		Кількість карбідів	
	От	до	%	шт
1	0,85	8,41	70	1047
2	8,41	16	17	254
3	16	23,5	6,02	90
4	23,5	31,1	2,81	42
5	31,1	38,6	1,2	18
6	38,6	46,2	1,07	16
7	46,2	53,8	0,74	11
8	53,8	61,3	0,47	7
9	61,3	68,9	0,33	5
10	68,9	76,4	0,067	1
11	76,4	84	0,067	1
12	84	91,5	0,067	1
13	91,5	99,1	0,067	1
14	99,1	107	0	0
15	107	114	0	0
16	114	122	0	0
17	122	129	0,067	1
18	129	137	0	0
19	137	144	0	0
20	144	152	0,13	2



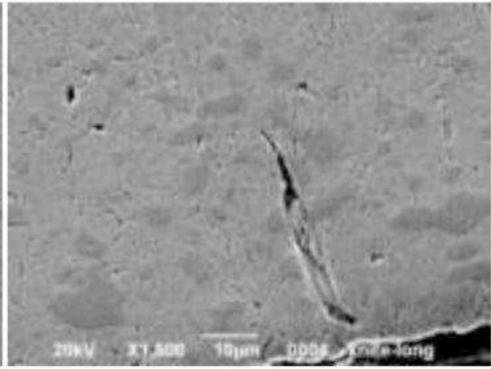
1



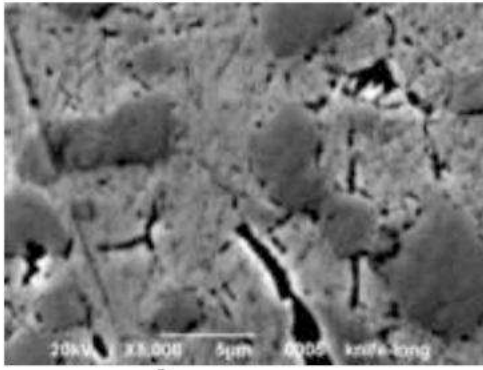
2



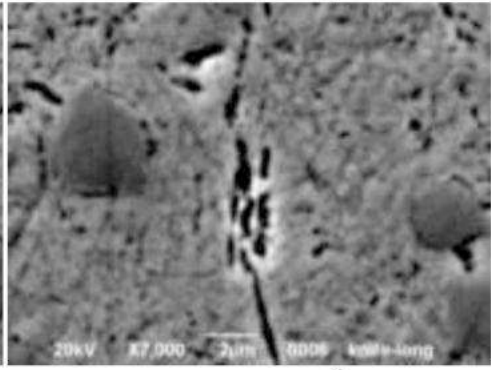
3



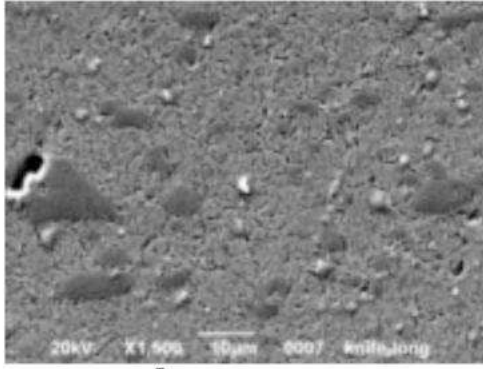
4



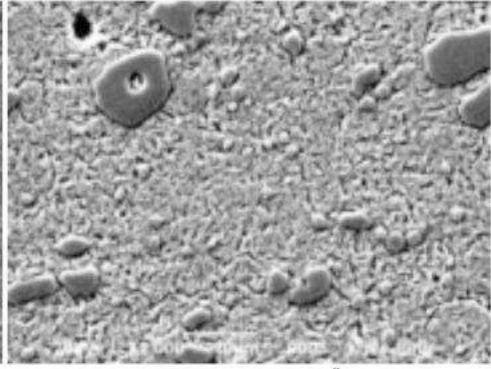
5



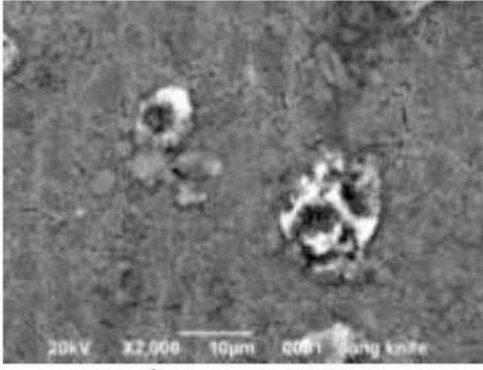
6



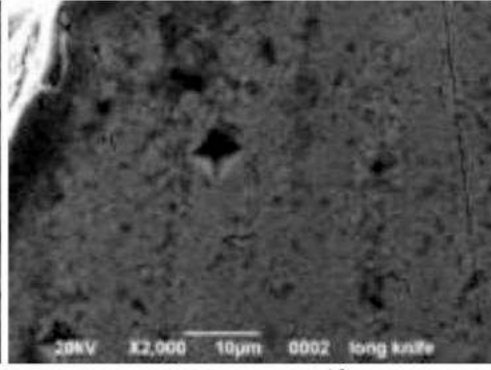
7



8



9



10

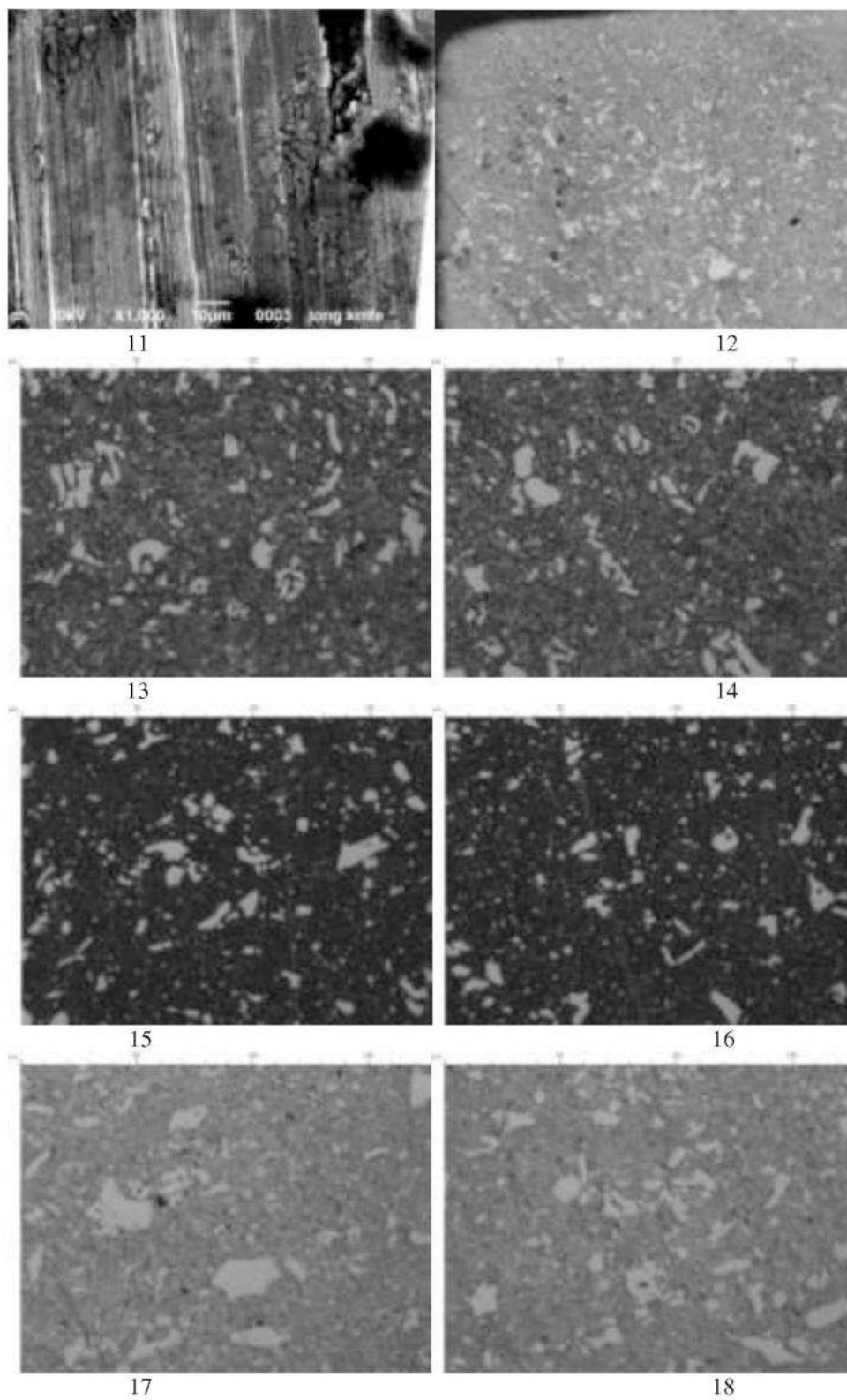


Рисунок Б.2 – Зображення структури інструмента зі сталі X12 для теоретичного дослідження

## ДОДАТОК В



АКТ

**о внедрении результатов научно-исследовательской работы по теме:  
«Повышение качества и эксплуатационной стойкости ножей упрочнением для  
дробления орехов в кондитерском производстве»**

Мы, нижеподписавшиеся:

- представители исполнителя – Харьковского национального технического университета сельского хозяйства имени Петра Василенко, в лице руководителя научно-исследовательской работы д.т.н., профессора – Скобло Тамары Семеновны, с одной стороны, и

- представителя заказчика – ЧАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка», в лице механика цеха Балафендиева Заура Бубабекевича, с другой стороны,

составили настоящий акт о том, что проведены испытания 70 упрочненных покрытиями ножей на оборудовании компании «Urschel Laboratories Incorporated» модели CD-A и результаты выполненной научно-исследовательской работы внедрены на ЧАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка» г. Харьков.

В результате промышленных испытаний партии ножей с покрытием TiN (толщиной 3мкм) для статистических исследований (50шт) показали стабильную работу в течение:

Кол-во ножей, шт.	3	4	9	7	1	1	1	4	3	1	3	1	1	1	3	6	1
Экспл.стойк, смены	10	11	20	23	30	33	34	36	37	38	40	41	46	51	55	59	210

Нанесение покрытия способствовало повышению износостойкости ножей, а также обеспечило эффект самозатачивания лезвия, сократив тем самым затраты на проведение работ по заточке инструмента. Минимальное время испытаний до снятия с эксплуатации составило 10 смен.

Сопоставительные испытания упрочненных дисковых ножей на производстве показали, что их эксплуатационная стойкость может быть увеличена в 210 раз, по сравнению с исходными, при условии использования качественного металла при изготовлении инструмента, что обеспечило экономический эффект от внедрения разработанной технологии упрочнения инструмента покрытием TiN до 89,36 тыс.грн. Данная технология упрочнения защищена патентами Украины №101699, №100201, №108061 и №137100.

Представители исполнителя: -  
ХНТУСХ имени Петра Василенко  
- научный руководитель темы:  
д.т.н., профессор Скобло Т.С.  
- ответственный исполнитель:  
к.т.н., доцент Романок С.П.

Представитель заказчика: -  
ЧАО «Кондитерская фабрика  
«Харьковчанка»  
механик цеха Балафендиев З.Б.



## ДОДАТОК Г

Табл. Г.1. Коерзитивна сила 50 ножів з покриттям TiN після експлуатації

№ ножа	Експл. стійкість днів	коерзитивна сила				Примітка
		1	2	3	4	
1	10	27,4	20,3	19,5	20,7	1- пошкодження
2	10	19,2	19,1	23,7	30,2	
3	10	20,2	19,4	20,6	20,6	
4	11	40,1	20,2	19,2	20,2	1- пошкодження
5	11	23,8	20,1	21,0	22,1	1- пошкодження (тріщина)
6	11	27,1	19,5	20,4	19,9	1- пошкодження (тріщина)
7	11	40,9	19,8	19,6	20,3	1- пошкодження
8	20	23,4	20,2	21,2	20,0	
9	20	40,5	18,8	19,3	18,6	1- пошкодження
10	20	41,8	19,0	18,3	18,7	1- пошкодження
11	20	24,0	19,6	23,9	20,3	1- пошкодження (тріщина), 3- кінець тріщини
12	20	37,0	19,3	18,5	18,5	1- пошкодження
13	20	19,8	19,9	20,3	21,2	4-тріщина
14	20	39,2	20,0	19,4	20,5	1- пошкодження
15	20	21,0	19,1	27,1	21,2	3- пошкодження
16	20	24,4	20,5	19,5	20,7	1- пошкодження
17	23	20,7	20,6	21,9	22,4	
18	23	21,4	19,4	21,4	21,0	
19	23	27,4	20,9	22,2	22,1	1- пошкодження
20	23	20,9	19,9	20,3	20,0	Формування і розвиток тріщини по кільцю
21	23	24,2	23,0	24,4	22,7	втрата планшветности
22	23	21,5	17,5	16,9	19,5	1- пошкодження лезвня
23	23	20,5	20,2	21,5	27,6	4- пошкодження (тріщина)
24	30	20,9	20,6	21,0	19,9	
25	33	32,6	18,9	18,5	19,3	
26	34	19,5	19,5	20,6	21,1	Розлом по кільцю
27	36	21,9	21,2	19,6	20,0	
28	36	41,1	19,7	18,8	20,4	1- пошкодження
29	36	18,9	19,8	22,0	22,2	Разлом по кільцю
30	36	24,1	18,9	20,6	19,9	1- пошкодження
31	37	20,8	19,7	23,3	22,0	
32	37	21,1	19,1	20,0	24,0	4- пошкодження(тріщина)
33	37	29,8	18,6	18,8	18,5	1- пошкодження
34	38	41,6	19,7	23,1	19,3	1- пошкодження
35	40	23,0	20,5	23,5	19,5	Тріщина по кільцю
36	40	25,4	20,2	21,5	21,6	1- пошкодження (тріщина)
37	40	21,6	20,3	21,8	21,5	Розлом по кільці
38	41	40,8	21,5	21,7	21,0	1- пошкодження
39	46	25,5	20,8	20,0	22,5	
40	51	20,8	21,2	20,8	20,1	
41	55	20,2	19,7	19,3	18,6	
42	55	33,7	19,1	18,5	18,7	1- пошкодження
43	55	22,8	19,9	21,2	19,6	
44	59	23,5	21,1	20,2	21,1	1- пошкодження (тріщина)
45	59	18,5	21,0	23,8	22,4	
46	59	23,4	19,4	19,8	19,8	1- пошкодження (тріщина)
47	59	23,9	20,8	20,7	19,6	1- пошкодження (тріщина)
48	59	22,5	20,8	19,4	19,8	
49	59	21,7	20,1	24,6	19,8	1- пошкодження (тріщина)
50	210	18,9	19,4	20,8	19,8	



## Продовження табл.Г.2

0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,009,012,087,231,485,1.881,4.764,13.298,36.879,42.347  
 0,0,0,0,0,0,004,022,02,149,29,486,1.409,1.846,4.437,9.153,22.79,24.944,34.443  
 .049,0,0,001,006,024,07,142,385,515,1.091,1.58,2.972,5.56,7.551,12.948,21.855,18.709,26.535  
 -10  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,12.415,87.583  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,007,14,24.704,75.147  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,013,14,1.588,35.526,62.729  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,008,02,243,1.118,5.588,38.234,54.784  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,012,022,147,285,1.038,3.349,16.595,31.715,46.828  
 .049,0,0,0,0,001,002,017,025,098,214,574,1.583,2.842,7.874,21.232,26.616,38.865  
 -11  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,061,16.862,83.075  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,133,1.056,32.678,66.125  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,01,042,23,1.076,5.289,44.149,49.2  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,007,008,067,175,391,1.649,4.126,11.133,40.926,41.512  
 0,0,0,0,0,0,003,018,018,119,241,405,1.186,1.686,3.891,7.869,20.678,30.064,33.814  
 .049,0,0,001,006,02,062,119,322,437,911,1.487,2.544,4.64,6.442,11.601,21.804,23.436,26.113  
 -12  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,089,16.898,83.011  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,008,191,1.294,32.508,65.995  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,014,06,316,1.323,6.188,43.088,49.004  
 0,0,0,0,0,0,0,002,009,015,093,244,504,2.003,4.791,12.996,38.023,41.312  
 0,0,0,0,0,001,005,026,025,166,323,529,1.46,1.984,4.45,9.016,22.349,26.05,33.609  
 .049,0,0,001,008,031,084,168,42,578,1.125,1.742,3.5416,7.397,12.807,21.623,19.64,25.903  
 -13  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,024,13.359,86.614  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,097,67,26.019,73.209  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,026,148,683,4.811,34.501,59.823  
 0,0,0,0,0,0,0,0,004,003,039,103,217,1.101,3.509,11.096,31.698,52.224  
 0,0,0,0,0,0,001,01,011,068,136,224,824,984,3.074,7.123,20.321,22.602,44.614  
 .049,0,0,0,002,008,038,06,198,232,625,779,1.819,4.16,5.987,11.204,19.619,18.211,36.998  
 -14  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,025,13.224,86.749  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,089,647,25.78,73.478  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,027,132,66,4.249,34.695,60.227  
 0,0,0,0,0,0,0,001,004,004,041,093,203,1.049,3.112,9.961,32.875,52.652  
 0,0,0,0,0,001,002,011,012,069,134,199,78,93,2.72,6.385,19.195,24.489,45.066  
 .049,0,0,001,004,01,037,061,192,207,566,749,1.667,3.689,5.337,10.297,19.496,20.159,37.471  
 -15  
 0,0,0,0,0,002,001,002,002,001,003,001,004,002,04,106,1.23,39.691,58.908  
 .002,005,004,007,003,005,003,004,003,005,039,013,105,254,543,3.833,12.977,46.263,35.925  
 .017,011,006,008,007,012,025,061,209,207,413,1.158,1.361,3.241,5.233,12.082,23.967,28.917,23.056  
 .041,017,024,052,147,294,475,979,875,1.895,2.358,4.13,4.334,5.929,11.911,16.373,19.436,15.613,15.108  
 .074,129,328,574,973,1.311,1.827,2.423,3.054,4.068,3.9,5.687,8.023,8.606,11.086,15.243,17.222,5.3,10.164  
 .331,78,1.233,2.02,2.286,3.073,3.536,3.731,5.665,4.866,6.151,6.967,8.568,11.525,10.908,10.268,8.873,2.31,6.902  
 -16  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,013,14.571,85.414  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,074,629,28.492,70.802  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,015,122,638,4.74,38.272,56.209  
 0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,025,081,197,1.133,3.445,12.435,34.218,48.459  
 0,0,0,0,0,0,004,009,047,141,212,825,1.076,3.24,7.973,23.227,22.541,40.699  
 .049,0,0,0,001,004,03,044,201,231,678,902,2.084,4.45,6.632,12.914,21.795,17.04,32.936  
 -17  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,027,12.944,87.027  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,129,861,24.971,74.034  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,034,192,879,7.109,30.717,61.059  
 0,0,0,0,0,0,0,0,005,003,051,132,279,1.445,5.192,15.173,24.212,53.502  
 0,0,0,0,0,0,001,01,016,091,173,281,1.129,1.185,4.438,9.875,23.207,13.652,45.934  
 .049,0,0,001,003,009,051,078,261,28,866,912,2.458,6.098,8.362,13.788,18.604,9.814,38.358  
 -18  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,024,12.932,87.041

## Продовження табл.Г.2

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,123,914,24.894,74.064  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,034,181,932,7.055,30.684,61.106  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,003,05,123,272,1.52,5.184,14.975,24.331,53.532  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,009,016,087,18,264,1.193,1.199,4.41,9.776,22.959,13.951,45.946  
 .049,0,0,0,001,003,008,048,074,267,264,875,929,2.49,6.083,8.254,13.63,18.53,10.135,38.352  
 -19  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,145,17.328,82.522  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,017,367,1.885,32.706,65.019  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,029,128,539,1.948,8.141,705.47.542  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,005,021,032,191,423,839,2.902,6.281,14.977,34.344,39.975  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,012,062,058,331,569,846,2.254,2.553,5.649,10.391,22.891,21.975,32.398  
 .049,0,0,0,005,022,065,186,315,771,891,1.804,2.234,3.942,6.762,8.479,13.46,19.981,16.207,24.818  
 -20  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,058,15.377,84.563  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,15,959,29.78,69.101  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,011,046,238,982,4.997,40.063,53.659  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,009,01,073,181,37,1.533,3.783,11.501,36.593,45.939  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,004,023,022,13,24,384,1.134,1.477,3.51,7.582,22.228,25.048,38.21  
 .049,0,0,0,002,01,022,074,126,328,408,889,1.274,2.386,4.424,6.259,12.169,22.19,18.904,30.478  
 -21  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,179,17.224,82.591  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,004,026,477,2.14,32.196,65.153  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,007,043,171,672,2.224,9.408,39.726,47.742  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,009,035,048,257,532,1.034,3.266,7.277,16.365,30.788,40.377  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,007,02,099,09,439,718,1.019,2.58,2.763,6.464,11.457,22.794,18.539,33.003  
 .049,0,0,0,013,043,096,271,413,976,1.057,2.154,2.353,4.393,7.647,9.38,13.507,18.738,13.274,25.627  
 -22  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,179,18.037,81.779  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,003,024,442,2.105,33.894,63.527  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,006,042,154,639,2.181,8.375,43.295,45.302  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,007,034,043,237,509,973,3.225,6.447,15.548,35.191,37.777  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,006,018,089,078,41,668,992,2.482,2.84,5.827,10.735,23.728,21.874,30.244  
 .049,0,0,0,011,037,086,248,395,898,1.046,1.987,2.5,4.26,6.85,8.672,13.826,20.693,15.725,22.709  
 -23  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,05,14.116,85.831  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,005,156,948,27.246,71.64  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,009,048,235,972,5.28,35.98,57.47  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,007,009,072,17,355,1.498,3.913,12.401,31.837,49.73  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,005,019,021,125,229,353,1.142,1.326,3.497,7.954,22.482,20.86,41.978  
 .049,0,0,0,002,008,02,067,116,32,366,871,1.101,2.316,4.66,6.631,12.376,21.359,15.507,34.222  
 -24  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,056,13.592,86.35  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,182,1.015,26.113,72.68  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,012,061,258,1.045,6.082,33.507,59.03  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,01,01,088,194,385,1.615,4.516,13.195,28.433,51.547  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,003,024,027,152,254,377,1.263,1.376,3.941,8.559,21.972,17.991,44.051  
 .049,0,0,0,002,007,022,084,137,361,392,969,1.142,2.461,5.209,7.159,12.538,19.546,13.363,36.55  
 -25  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,088,15.403,84.506  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,009,292,1.584,29.122,68.989  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,001,017,102,397,1.635,8.176,36.172,53.495  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,015,012,141,291,573,2.512,6.378,15.708,28.688,45.672  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,005,033,038,233,349,569,1.964,2.11,5.543,10.787,23.658,16.864,37.837  
 .049,0,0,0,004,01,028,113,198,528,56,1.482,1.683,3.715,7.174,8.917,13.911,19.5,12.121,29.999  
 -26  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,064,15.104,84.829  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,007,22,1.212,28.922,69.635  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,012,069,322,1.246,6.991,36.889,54.464  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,011,009,098,224,452,1.902,5.405,14.425,30.936,46.529  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,004,024,025,159,254,445,1.487,1.697,4.786,9.837,23.097,19.593,38.584  
 .049,0,0,0,003,006,021,076,137,377,446,1.144,1.338,3.108,6.258,8.222,13.282,20.275,14.618,30.633



## Продовження табл.Г.2

-27

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,11.94,88.056  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,018,,214,23.674,76.092  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,,031,,216,2.209,33.394,64.144  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,,019,,046,,362,1.389,8.272,33.489,56.415  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,0,,007,,028,,049,,237,,39,1.275,4.602,20.092,24.638,48.675  
 .049,0,0,0,0,001,,004,,007,,039,,053,,162,,304,,78,2.006,3.91,10.132,22.204,19.415,40.927

-28

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,018,14.774,85.206  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,09,,757,28.761,70.388  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,02,,145,,767,5.289,38.18,55.593  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,002,,03,,098,,224,1.304,3.85,13.37,33.27,47.844  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,,008,,057,,151,,239,,948,1.225,3.539,8.585,23.764,21.385,40.086  
 .049,0,0,001,,002,,005,,031,,051,,218,,257,,73,1.014,2.29,4.858,7.139,13.58,21.275,16.171,32.323

-29

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,012,10.227,89.759  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,06,,667,19.769,79.501  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,02,,081,,677,5.401,24.56,69.257  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,001,,025,,057,,12,1.088,3.789,12.087,20.427,62.401  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,007,,043,,074,,123,,824,,79,3.053,7.454,20.23,11.86,55.533  
 .049,0,0,0,001,,002,,019,,033,,123,,114,,437,,656,1.582,4.44,6.341,11.747,17.213,8.582,48.654

-30

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,008,11.004,88.986  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,042,,347,21.655,77.954  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,009,,066,,352,3.926,28.708,66.936  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,014,,043,,097,,584,2.665,10.274,26.551,59.766  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,004,,026,,062,,099,,436,,518,2.28,6.088,19.686,18.209,52.585  
 .049,0,0,0,0,002,,014,,022,,091,,102,,332,,393,1.109,3.298,5.204,10.631,19.255,14.095,45.395

-31

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,046,15.323,84.629  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,,163,1.082,29.513,69.235  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,008,,044,,253,1.104,6.364,38.358,53.865  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,007,,008,,067,,184,,403,1.815,4.753,13.746,32.777,46.232  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,02,,019,,124,,28,,428,1.375,1.597,4.31,9.155,22.844,21.248,38.59  
 .049,0,0,001,,006,,018,,072,,116,,398,,453,1.097,1.363,2.809,5.553,7.585,13.163,20.334,16.033,30.941

-32

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,096,16.676,83.225  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,011,,314,1.738,31.509,66.423  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,001,,019,,103,,444,1.789,8.249,39.741,49.646  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,003,,018,,022,,157,,339,,692,2.825,6.372,15.16,32.308,42.097  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,,008,,051,,054,,275,,49,,704,2.161,2.358,5.63,10.553,23.208,19.959,34.538  
 .049,0,0,006,,021,,044,,171,,25,,698,,719,1.703,1.976,3.899,6.933,8.601,13.542,19.853,14.55,26.976

-33

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,017,14.776,85.206  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,069,,637,28.905,70.386  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,015,,118,,645,4.572,39.059,55.586  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,001,,023,,08,,184,1.093,3.441,11.113,36.267,47.79  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,004,,006,,044,,115,,197,,791,1.067,3.19,7.37,21.781,25.444,39.984  
 .049,0,0,0,001,,004,,024,,041,,166,,209,,605,,878,1.973,4.27,6.17,12.003,21.605,19.82,32.176

-34

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,,145,16.925,82.925  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,002,,019,,42,1.981,31.747,65.826  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,,004,,034,,144,,588,2.053,8.911,39.507,48.752  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,,006,,029,,031,,22,,456,,883,3.093,6.86,16.213,31.014,41.186  
 0,0,0,0,002,,005,,014,,073,,072,,377,,596,,884,2.435,2.572,6.069,11.163,23.513,18.609,33.609  
 .049,0,0,01,,031,,065,,226,,348,,841,,885,1.97,2.173,4.205,7.391,9.059,13.904,19.435,13.372,26.028

-35

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,027,13.937,86.034  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,088,,692,27.169,72.047  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,,027,,134,,705,4.542,36.505,58.08  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,,003,,036,,095,,2,1.088,3.338,10.916,34.192,50.123

## Продовження табл.Г.2

0,0,0,0,0,0,001,007,008,062,117,2,768,1,076,2,955,7,097,20,638,24,908,42,156  
 .049,0,0,0,001,008,027,054,165,209,547,827,1,847,4,005,5,954,11,454,20,444,20,218,34,183  
 -36  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,035,14,284,85,679  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,127,858,27,672,71,337  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,036,193,876,5,669,36,201,57,014  
 0,0,0,0,0,0,0,001,005,004,052,134,278,1,362,4,247,12,584,32,218,49,109  
 0,0,0,0,0,001,001,011,014,089,165,278,1,004,1,279,3,721,8,313,22,128,21,798,41,193  
 .049,0,0,001,003,01,044,078,24,283,748,978,2,294,4,984,6,976,12,538,20,574,16,92,33,272  
 -37  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,055,14,777,85,165  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,234,1,484,27,965,70,308  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,009,071,335,1,52,9,183,33,405,55,472  
 0,0,0,0,0,0,0,001,009,008,104,24,512,2,483,6,989,17,376,24,387,47,885  
 0,0,0,0,0,001,003,023,033,183,344,517,1,968,1,939,6,036,11,873,23,881,12,904,40,288  
 .049,0,0,002,008,019,102,158,518,514,1,523,1,559,3,75,7,936,9,826,14,509,17,781,9,054,32,685  
 -38  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,078,15,674,84,245  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,008,283,1,514,29,725,68,466  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,016,082,424,1,555,8,944,36,265,52,708  
 0,0,0,0,0,0,001,001,014,016,127,31,655,2,474,6,717,17,343,27,125,45,21  
 0,0,0,0,0,002,004,04,042,228,458,652,1,967,2,064,5,979,11,74,23,852,15,261,37,704  
 .049,0,0,003,013,037,141,211,632,693,1,65,1,725,3,781,7,525,9,761,14,474,18,23,10,874,30,192  
 -39  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,038,13,512,86,448  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,178,1,139,25,801,72,875  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,006,052,258,1,165,8,082,31,111,59,321  
 0,0,0,0,0,0,0,001,005,006,074,181,383,1,884,5,907,17,107,22,724,51,723  
 0,0,0,0,0,001,002,015,023,13,251,377,1,493,1,489,5,071,11,124,24,428,11,477,44,113  
 .049,0,0,001,005,013,071,111,374,374,1,147,1,161,3,008,6,943,9,287,14,887,18,148,7,916,36,496  
 -40  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,039,14,229,85,73  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,17,1,024,27,362,71,437  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,007,046,254,1,048,7,042,34,433,57,167  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,006,066,177,377,1,687,5,078,16,767,26,364,49,466  
 0,0,0,0,0,0,002,017,018,118,246,375,1,323,1,44,4,563,10,587,25,627,13,922,41,754  
 .049,0,0,001,004,014,065,104,354,386,1,06,1,166,2,891,6,225,8,813,15,162,20,09,9,57,34,036  
 -41  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,009,12,455,87,534  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,049,446,24,451,75,05  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,011,078,452,3,932,32,94,62,583  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,001,016,051,117,763,2,743,10,736,30,626,54,941  
 0,0,0,0,0,0,0,003,005,03,074,123,56,687,2,421,6,487,21,284,21,032,47,288  
 .049,0,0,0,0,002,017,026,112,125,416,537,1,399,3,499,5,441,11,359,21,096,16,288,39,626  
 -42  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,017,11,333,88,649  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,074,536,22,107,77,279  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,022,106,547,4,394,28,999,65,925  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,003,032,074,155,88,3,124,10,298,26,716,58,71  
 0,0,0,0,0,0,001,007,01,054,1,153,675,719,2,616,6,386,19,232,18,554,51,485  
 .049,0,0,001,003,006,03,045,151,153,484,547,1,421,3,701,5,395,10,335,18,871,14,551,44,249  
 -43  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,054,16,163,83,781  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,176,1,14,31,138,67,538  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,009,049,276,1,165,6,71,40,467,51,32  
 0,0,0,0,0,0,0,001,008,009,078,206,447,1,966,5,056,13,692,34,737,43,793  
 0,0,0,0,0,001,002,023,022,146,323,477,1,464,1,817,4,688,9,319,22,298,23,155,36,257  
 .049,0,0,001,006,021,089,141,443,524,1,214,1,572,3,092,5,711,7,665,12,999,19,798,17,952,28,716  
 -44  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,06,15,601,84,337  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,192,1,221,29,926,68,652

## Продовження табл.Г.2

0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,011,053,301,1.247,7.219,38.176,52.988  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,001,009,012,085,222,472,2.045,5.436,14.516,31.701,45.495  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,003,028,025,155,328,504,1.555,1.8,4.913,9.879,22.393,20.418,37.99  
 .049,0,0,0,002,009,026,093,151,453,545,1.237,1.556,3.151,6.168,8.183,13.239,19.082,15.567,30.481  
 -45  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,014,10.096,89.888  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,064,814,19.36,79.76  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,024,08,826,5.825,23.595,69.646  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,031,058,121,1.308,4.38,10.298,21.006,62.79  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,004,008,053,073,119,993,889,3.322,6.971,17.226,14.411,55.925  
 .049,0,0,0,002,003,023,041,126,102,462,719,1.61,4.793,5.922,9.763,15.814,11.516,49.047  
 -46  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,043,9.186,90.768  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,122,996,17.356,81.521  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,001,084,079,1.037,6.01,20.495,72.288  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,002,002,089,087,127,1.621,4.463,10.429,17.427,65.744  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,005,011,139,081,15,1.203,1.032,3.318,7.046,16.872,10.944,59.189  
 .049,0,0,001,004,005,028,092,205,09,51,889,1.771,4.846,5.94,9.771,14.917,8.255,52.62  
 -47  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,032,13.717,86.248  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,128,96,26.431,72.475  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,041,18,98,6.345,33.723,58.721  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,004,005,058,129,277,1.611,4.751,13.427,28.56,51.17  
 0,0,0,0,0,001,002,013,017,101,191,284,1.221,1.327,4.099,8.978,22.043,18.109,43.609  
 .049,0,0,001,004,012,053,085,284,292,859,1.099,2.494,5.597,7.506,12.787,19.086,13.739,36.043  
 -48  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,016,12.736,87.246  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,068,646,24.808,74.474  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,018,104,655,5.34,32.157,61.719  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,003,027,071,163,1.091,3.852,12.496,28.077,54.212  
 0,0,0,0,0,0,001,007,008,048,115,163,813,928,3.318,8.076,21.937,17.886,46.694  
 .049,0,0,001,002,006,027,042,162,179,551,76,1.859,4.696,6.871,12.425,19.82,13.373,39.168  
 -49  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,109,14.748,85.139  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,015,363,1.731,27.633,70.254  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,003,026,129,483,1.795,9.371,32.798,55.389  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,004,022,024,187,358,696,2.735,7.191,17.264,23.758,47.751  
 0,0,0,0,0,0,004,008,057,061,309,456,668,2.218,2.131,6.137,11.8,23.408,12.632,40.103  
 .049,0,0,007,017,05,179,269,667,659,1.741,1.676,3.95,7.975,9.803,14.176,17.472,8.85,32.451  
 -50  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,118,14.906,84.97  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,001,002,016,426,2.053,27.582,69.917  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,004,026,163,536,2.134,10.034,32.214,54.882  
 0,0,0,0,0,0,0,003,006,025,024,23,411,78,3.272,7.772,17.413,22.721,47.337  
 0,0,0,0,0,005,011,061,078,381,513,757,2.62,2.444,6.512,12.079,23.205,11.543,39.783  
 .049,0,0,009,024,05,215,319,804,695,1.982,1.918,4.353,8.464,9.884,14.085,16.963,7.952,32.223  
 -51  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,162,15.764,84.067  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,002,003,024,53,2.417,28.909,68.111  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,006,038,21,665,2.52,11.353,33.023,52.175  
 0,0,0,0,0,0,0,006,01,036,038,297,52,975,3.844,8.991,17.341,23.279,44.658  
 0,0,0,0,002,01,017,091,101,489,648,947,3.1,2.89,7.47,12.62,21.854,12.621,37.131  
 .049,0,0,018,038,079,282,418,985,902,2.405,2.278,4.95,9.357,10.309,13.417,15.976,8.933,29.599  
 -52  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,006,178,15.316,84.498  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,003,004,026,569,2.482,27.941,68.972  
 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,005,006,041,244,667,2.602,11.562,31.399,53.468  
 0,0,0,0,0,0,0,007,011,038,042,337,536,979,3.951,9.218,17.062,21.883,45.929  
 0,0,0,0,002,011,019,096,115,546,668,936,3.197,2.885,7.545,12.542,21.341,11.706,38.381  
 .049,0,001,02,041,083,303,456,1.04,872,2.458,2.239,4.957,9.527,10.227,13.039,15.59,8.263,30.827  
 -53



Таблиця Г.3 - Коефіцієнти кореляції при розрахунках регресійних залежностей зносу від кожного параметра неоднорідності структури для 2, 3, 4, 5, 6 та 7 точок (пікселів) зображень

06	34,035088	-7017,543860	01,015	00,122	12707,930
07	34,035088	-14035,087719	01,015	00,122	12707,930
08	34,035088	-7017,543860	01,015	00,122	12707,930
09	34,035088	-7017,543860	01,015	00,122	12707,930
10	34,035088	-14035,087719	01,015	00,122	12707,930
11	34,035088	-4678,362573	01,015	00,122	12707,930
12	34,035088	-14035,087719	01,015	00,122	12707,930
13	34,035088	-3508,771930	01,015	00,122	12707,930
14	34,035088	-7017,543860	01,015	00,122	12707,930
15	34,035088	-350,877193	01,015	00,122	12707,930
16	34,052259	-99,543117	01,009	00,092	12792,442
17	34,094519	-04,150549	01,002	00,045	12875,690
18	42,510518	-00,612234	01,028	00,165	12552,021
19	-15,244602	00,572315	01,026	00,160	12570,175
20	34,035088	-7017,543860	01,015	00,122	12707,930
21	34,035088	-2807,017544	01,015	00,122	12707,930
22	34,035088	-3508,771930	01,015	00,122	12707,930
23	34,035088	-2005,012531	01,015	00,122	12707,930
24	34,035088	-4678,362573	01,015	00,122	12707,930
25	34,035088	-2807,017544	01,015	00,122	12707,930
26	34,035088	-4678,362573	01,015	00,122	12707,930
27	34,035088	-3508,771930	01,015	00,122	12707,930
28	34,035088	-4678,362573	01,015	00,122	12707,930
29	34,035088	-2807,017544	01,015	00,122	12707,930
30	34,035088	-359,874044	01,015	00,122	12707,930
31	34,035088	-1079,622132	01,015	00,122	12707,930
32	34,034043	-121,517244	01,013	00,111	12741,818
33	34,049192	-52,484498	01,014	00,116	12727,403
34	34,107474	-21,275952	01,010	00,100	12771,698
35	33,939931	-00,634528	01,000	00,021	12895,750
36	33,522703	00,220023	01,001	00,025	12893,696
37	53,089941	-00,718538	01,054	00,227	12238,721
38	07,012200	00,373735	01,027	00,162	12562,182
39	34,035088	-825,593395	01,015	00,122	12707,930
40	34,035088	-1275,917065	01,015	00,122	12707,930
41	34,035088	-2339,181287	01,015	00,122	12707,930
42	34,035088	-1754,385965	01,015	00,122	12707,930
43	34,035088	-2005,012531	01,015	00,122	12707,930
44	34,035088	-1169,590643	01,015	00,122	12707,930
45	34,035088	-561,403509	01,015	00,122	12707,930
46	34,035088	-230,083405	01,015	00,122	12707,930
47	34,035088	-67,153530	01,015	00,122	12707,930
48	34,035088	-67,802356	01,015	00,122	12707,930
49	34,033866	-32,101664	01,014	00,116	12729,035
50	34,043374	-11,898095	01,015	00,120	12715,281
51	34,097738	-09,241006	01,012	00,109	12747,595
52	34,057597	-02,339576	01,004	00,066	12846,064
53	34,151264	-01,115285	01,003	00,051	12868,528
54	33,284874	00,409202	01,002	00,043	12877,653
55	26,501284	01,140622	01,069	00,254	12071,898 +
56	69,070160	-01,036659	01,167	00,379	11051,967
57	16,973816	00,290861	01,025	00,157	12582,415
58	34,035088	-342,319213	01,015	00,122	12707,930
59	34,035088	-825,593395	01,015	00,122	12707,930
60	34,035088	-584,795322	01,015	00,122	12707,930

## Продовження табл.Г.3

61	34,035088	-269,905533	01,015	00,122	12707,930
62	34,035088	-95,476787	01,015	00,122	12707,930
63	34,035088	-47,738394	01,015	00,122	12707,930
64	34,035088	-29,547553	01,015	00,122	12707,930
65	34,037209	-13,907801	01,014	00,119	12719,556
66	34,045658	-15,116810	01,013	00,115	12730,130
67	34,072010	-06,816936	01,013	00,112	12738,694
68	34,072723	-05,571262	01,013	00,114	12733,044
69	34,071326	-01,812323	01,004	00,065	12847,478
70	34,126320	-01,340446	01,003	00,050	12868,806
71	34,068080	-00,606736	01,001	00,032	12888,643 +
72	31,542319	01,232689	01,019	00,135	12665,038
73	25,268164	01,792733	01,097	00,297	11765,085
74	16,608896	01,343627	01,090	00,288	11832,345
75	69,668622	-01,223216	01,335	00,501	09666,115
76	18,595962	00,302156	01,029	00,167	12541,371
77	34,035088	-189,663348	01,015	00,122	12707,930
78	34,035088	-108,799130	01,015	00,122	12707,930
79	34,035088	-42,789902	01,015	00,122	12707,930
80	34,035088	-24,451372	01,015	00,122	12707,930
81	34,037280	-14,348767	01,015	00,122	12710,050
82	34,039983	-10,286633	01,014	00,118	12723,137
83	34,052711	-07,370161	01,014	00,117	12723,983
84	34,100291	-04,814075	01,010	00,101	12769,336
85	34,080603	-03,708846	01,010	00,098	12776,908
86	33,955245	-00,769262	01,001	00,027	12891,962
87	33,987819	-00,650247	01,001	00,022	12895,036
88	34,078156	-00,631057	01,001	00,032	12888,694
89	30,609446	02,307661	01,034	00,181	12479,630
90	32,291290	00,993467	01,006	00,079	12820,144
91	24,241083	02,347560	01,095	00,295	11778,982
92	18,456828	01,801191	01,104	00,306	11691,331 +
93	27,626228	00,291527	01,002	00,046	12874,013
94	56,928145	-01,195069	01,314	00,489	09817,288
95	20,202274	00,317489	01,032	00,175	12506,173
96	36,473809	-49,769815	01,015	00,122	12707,930
97	34,035088	-17,993702	01,015	00,122	12707,930
98	34,034989	-11,368999	01,015	00,122	12708,407
99	34,041412	-06,615482	01,014	00,116	12726,448
100	34,062197	-05,642604	01,013	00,112	12738,972
101	34,095457	-04,121395	01,012	00,110	12745,429
102	34,096240	-02,208230	01,005	00,068	12842,448
103	34,048973	-01,355663	01,002	00,044	12876,580
104	33,788836	00,009779	01,000	00,000	12901,514
105	34,161941	-00,835419	01,001	00,036	12884,524
106	31,595768	02,136375	01,018	00,132	12677,327
107	32,574592	00,983655	01,004	00,065	12847,639
108	28,038946	02,248551	01,048	00,215	12307,786
109	19,484187	02,693557	01,170	00,381	11030,561
110	16,060530	02,512862	01,125	00,333	11468,400
111	18,062303	01,307105	01,026	00,159	12573,932 +
112	83,572546	-02,600947	01,198	00,406	10772,771
113	52,770021	-01,279565	01,280	00,468	10078,755
114	22,001690	00,333647	01,034	00,182	12476,124

Таблиця Г.4

Неоднорідність, %																			№ параметра	Кіл-ть аналіз. точок	№ фото
.001	.021	.044	.187	.27	.508	.641	1.277	1.491	1.572	5.645	2.417	9.516	8.773	11.844	11.412	9.521	2.904	31.945	1-19	10	1
11.097	8.088	8.621	6.282	10.255	5.782	8.389	5.088	5.379	3.881	4.874	2.094	3.319	2.126	1.489	1.287	.66	.604	10.675	20-38	20	
50.448	14.394	9.228	5.754	4.042	2.602	1.541	1.845	1.352	.739	1.19	.787	.575	.337	.362	.262	.089	.195	4.248	38-57	30	
0	0	.002	.01	.029	.068	.137	.439	.507	.833	3.469	1.562	7.893	8.995	13.014	12.674	9.446	2.761	38.152	1-19	10	2
5.665	6.618	7.056	5.69	9.795	5.605	9.552	5.847	6.601	4.707	5.932	2.409	4.048	2.138	1.638	1.356	.784	.781	13.766	20-38	20	
41.249	15.097	11.159	7.412	5.3	3.368	1.975	2.493	1.557	.769	.997	.995	.677	.353	.413	.288	.115	.027	5.749	38-57	30	
0	.011	.036	.11	.222	.386	.7	1.055	1.22	1.919	3.526	2.754	6.537	7.414	12.755	16.316	16.967	5.544	22.518	1-19	10	3
10.895	8.64	7.537	6.961	7.619	6.168	7.18	5.832	6.462	5.625	5.887	4.07	4.267	2.997	2.063	1.473	.829	.907	4.579	20-38	20	
51.505	13.27	8.963	6.526	4.767	3.451	2.247	2.331	1.512	1.094	.924	.665	.464	.306	.287	.16	.084	.067	1.368	38-57	30	
.001	.025	.056	.214	.336	.663	.784	1.714	1.995	1.903	6.422	2.651	9.84	9.69	13.11	11.882	7.692	2.306	28.707	1-19	10	4
14.037	9.724	9.516	6.734	9.756	5.7	8.725	5.071	5.537	3.797	4.647	1.637	2.84	1.4	1.094	.872	.447	.386	8.071	20-38	20	
57.617	13.083	8.847	5.49	3.77	2.258	1.237	1.466	.984	.364	.64	.594	.373	.203	.215	.14	.055	.003	2.653	38-57	30	
.001	.025	.077	.211	.366	.586	.876	1.321	1.544	2.079	3.57	2.88	6.32	6.649	10.337	13.147	20.344	7.997	21.658	1-19	10	5
12.657	8.364	7.054	6.277	6.751	5.535	6.095	5.346	5.269	4.854	5.125	4.017	4.37	4.932	3.409	2.554	1.72	.94	4.72	20-38	20	
49.578	11.841	7.949	5.819	4.455	3.396	2.668	2.471	2.008	1.802	2.341	1.177	.962	.601	.638	.514	.171	.33	1.269	38-57	30	
.001	.037	.096	.252	.42	.662	.953	1.443	1.637	2.185	3.743	2.909	6.464	6.732	10.399	13.25	19.315	7.678	21.814	1-19	10	6
13.65	8.634	7.216	6.321	6.903	5.527	5.957	5.191	5.158	4.772	5.024	3.835	4.229	4.472	3.275	2.412	1.618	1.157	4.641	20-38	20	
51.607	11.668	7.624	5.531	4.242	3.262	2.462	2.347	1.878	1.638	2.055	1.135	.905	.623	.612	.462	.199	.296	1.445	38-57	30	
.004	.053	.106	.291	.448	.716	.929	1.454	1.645	2.011	4.256	2.738	7.101	7.479	11.198	13.177	16.472	6.094	23.817	1-19	10	7
12.132	8.041	7.447	6.294	7.613	5.757	7	5.3	5.54	4.695	5.144	3.412	4.069	4.022	2.908	2.122	1.394	.872	6.226	20-38	20	
47.96	12.86	8.687	6.012	4.569	3.309	2.381	2.399	1.836	1.514	1.997	1.146	.946	.582	.579	.509	.163	.365	2.179	38-57	30	
0	.017	.034	.104	.192	.309	.48	.774	.878	1.354	2.621	1.94	5.008	5.863	9.956	13.997	20.407	7.721	28.335	1-19	10	8
7.294	5.817	5.528	5.227	6.127	5.237	6.357	5.378	5.886	5.49	6.169	4.864	5.542	5.887	4.245	3.207	2.121	1.657	7.959	20-38	20	
35.741	12.011	9.105	7.09	5.694	4.494	3.42	3.547	2.839	2.683	3.109	1.784	1.549	1.063	.99	.874	.315	.94	2.744	38-57	30	
.011	.151	.339	.85	1.202	1.832	2.129	3.055	3.286	3.565	6.499	4.191	9.026	8.27	11.717	12.566	12.489	4.062	14.751	1-19	10	9
25.261	12.122	9.694	7.497	7.911	5.774	5.922	4.459	4.161	3.34	3.346	2.145	2.255	1.5	.979	.693	.378	.251	2.303	20-38	20	
72.169	10.347	5.765	3.537	2.299	1.551	.98	.872	.596	.357	.372	.222	.156	.085	.088	.048	.018	.023	.506	38-57	30	
0	.004	.01	.046	.116	.209	.382	.691	.823	1.404	3.014	2.186	5.669	6.209	10.897	16.086	20.206	6.85	25.189	1-19	10	10
8.254	7.134	6.631	6.109	6.836	5.799	6.431	5.694	5.953	5.867	6.444	5.349	5.609	4.394	2.983	2.43	1.33	1.549	5.194	20-38	20	
43.286	12.854	9.202	6.872	5.383	4.277	3.161	3.272	2.477	1.999	1.568	1.095	.777	.577	.604	.384	.189	.273	1.74	38-57	30	
.011	.14	.305	.71	1.02	1.533	1.923	2.635	2.888	3.333	5.619	4.109	8.172	7.776	11.354	12.782	15.657	5.595	14.427	1-19	10	11
21.67	11.343	9.143	7.417	7.534	5.958	5.893	4.859	4.476	3.81	3.802	2.723	2.764	2.519	1.59	1.147	.75	.359	2.234	20-38	20	
65.919	11.131	6.521	4.227	2.978	2.05	1.5	1.281	.951	.776	.79	.409	.34	.21	.189	.147	.041	.072	.459	38-57	30	
.015	.193	.412	.929	1.289	1.893	2.213	3.086	3.268	3.68	6.37	4.228	8.735	8.199	11.537	12.239	13.045	4.377	14.283	1-19	10	12
25.482	12.171	9.645	7.467	7.707	5.615	5.809	4.412	4.159	3.286	3.347	2.11	2.262	1.776	1.062	.726	.436	.224	2.294	20-38	20	
71.955	10.196	5.694	3.513	2.391	1.569	1.028	.904	.644	.421	.449	.237	.174	.11	.089	.063	.018	.032	.503	38-57	30	
.005	.08	.157	.438	.606	.964	1.084	1.822	2.026	2.149	5.517	2.87	8.213	7.754	11.205	12.836	13.898	4.447	23.92	1-19	10	13



## Продовження табл.Г.4.

15.124	8.875	8.359	6.468	8.292	5.698	7.007	5.007	5.114	4.28	4.853	3.07	3.732	2.945	1.962	1.523	.84	.732	6.109	20-38	20	
54.249	12.523	8.209	5.441	4.029	2.839	1.972	2.055	1.573	1.225	1.228	.724	.558	.383	.354	.26	.091	.204	2.073	38-57	30	
.009	.085	.159	.41	.547	.88	1.02	1.683	1.845	1.991	4.94	2.681	7.452	7.224	10.927	13.101	15.66	5.12	24.256	1-19	10	14
14.047	8.245	7.734	6.215	7.688	5.558	6.682	5.069	5.348	4.575	5.116	3.57	4.234	3.745	2.45	1.834	1.047	.926	5.908	20-38	20	
50.903	12.277	8.248	5.799	4.419	3.236	2.356	2.407	1.905	1.587	1.639	.922	.723	.488	.453	.331	.128	.309	1.858	38-57	30	
6.887	6.904	7.116	7.473	7.073	6.334	6.271	7.162	6.927	4.285	8.27	3.716	6.945	4.191	4.068	2.685	1.136	.193	2.356	1-19	10	15
76.42	9.718	5.005	2.78	2.073	1.181	.988	.561	.379	.262	.203	.053	.115	.033	.034	.039	.009	0	.137	20-38	20	
97.722	1.305	.482	.192	.113	.056	.022	.025	.017	.004	.009	.004	.004	.003	.004	.001	0	0	.028	38-57	30	
.003	.068	.139	.466	.699	1.09	1.399	2.171	2.375	2.888	6.07	3.395	8.88	8.508	12.329	13.272	12.133	4.063	20.042	1-19	10	16
19.341	10.796	9.17	7.123	8.332	5.771	6.843	4.834	4.919	3.911	4.263	2.51	2.929	1.891	1.35	1.033	.589	.529	3.854	20-38	20	
64.089	11.573	7.08	4.608	3.154	2.162	1.375	1.38	.945	.643	.604	.447	.309	.206	.204	.129	.057	.073	.953	38-57	30	
.006	.102	.192	.55	.74	1.249	1.361	2.357	2.746	2.35	7.831	3.239	10.815	9.232	11.942	10.596	7.461	2.239	24.983	1-19	10	17
19.513	10.831	10.501	7.062	10	5.495	7.543	4.379	4.391	3.077	3.734	1.353	2.218	1.135	.799	.703	.311	.239	6.708	20-38	20	
65.715	11.982	7.108	4.123	2.765	1.667	.89	1.04	.72	.27	.57	.374	.231	.135	.146	.089	.028	.009	2.129	38-57	30	
.006	.094	.183	.546	.719	1.252	1.332	2.382	2.773	2.334	7.822	3.212	10.706	9.098	11.865	10.644	7.731	2.322	24.971	1-19	10	18
19.259	10.883	10.561	7.069	9.819	5.467	7.41	4.361	4.424	3.06	3.751	1.432	2.313	1.265	.882	.749	.349	.269	6.669	20-38	20	
65.251	11.964	7.081	4.117	2.803	1.717	.95	1.088	.807	.331	.62	.397	.26	.156	.158	.099	.033	.046	2.112	38-57	30	
.043	.422	.754	1.559	1.915	2.661	2.71	3.766	3.882	3.813	7.461	4.275	9.432	8.061	10.971	10.918	10.473	3.364	13.51	1-19	10	19
31.82	12.796	9.878	7.165	7.48	5.116	5.147	3.743	3.39	2.603	2.673	1.563	1.699	1.11	.705	.535	.274	.159	2.133	20-38	20	
78.264	8.602	4.471	2.677	1.727	1.106	.684	.595	.422	.249	.278	.151	.106	.065	.06	.035	.01	.015	.475	38-57	30	
.02	.167	.305	.692	.969	1.421	1.671	2.418	2.58	3.059	5.663	3.568	8.158	8.01	11.942	13.695	13.171	4.327	18.154	1-19	10	20
21.098	10.865	8.853	7.121	7.616	5.652	6.262	4.737	4.855	4.076	4.293	2.78	2.983	1.956	1.361	1.021	.584	.545	3.332	20-38	20	
64.767	10.923	6.731	4.527	3.307	2.369	1.497	1.461	.975	.659	.559	.43	.285	.195	.193	.107	.055	.049	.901	38-57	30	
.087	.603	.944	1.893	2.131	2.982	2.939	4.016	4.229	3.748	8.22	4.371	10.103	7.892	10.522	9.574	8.381	2.802	14.555	1-19	10	21
34.038	13.21	10.392	7.058	7.436	4.698	4.766	3.198	2.837	2.07	2.186	1.068	1.319	1.041	.663	.489	.265	.109	3.148	20-38	20	
80.004	7.811	3.837	2.178	1.388	.899	.512	.516	.391	.24	.48	.161	.191	.089	.079	.055	.016	.077	1.067	38-57	30	
.071	.549	.894	1.77	2.115	2.886	2.952	4.045	4.109	4.091	7.425	4.514	9.359	8.175	11.214	11.036	9.908	3.163	11.714	1-19	10	22
33.589	13.424	9.956	7.298	7.163	5.079	4.962	3.631	3.277	2.467	2.433	1.4	1.496	.923	.593	.431	.229	.136	1.503	20-38	20	
80.302	8.253	4.218	2.427	1.501	.928	.574	.493	.324	.195	.181	.122	.075	.046	.037	.024	.009	.01	.272	38-57	30	
.015	.149	.273	.665	.863	1.333	1.446	2.297	2.468	2.666	6.074	3.229	8.632	8.309	12.246	13.151	11.232	3.574	21.368	1-19	10	23
19.716	10.476	9.104	6.932	8.174	5.598	6.734	4.743	5.055	3.978	4.402	2.574	2.886	1.691	1.284	.964	.517	.575	4.586	20-38	20	
63.271	11.255	7.119	4.789	3.396	2.312	1.464	1.522	1.026	.608	.565	.466	.301	.192	.207	.105	.057	.033	1.303	38-57	30	
.017	.174	.317	.736	.926	1.422	1.511	2.38	2.608	2.522	6.573	3.208	9.202	8.421	11.673	11.673	9.761	3.101	23.767	1-19	10	24
20.183	10.456	9.475	6.796	8.499	5.305	6.883	4.508	4.574	3.506	3.972	2.022	2.635	1.606	1.18	.933	.532	.472	6.455	20-38	20	
63.521	11.087	7.111	4.421	3.153	2.062	1.278	1.365	.947	.526	.639	.49	.347	.206	.227	.151	.06	.047	2.351	38-57	30	
.024	.231	.439	1.088	1.39	2.186	2.225	3.521	3.815	3.282	8.436	3.968	10.327	8.544	11.371	10.661	8.257	2.578	17.647	1-19	10	25
28.035	12.436	10.826	7.363	8.466	5.249	5.896	3.805	3.647	2.616	2.838	1.356	1.67	.895	.63	.497	.23	.144	3.391	20-38	20	
76.079	9.469	5.072	2.9	1.834	1.138	.634	.621	.452	.181	.297	.172	.118	.067	.068	.04	.012	.009	.828	38-57	30	
.017	.154	.311	.814	1.088	1.797	1.91	3.013	3.352	3.074	7.581	3.867	9.978	8.359	11.575	11.564	10.186	3.257	18.094	1-19	10	26
24.656	11.875	10.267	7.321	8.568	5.557	6.069	4.214	4.06	3.147	3.343	1.857	2.109	1.357	.909	.716	.368	.26	3.338	20-38	20	

71.638	10.507	5.741	3.508	2.324	1.497	.908	.885	.623	.385	.44	.245	.175	.102	.109	.062	.022	.029	.791	38-57	30	
0	.01	.023	.1	.178	.31	.483	.896	.962	1.614	3.607	2.175	6.564	7.688	12.621	15.58	15.206	4.816	27.158	1-19	10	27
9.232	7.647	7.144	6.312	7.892	5.891	7.736	5.721	6.538	5.357	6.18	4.116	4.652	3.05	2.23	1.681	.93	1.162	6.521	20-38	20	
46.801	13.471	9.622	6.9	5.115	3.707	2.485	2.691	1.836	1.334	1.084	.888	.614	.395	.432	.245	.128	.171	2.072	38-57	30	
.005	.072	.148	.49	.742	1.183	1.464	2.38	2.553	3.016	6.473	3.546	9.399	8.862	12.322	12.621	11.504	3.713	19.497	1-19	10	28
19.858	11.121	9.599	7.328	8.797	5.914	6.977	4.751	4.656	3.549	3.937	2.189	2.694	1.779	1.161	.922	.481	.347	3.929	20-38	20	
65.955	11.68	6.878	4.249	2.859	1.86	1.195	1.174	.858	.554	.585	.369	.264	.166	.14	.099	.036	.07	.999	38-57	30	
.002	.039	.076	.238	.331	.619	.701	1.614	1.779	1.492	5.949	2.273	8.993	8.498	11.602	10.834	7.566	2.209	35.177	1-19	10	29
11.342	7.959	8.831	6.041	9.459	5.285	8.377	4.896	5.523	3.918	4.909	1.826	3.214	1.702	1.3	1.127	.613	.76	12.908	20-38	20	
49.379	13.138	9.212	5.954	4.4	2.837	1.569	1.99	1.433	.631	.952	.857	.602	.348	.387	.242	.108	.035	5.916	38-57	30	
.001	.028	.059	.192	.282	.504	.602	1.131	1.32	1.459	4.588	2.168	7.716	7.879	11.602	13.196	11.816	3.704	31.743	1-19	10	30
9.656	7.169	7.526	5.965	8.572	5.522	7.995	5.223	5.847	4.838	5.845	3.252	4.206	2.673	1.996	1.63	.852	1.258	9.966	20-38	20	
45.014	13.317	9.463	6.506	4.988	3.621	2.309	2.712	1.873	1.229	1.316	1.08	.683	.452	.515	.296	.152	.17	4.294	38-57	30	
.012	.17	.32	.843	1.118	1.652	1.844	2.762	2.974	3.13	6.928	3.684	9.407	8.414	11.66	11.769	11.153	3.674	18.476	1-19	10	31
23.6	11.417	9.688	7.121	8.234	5.465	6.247	4.404	4.269	3.312	3.63	2.061	2.479	1.623	1.078	.843	.454	.338	3.729	20-38	20	
69.009	10.587	6.169	3.861	2.652	1.717	1.11	1.095	.764	.489	.505	.325	.243	.149	.136	.085	.033	.066	.998	38-57	30	
.041	.371	.618	1.368	1.636	2.389	2.513	3.638	3.851	3.565	7.977	4.177	9.822	8.097	11.129	10.896	9.632	3.099	15.171	1-19	10	32
29.634	12.655	10.394	7.301	7.818	5.232	5.369	3.8	3.605	2.661	2.742	1.561	1.754	1.094	.719	.534	.287	.183	2.646	20-38	20	
76.487	9.205	4.853	2.855	1.894	1.173	.729	.647	.497	.263	.296	.166	.123	.076	.057	.036	.013	.013	.608	38-57	30	
.003	.055	.125	.375	.619	1.018	1.337	2.069	2.335	2.777	5.928	3.506	8.541	8.024	11.801	13.278	13.929	4.841	19.429	1-19	10	33
18.793	10.423	8.958	7.058	7.986	5.813	6.474	4.978	4.905	4.081	4.367	2.885	3.242	2.357	1.567	1.238	.761	.523	3.582	20-38	20	
62.571	11.702	7.196	4.816	3.399	2.33	1.603	1.49	1.07	.774	.703	.438	.36	.234	.203	.131	.054	.078	.839	38-57	30	
.063	.48	.794	1.601	1.899	2.714	2.718	3.863	4.114	3.668	8.177	4.223	10.047	8.399	11.035	10.314	8.656	2.795	14.43	1-19	10	34
32.313	13.095	10.413	7.198	7.683	4.916	5.254	3.486	3.243	2.331	2.477	1.241	1.517	.9	.598	.462	.247	.125	2.489	20-38	20	
79.412	8.358	4.31	2.472	1.59	.96	.567	.519	.379	.195	.242	.148	.105	.063	.05	.031	.011	.015	.566	38-57	30	
.004	.061	.132	.377	.565	.958	1.139	1.967	2.131	2.473	5.345	3.193	8.192	8.016	11.563	13.011	14.625	4.868	21.371	1-19	10	35
16.531	9.779	8.634	6.795	8.17	5.815	6.89	5.07	5.076	4.139	4.483	2.941	3.402	2.873	1.832	1.416	.865	.574	4.706	20-38	20	
58.7	12.138	7.669	5.053	3.626	2.508	1.743	1.699	1.281	.978	1.112	.599	.48	.311	.29	.231	.078	.165	1.331	38-57	30	
.007	.091	.189	.518	.734	1.225	1.384	2.302	2.549	2.682	6.498	3.461	9.161	8.352	11.731	12.619	12.136	3.849	20.502	1-19	10	36
19.515	10.659	9.454	7.119	8.648	5.784	6.733	4.691	4.654	3.75	4.119	2.373	2.848	1.937	1.312	1.034	.558	.407	4.394	20-38	20	
64.475	11.702	6.994	4.373	3.037	2.04	1.321	1.307	.942	.603	.677	.417	.299	.198	.181	.114	.044	.074	1.192	38-57	30	
.016	.211	.387	1.029	1.304	2.105	2.174	3.482	3.923	3.052	9.367	3.844	11.501	8.939	11.186	9.259	6.376	1.887	19.95	1-19	10	37
27.533	12.758	11.483	7.253	9.323	5.077	6.117	3.52	3.337	2.169	2.588	.865	1.469	.722	.49	.438	.164	.082	4.602	20-38	20	
76.448	9.668	4.931	2.635	1.701	.992	.476	.53	.437	.109	.337	.178	.115	.066	.063	.033	.007	0	1.265	38-57	30	
.026	.306	.531	1.312	1.567	2.349	2.378	3.515	3.889	3.293	8.627	3.986	11.197	8.776	11.118	9.454	7.357	2.287	18.024	1-19	10	38
29.695	12.746	10.856	7.081	8.893	5.038	5.811	3.515	3.194	2.182	2.516	.976	1.459	.829	.519	.459	.214	.102	3.907	20-38	20	
77.751	9.13	4.646	2.545	1.6	.941	.5	.515	.385	.145	.335	.165	.113	.063	.064	.037	.008	.005	1.043	38-57	30	
.01	.142	.259	.744	.942	1.602	1.637	2.865	3.28	2.648	8.541	3.461	11.5	9.748	12.021	9.626	6.002	1.693	23.268	1-19	10	39
22.479	11.924	11.06	7.177	10.09	5.419	7.474	4.024	3.983	2.509	3.094	.846	1.759	.852	.557	.52	.208	.099	5.916	20-38	20	
70.414	11.22	6.424	3.526	2.246	1.233	.612	.754	.525	.13	.435	.289	.182	.094	.092	.062	.012	.002	1.738	38-57	30	
.009	.135	.254	.74	.957	1.565	1.705	2.826	3.133	2.96	7.728	3.555	10.841	9.967	12.877	10.739	6.967	2.042	20.993	1-19	10	40
22.561	12.067	10.658	7.406	9.594	5.603	7.515	4.274	4.359	2.787	3.262	1.019	1.816	.885	.63	.488	.225	.121	4.72	20-38	20	

## Продовження табл.Г.4.

70.834	11.139	6.428	3.66	2.322	1.259	.664	.748	.48	.145	.356	.272	.168	.086	.084	.055	.014	.001	1.277	38-57	30	
.001	.036	.074	.247	.371	.637	.802	1.428	1.653	1.911	5.003	2.588	7.873	8.208	12.235	14.001	12.836	4.155	25.932	1-19	10	41
12.259	8.396	8.096	6.536	8.409	5.868	7.723	5.295	5.82	4.824	5.47	3.166	3.933	2.7	1.972	1.527	.833	.86	6.306	20-38	20	
50.985	13.221	9.039	6.174	4.558	3.207	2.061	2.247	1.582	1.127	1.118	.824	.579	.396	.382	.253	.111	.227	1.9	38-57	30	
.006	.063	.117	.298	.41	.717	.762	1.37	1.589	1.558	5.044	2.279	7.623	7.465	11.085	12.899	12.139	3.859	30.707	1-19	10	42
11.535	7.449	7.659	5.788	8.154	5.274	7.354	4.977	5.659	4.699	5.596	3.381	4.302	2.887	2.121	1.734	.925	1.353	9.142	20-38	20	
46.413	12.61	8.951	6.299	4.89	3.582	2.34	2.758	1.991	1.406	1.371	1.064	.726	.5	.559	.323	.163	.222	3.823	38-57	30	
.014	.202	.388	.979	1.303	1.896	2.162	3.021	3.226	3.343	6.831	3.934	9.286	7.944	11.016	11.135	12.189	4.472	16.652	1-19	10	43
25.846	11.584	9.499	7.001	7.752	5.296	5.75	4.135	3.888	3.057	3.235	2.006	2.383	2.134	1.349	1.014	.68	.336	3.046	20-38	20	
70.777	9.817	5.5	3.433	2.397	1.644	1.127	1.037	.781	.618	.788	.368	.357	.213	.16	.146	.05	.149	.627	38-57	30	
.018	.222	.407	.989	1.274	1.882	2.092	3.071	3.294	3.202	7.351	3.833	9.855	8.194	11.099	10.583	10.614	3.714	18.296	1-19	10	44
25.994	11.678	9.815	6.953	8.27	5.272	5.915	4.044	3.754	2.856	3.156	1.765	2.18	1.724	1.069	.812	.499	.232	4.002	20-38	20	
71.647	9.829	5.524	3.343	2.256	1.479	.969	.924	.732	.47	.622	.293	.264	.166	.124	.097	.032	.079	1.143	38-57	30	
.003	.049	.088	.235	.317	.621	.64	1.599	1.756	1.193	6.315	2.181	8.479	7.006	10	10.822	10.068	3.133	35.483	1-19	10	45
10.357	7.042	8.795	5.876	9.012	5.081	7.23	4.69	5.149	4.16	5.144	2.8	3.918	2.631	1.957	1.644	.799	1.068	12.639	20-38	20	
45.649	13.054	8.925	5.95	4.674	3.318	2.052	2.487	2.026	1.207	1.542	.987	.71	.506	.538	.316	.138	.188	5.722	38-57	30	
.007	.056	.097	.337	.357	.63	.673	1.89	1.914	1.154	6.222	1.976	8.334	7.011	9.81	10.222	7.836	2.296	39.171	1-19	10	46
10.899	7.025	8.363	5.389	8.781	4.729	7.468	4.524	5.217	4.106	5.188	2.44	3.749	2.006	1.661	1.4	.685	1.333	15.028	20-38	20	
44.733	12.45	9.004	6.085	4.847	3.419	2.02	2.552	1.94	.941	1.23	1.093	.683	.481	.53	.31	.152	.049	7.469	38-57	30	
.01	.119	.219	.608	.814	1.291	1.465	2.517	2.736	2.632	7.259	3.331	9.634	8.314	11.405	11.238	10.004	3.267	23.126	1-19	10	47
20.876	10.684	9.837	6.923	8.865	5.363	6.579	4.404	4.421	3.331	3.749	1.982	2.594	1.644	1.103	.917	.474	.371	5.873	20-38	20	
65.91	11.234	6.575	4.097	2.826	1.879	1.135	1.182	.889	.513	.615	.389	.28	.175	.175	.109	.041	.046	1.921	38-57	30	
.006	.06	.12	.382	.534	.888	1.075	1.941	2.132	2.268	6.526	3.01	9.411	8.425	11.993	12.077	9.984	3.172	25.986	1-19	10	48
17.102	9.851	9.48	6.845	9.2	5.583	7.134	4.758	4.959	3.758	4.308	2.146	2.813	1.664	1.19	.965	.498	.44	7.297	20-38	20	
61.213	12.219	7.483	4.711	3.32	2.205	1.259	1.398	.979	.512	.7	.469	.332	.196	.211	.123	.053	.043	2.563	38-57	30	
.039	.345	.585	1.286	1.509	2.395	2.242	3.536	3.968	2.981	9.307	3.83	11.289	8.734	11.005	8.999	6.176	1.741	20.022	1-19	10	49
29.227	12.708	11.21	6.972	8.961	4.891	5.91	3.451	3.3	2.112	2.454	.902	1.418	.67	.461	.418	.151	.114	4.663	20-38	20	
77.069	9.17	4.841	2.606	1.657	.953	.484	.541	.455	.109	.301	.173	.108	.063	.068	.038	.009	.001	1.343	38-57	30	
.045	.412	.681	1.447	1.649	2.543	2.456	3.923	4.302	3.083	9.667	3.85	11.199	8.54	10.752	8.576	5.561	1.583	19.722	1-19	10	50
30.779	13.136	11.426	6.88	8.563	4.599	5.549	3.212	3.125	1.927	2.338	.767	1.292	.635	.453	.389	.155	.082	4.681	20-38	20	
78.48	8.595	4.4	2.401	1.591	.874	.441	.488	.447	.098	.318	.168	.114	.075	.068	.041	.009	.021	1.36	38-57	30	
.077	.577	.903	1.836	2.091	3.103	2.892	4.35	4.716	3.217	10.306	4.05	11.148	7.677	9.671	8.059	5.943	1.764	17.609	1-19	10	51
35.367	13.131	11.355	6.748	8.102	4.295	4.673	2.818	2.574	1.704	1.973	.79	1.135	.567	.394	.358	.124	.079	3.803	20-38	20	
82.441	7.419	3.543	1.908	1.216	.714	.347	.361	.376	.107	.254	.108	.069	.051	.047	.021	.005	.001	1.002	38-57	30	
.085	.616	.964	1.858	2.036	3.131	2.795	4.329	4.711	3.036	10.581	3.94	11.135	7.459	9.51	7.937	5.57	1.627	18.672	1-19	10	52
35.178	12.96	11.48	6.701	8.153	4.207	4.634	2.805	2.629	1.702	1.98	.773	1.115	.517	.384	.347	.112	.066	4.245	20-38	20	
82.098	7.391	3.579	1.968	1.255	.719	.348	.362	.409	.081	.275	.099	.071	.059	.048	.019	.004	.001	1.204	38-57	30	
.005	.046	.079	.206	.283	.546	.589	1.376	1.536	1.272	5.311	2.078	7.751	7.213	10.633	12.531	12.035	3.767	32.733	1-19	10	53
10.027	7.014	8.015	5.833	8.466	5.277	7.384	4.949	5.524	4.684	5.71	3.359	4.448	2.985	2.206	1.811	.898	1.32	10.08	20-38	20	

## Продовження табл.Г.4.

45.241	13.017	9.141	6.243	4.887	3.591	2.364	2.75	2.176	1.438	1.471	1.076	.725	.543	.564	.315	.159	.217	4.073	38-57	30	
.002	.029	.055	.164	.237	.443	.503	1.009	1.215	1.181	4.292	1.914	7.172	7.336	11.183	13.708	13.159	4.181	32.207	1-19	10	54
8.514	6.503	7.082	5.626	8.278	5.489	7.667	5.217	6.04	5.205	6.174	3.741	4.832	3.307	2.45	1.978	1.02	1.523	9.344	20-38	20	
41.876	13.472	9.573	6.854	5.429	3.989	2.607	3.039	2.249	1.614	1.568	1.244	.792	.566	.635	.356	.186	.283	3.659	38-57	30	
.063	.461	.716	1.379	1.555	2.417	2.279	3.904	4.172	2.713	10.191	3.621	10.791	7.277	9.458	7.939	6.15	1.952	22.953	1-19	10	55
30.496	12.011	11.374	6.51	8.463	4.282	5.095	3.148	3.049	1.981	2.345	1.011	1.436	.799	.602	.511	.214	.14	6.524	20-38	20	
76.645	8.37	4.393	2.424	1.809	1.037	.559	.572	.664	.171	.398	.184	.144	.118	.095	.056	.016	.012	2.32	38-57	30	
.045	.345	.573	1.214	1.444	2.251	2.278	3.621	3.875	3.124	9.006	3.86	10.381	7.703	10.305	9.549	7.855	2.59	19.971	1-19	10	56
29.351	12.289	10.86	6.918	8.329	4.75	5.247	3.432	3.331	2.425	2.588	1.307	1.634	.889	.642	.535	.245	.189	5.028	20-38	20	
76.288	8.978	4.601	2.61	1.797	1.139	.609	.621	.553	.197	.358	.187	.122	.095	.081	.045	.016	.009	1.685	38-57	30	
.005	.062	.112	.35	.413	.77	.761	1.967	2.084	1.361	7.061	2.394	9.163	7.177	10.04	10.604	9.348	2.783	33.536	1-19	10	57
11.73	7.774	9.579	6.151	9.455	5.213	7.101	4.532	5.023	3.897	4.805	2.523	3.575	2.246	1.707	1.444	.649	.862	11.725	20-38	20	
48.91	13.219	8.469	5.602	4.363	3.054	1.845	2.147	1.902	1.009	1.369	.855	.593	.434	.465	.257	.108	.167	5.222	38-57	30	
.006	.045	.082	.312	.327	.567	.585	1.52	1.578	1.271	5.422	2.119	7.849	7.357	10.993	12.616	11.027	3.296	33.018	1-19	10	58
9.477	6.842	8.079	5.917	8.712	5.387	7.713	5.076	5.877	4.774	5.658	3.154	4.224	2.619	2.014	1.609	.761	1.009	11.089	20-38	20	
43.268	13.736	9.657	6.69	5.188	3.713	2.237	2.649	2.067	1.199	1.39	1.013	.692	.485	.496	.282	.127	.182	4.917	38-57	30	
.018	.146	.299	.638	.857	1.256	1.537	1.994	2.159	2.562	4.188	3.085	6.628	6.42	9.174	10.236	17.226	8.668	22.901	1-19	10	59
18.69	8.89	7.077	5.707	6.008	4.705	4.808	4.337	4.097	3.699	3.752	2.996	3.364	4.718	3.589	2.933	2.485	.946	7.188	20-38	20	
53.958	9.562	6.105	4.335	3.42	2.73	2.303	1.901	1.775	1.519	2.779	1.487	1.439	.722	1.111	1.079	.365	.636	2.766	38-57	30	
.013	.119	.251	.531	.683	1.021	1.313	1.628	1.804	2.151	3.424	2.699	5.729	5.627	8.329	9.921	19.117	10.163	25.469	1-19	10	60
15.996	7.757	6.137	5.123	5.459	4.443	4.489	4.308	4.119	3.901	4.084	3.365	3.759	5.976	4.694	3.725	3.009	1.262	8.383	20-38	20	
47.581	9.352	6.182	4.627	3.832	3.238	2.742	2.288	2.23	2.034	3.845	2.059	1.881	.957	1.369	1.27	.422	.793	3.289	38-57	30	

Таблиця Г.5 - Регресійна залежність зносу від кожного параметра однорідності структури (табл.Г.4)

№ параметра	Вільний член	Коефіцієнт при параметрі	Значимість параметра	Коефіцієнт кореляції	Залишкова дисперсія
01	34,054178	-01,918933	01,013	00,115	12730,641
02	34,109640	-01,121169	01,005	00,067	12843,415
03	34,081148	-00,699753	01,002	00,043	12877,137
04	33,432288	00,444619	01,001	00,030	12889,538
05	33,330522	00,466694	01,001	00,031	12889,041
06	31,038202	01,885516	01,018	00,132	12675,317
07	32,262930	00,974119	01,004	00,065	12847,498
08	27,450294	02,560807	01,044	00,206	12356,197
09	26,396033	02,747252	01,053	00,224	12255,170
10	36,191091	-00,949899	01,003	00,055	12863,053
11	09,109197	03,766899	01,298	00,479	09938,948
12	32,451556	00,416724	01,000	00,022	12895,497
13	-00,407553	03,816619	01,186	00,396	10877,550
14	32,769153	00,128402	01,000	00,008	12900,662
15	60,395830	-02,379533	01,043	00,202	12373,805
16	60,973738	-02,347257	01,137	00,347	11351,212
17	51,049767	-01,582760	01,217	00,422	10600,126
18	48,586497	-04,139649	01,236	00,437	10441,187
19	24,934225	00,390461	01,035	00,185	12459,655
20	31,408773	00,114985	01,007	00,086	12807,173
21	25,727570	00,791437	01,014	00,117	12724,880
22	-02,390612	03,945798	01,193	00,402	10818,466
23	34,723959	-00,140317	01,000	00,007	12900,850
24	06,846383	03,259478	01,073	00,260	12026,842
25	62,120056	-05,342779	01,065	00,248	12109,466
26	39,751819	-00,915276	01,006	00,078	12822,152
27	56,055968	-05,022604	01,105	00,308	11679,023
28	46,377623	-02,771300	01,050	00,218	12290,031
29	45,941157	-03,411433	01,075	00,264	12002,918
30	41,933458	-02,019239	01,035	00,184	12466,399
31	41,985754	-03,615220	01,079	00,270	11957,626
32	40,583958	-02,381258	01,040	00,196	12408,258
33	41,608551	-03,919347	01,107	00,311	11649,936
34	40,625652	-04,876728	01,084	00,278	11902,142
35	39,725048	-05,379944	01,057	00,233	12202,007
36	40,815416	-11,573486	01,118	00,324	11544,215
37	35,065613	-02,289254	01,005	00,069	12840,248
38	27,934834	01,003890	01,050	00,218	12289,849
39	25,080328	00,138918	01,017	00,128	12688,516
40	43,428687	-00,869774	01,018	00,132	12678,246
41	41,857588	-01,171562	01,027	00,163	12557,536
42	41,528480	-01,736988	01,038	00,192	12424,855
43	39,068843	-01,643427	01,023	00,151	12607,806
44	38,527470	-02,157582	01,025	00,156	12586,531
45	39,599937	-04,137395	01,050	00,219	12283,415
46	37,388961	-02,406450	01,021	00,142	12641,024
47	35,637587	-01,652482	01,005	00,074	12831,403
48	37,573365	-05,263597	01,043	00,203	12369,748
49	37,739743	-04,655949	01,036	00,188	12447,562
50	36,845377	-05,508834	01,022	00,146	12628,025
51	37,748228	-09,848332	01,041	00,198	12396,015
52	36,300766	-09,564938	01,018	00,133	12673,997
53	35,934975	-08,116862	01,014	00,117	12725,784
54	37,392176	-20,580322	01,051	00,221	12271,709
55	36,138783	-33,085953	01,022	00,147	12621,536
56	35,725726	-17,806526	01,032	00,177	12495,732
57	29,522412	02,097465	01,055	00,229	12224,782

Таблиця Г.6 - Поєднання 4 параметрів однорідності структури з близькими значеннями до максимального коефіцієнта кореляції

№ параметра				Коефіцієнт кореляції
1	2	3	4	
1	11	52	54	0,811
2	11	52	54	0,811
3	11	52	54	0,812
4	11	52	54	0,812
5	11	52	54	0,812
5	18	20	47	0,800
5	20	33	47	0,809
5	27	32	54	0,802
5	27	44	50	0,801
5	27	47	54	0,800
5	27	52	54	0,808
6	11	52	54	0,812
7	11	32	33	0,800
7	11	52	54	0,812
8	9	11	32	0,802
8	11	28	32	0,808
8	11	30	32	0,801
8	11	32	33	0,805
8	11	32	34	0,802
8	11	32	35	0,802
8	11	32	36	0,800
8	11	32	45	0,803
8	11	32	48	0,805
8	11	32	49	0,800
8	11	52	54	0,811
9	11	32	33	0,801
9	11	52	54	0,812
10	11	12	44	0,805
10	11	17	32	0,810
10	11	17	44	0,805
10	11	18	44	0,805
10	11	21	44	0,801
10	11	33	44	0,804
10	11	34	44	0,804
10	11	35	44	0,802
11	27	32	49	0,800

№ параметра				Коефіцієнт кореляції
1	2	3	4	
10	11	41	43	0,800
10	11	44	45	0,803
10	11	44	48	0,800
10	11	44	49	0,805
10	11	44	50	0,801
10	11	44	51	0,803
10	11	44	52	0,801
10	11	44	53	0,800
10	11	44	54	0,805
10	11	44	56	0,800
10	11	46	54	0,801
10	11	47	49	0,802
10	11	47	54	0,800
10	11	52	54	0,809
10	22	23	29	0,807
11	12	47	49	0,801
11	12	52	54	0,808
11	13	32	33	0,801
11	13	32	34	0,800
11	13	32	35	0,800
11	13	32	45	0,801
11	14	52	54	0,810
11	15	52	54	0,812
11	16	42	43	0,800
11	16	52	54	0,810
11	17	47	49	0,800
11	18	47	49	0,801
11	18	52	54	0,807
11	20	52	54	0,812
11	23	52	54	0,808
11	24	32	33	0,801
11	25	52	54	0,810
11	26	32	33	0,801
10	11	36	44	0,803
10	11	37	43	0,800
11	26	52	54	0,810

## Продовження табл.Г.6.

№ параметра				Коефіцієнт кореляції
1	2	3	4	
11	28	42	43	0,807
11	28	52	54	0,814
11	29	52	54	0,813
11	30	32	33	0,800
11	30	42	43	0,801
11	30	52	54	0,812
11	31	50	54	0,800
11	31	52	54	0,808
11	32	33	41	0,802
11	32	37	54	0,802
11	32	37	55	0,800
11	32	52	54	0,815
11	32	53	54	0,800
11	32	54	55	0,802
11	33	47	49	0,801
11	33	52	54	0,807
11	34	39	44	0,800
11	34	47	49	0,803
11	34	52	54	0,807
11	35	47	49	0,801
11	35	52	54	0,807
11	36	47	49	0,803
11	37	44	50	0,802
11	37	47	54	0,801
11	38	52	54	0,808
11	39	44	45	0,801
11	39	44	49	0,801
11	39	44	50	0,800
11	39	44	51	0,800
11	39	44	54	0,802
11	39	52	54	0,811
11	40	52	54	0,811
11	41	44	49	0,804
11	27	32	54	0,801
11	41	44	50	0,801
11	27	52	54	0,811

№ параметра				Коефіцієнт кореляції
1	2	3	4	
11	41	44	51	0,803
11	41	44	52	0,800
11	41	44	53	0,801
11	41	44	54	0,806
11	41	52	54	0,810
11	42	44	49	0,805
11	42	44	50	0,801
11	42	44	51	0,803
11	42	44	52	0,800
11	42	44	53	0,802
11	42	44	54	0,807
11	42	52	54	0,811
11	43	44	49	0,802
11	43	44	54	0,802
11	44	48	54	0,802
11	44	51	52	0,803
11	44	52	54	0,815
11	44	54	56	0,801
11	46	52	54	0,812
11	47	48	49	0,800
11	47	49	57	0,800
11	47	52	54	0,811
11	47	54	55	0,801
11	47	54	56	0,805
11	48	52	54	0,807
11	49	52	54	0,808
11	50	52	54	0,809
11	51	52	54	0,809
11	52	53	54	0,809
11	52	54	55	0,807
11	52	54	56	0,807
11	52	54	57	0,807



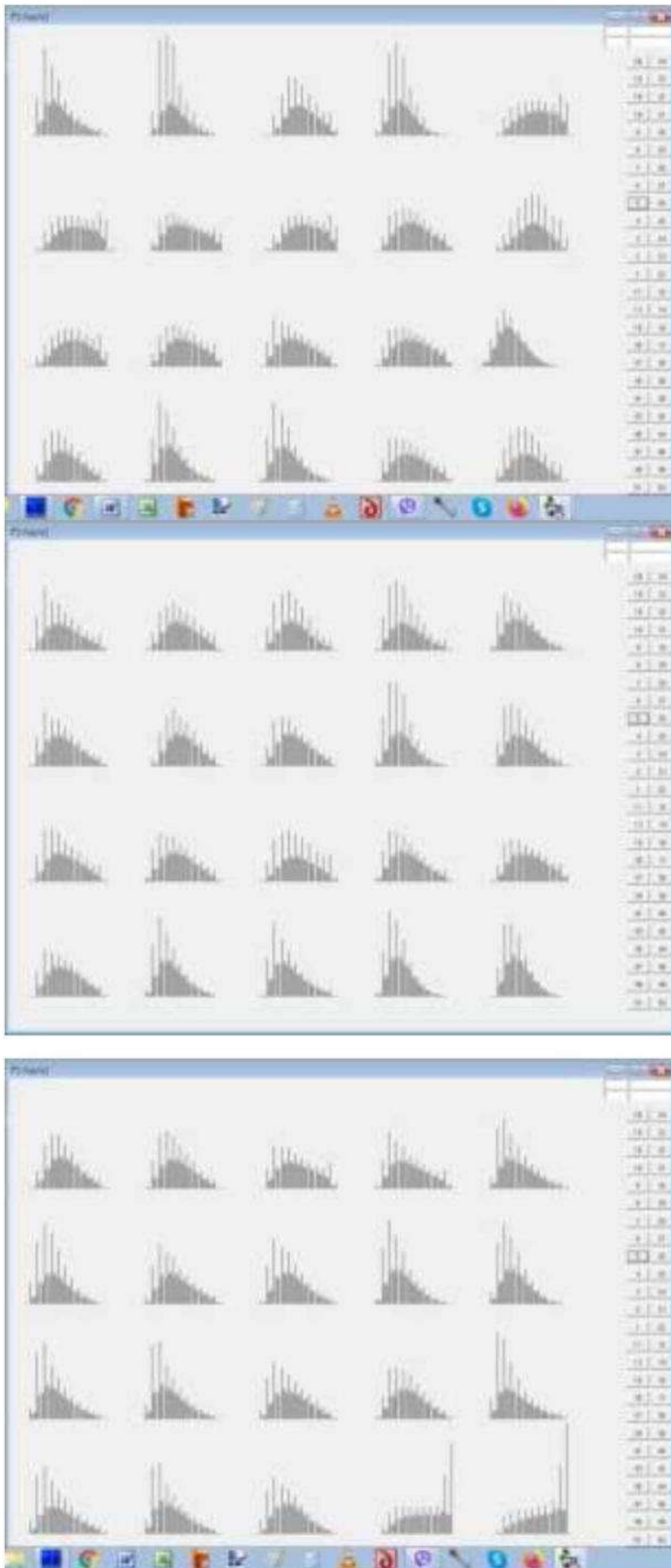


Рисунок Г.1 - Схематичне зображення гістограм суми кольорів усіх 4 точок

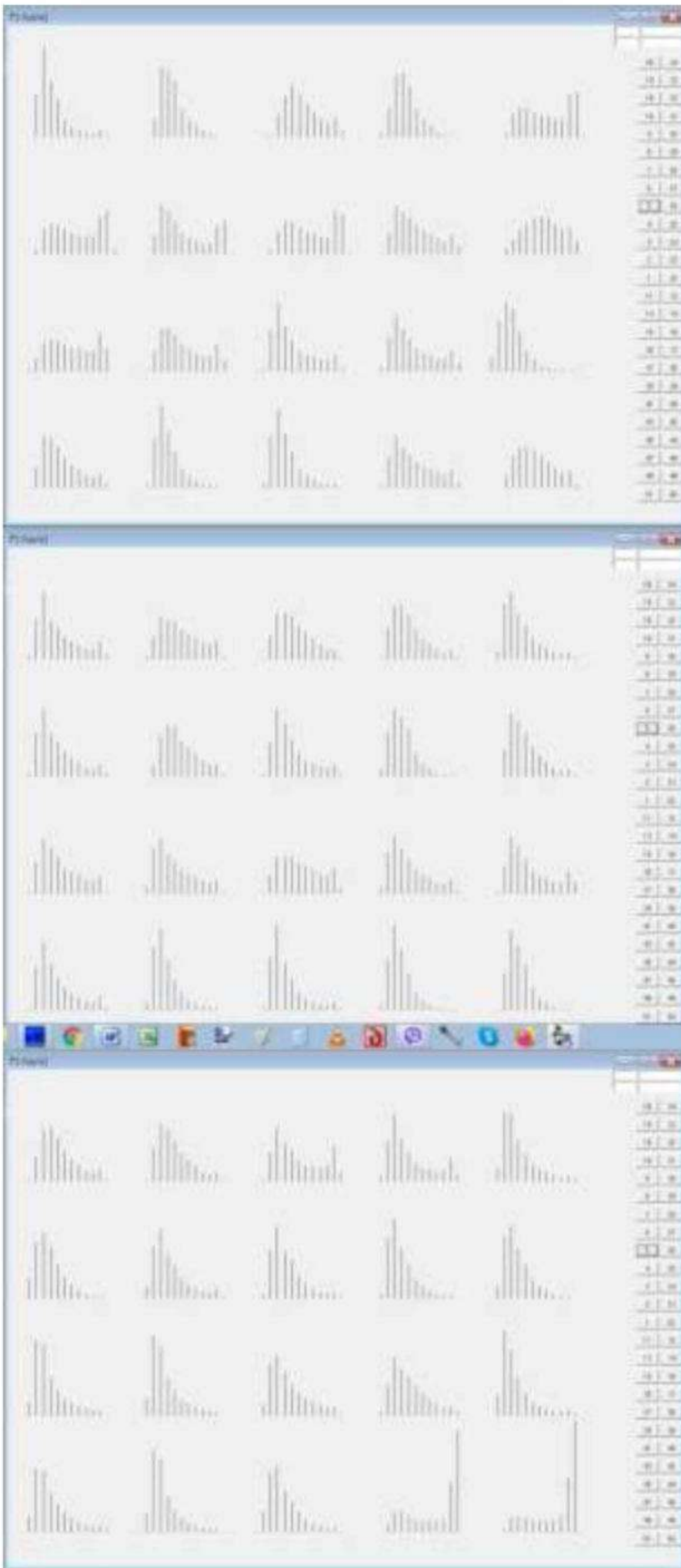


Рисунок Г.2 - Схематичне зображення гістограм пікселів, які мають один і той же колір в комірках  
3 на 3

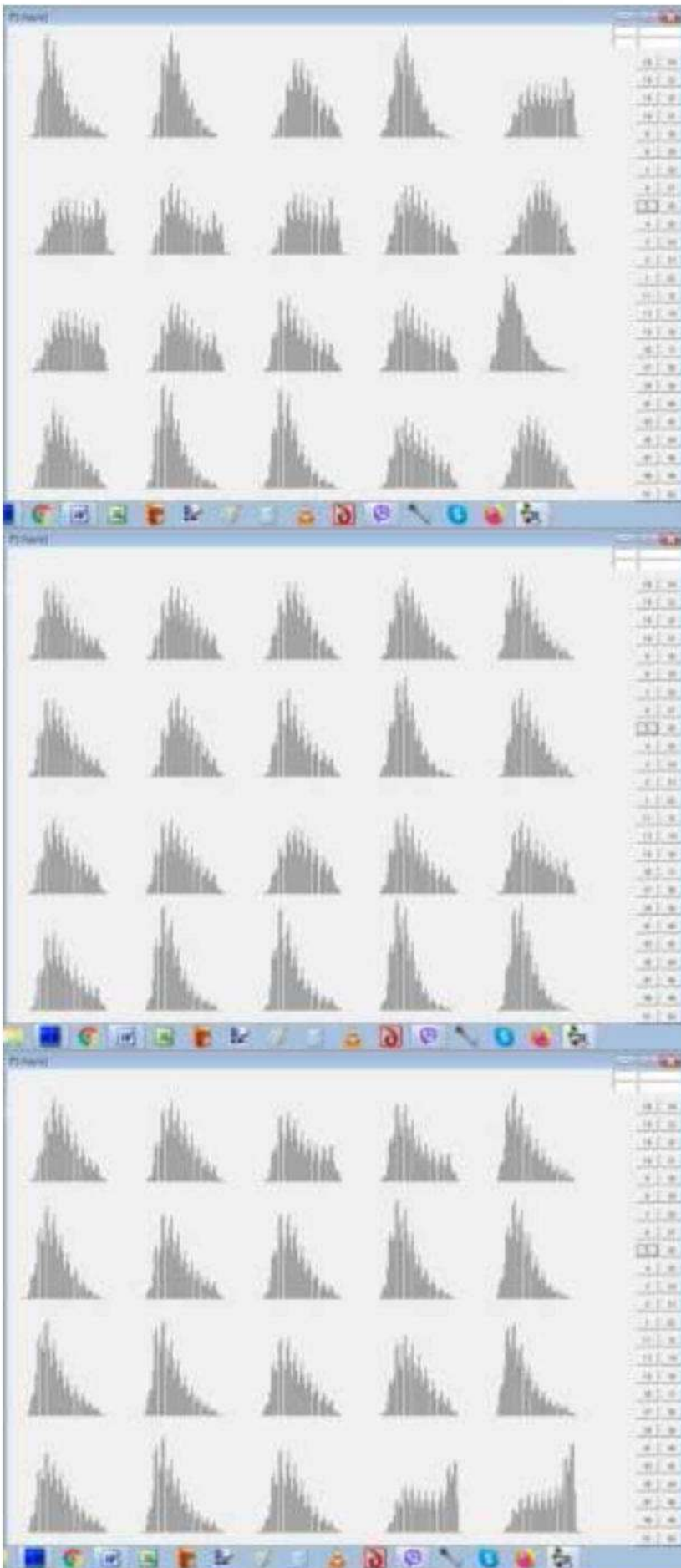


Рисунок Г.3 - Схематичне зображення гістограм пікселів, які мають два однакові кольори

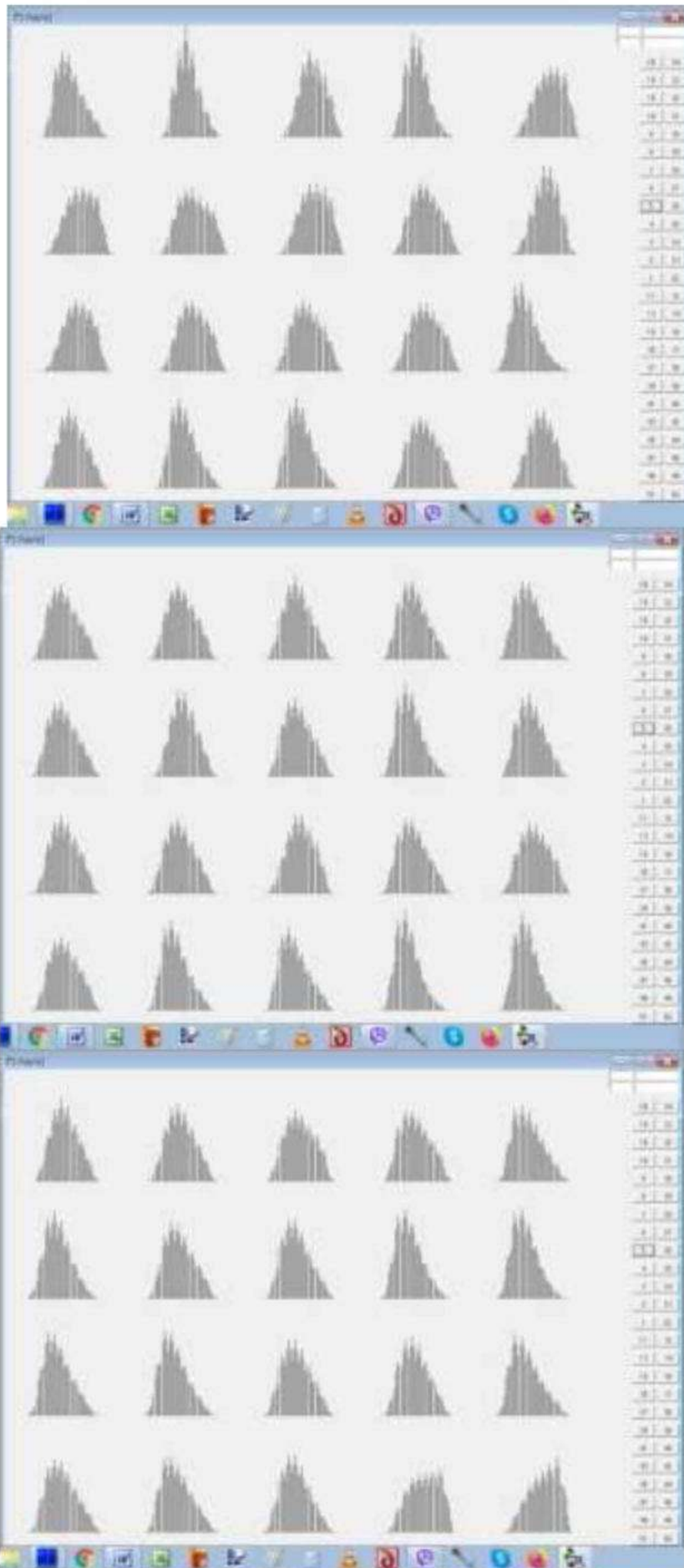


Рисунок Г.4 - Схематичне зображення гістограм пікселів, які мають 3 кольори

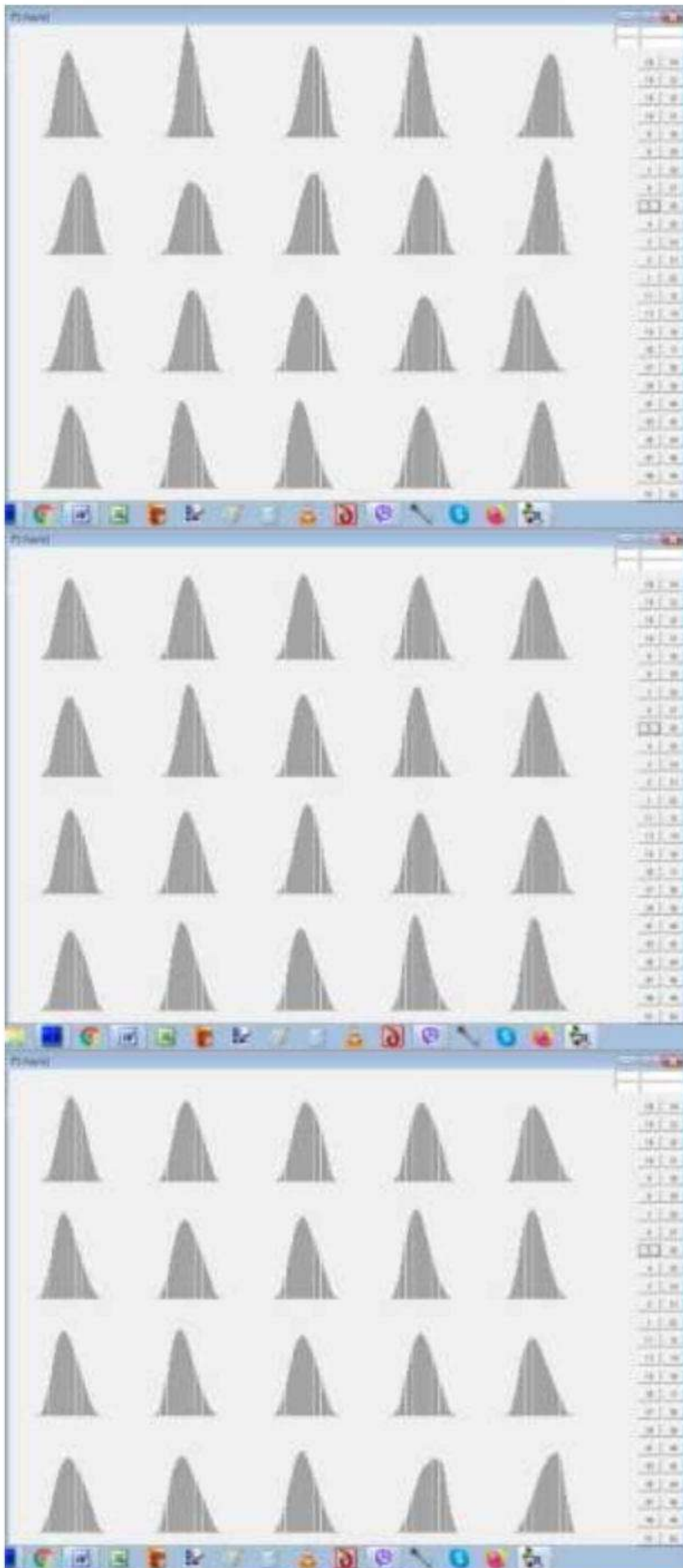


Рисунок Г.5 - Схематичне зображення гістограм пікселів, які мають 4 кольори



## Таблиця Г.7 – Теоретичі дослідження покриттів

1- 5 стовпці – максимальні відсотки по кожній гістограмі для фотографії

6- 10 стовпці - відповідно їм номера елементів гістограм

11 - 15 стовпці - середні значення відсотків по кожній гістограмі

16- 20 стовпці – середньоквадратичні відхилення по кожній гістограмі

21-а колонка - стійкість дисків в робочих днях

0.235,31.799,7.089,5.914,5.888,20.20,22,28,34,28.645,25.098,28.272,32.423,34.493,1.09,1.084,1.065,924,808,10  
11.833,24.794,7.018,7.737,7.624,24.20,26,32,34,28.433,26.545,29.075,33.039,35.345,937,932,908,77,658,10  
6.853,18.426,5.368,5.996,6.283,28,28,30,36,38,35.736,33.935,35.638,37.82,38.868,1.083,1.229,1.073,86,723,11  
10.819,22.904,7.013,7.243,6.973,24,24,26,28,30,27.376,25.741,27.65,30.641,32.463,914,937,891,773,69,11  
4.955,16.054,4.226,4.796,5.661,52,56,50,40,41,39,253,39,319,39,047,39,501,39,621,1,26,1.589,1,291,97,794,11  
4.447,15.369,3,914,4.686,5.564,52,56,34,40,40,38,761,38,985,38,464,38,99,39,28,1,278,1,619,1,308,987,809,11  
4.407,17.609,4,969,4,563,4,937,28,20,26,32,36,35,448,33,712,34,64,36,572,37,436,1,287,1,689,1,362,1,044,88,20  
4.262,15.523,4,189,4,895,5,56,36,52,30,36,40,38,197,38,643,37,736,38,502,38,835,1,223,1,576,1,268,96,803,20  
5.066,17.305,4,786,4,957,5,458,28,20,30,32,36,33,949,31,481,33,591,35,518,36,585,1,192,1,419,1,221,984,82,20  
6.666,13.132,5,057,6,126,6,687,36,36,38,36,38,37,054,37,178,36,855,37,511,37,835,1,116,1,301,1,066,841,701,20  
4.387,13.557,4,157,4,935,5,695,36,52,34,36,39,36,794,36,259,36,542,37,407,37,795,1,238,1,572,1,265,962,793,20  
4.935,15.401,4,665,4,891,5,511,28,24,30,36,38,34,754,32,479,34,351,36,281,37,195,1,221,1,495,1,258,976,805,20  
5.523,23.791,5,195,4,922,5,272,20,20,26,32,34,32,36,28,114,31,699,34,664,35,718,1,212,1,385,1,252,999,847,20  
4.595,19.677,4,787,4,733,5,139,28,20,26,32,36,33,601,29,921,32,971,35,54,36,381,1,242,1,493,1,294,1,016,865,20  
6.606,24.223,6,555,6,13,5,675,20,16,17,24,26,24,245,19,705,22,213,25,659,28,157,1,008,979,976,947,877,20  
5.956,18.509,5,482,5,506,5,677,24,20,26,32,34,32,232,29,895,31,728,34,153,35,311,1,123,1,303,1,133,935,806,20  
9.444,29.319,7,092,6,269,5,898,20,20,22,28,32,27,524,24,158,27,043,30,9,32,955,1,004,968,979,889,797,23  
9.182,27.964,6,849,6,276,5,983,20,20,22,28,32,27,631,24,467,27,25,30,838,32,753,1,026,1,04,1,005,883,786,23  
5.128,18.484,4,872,4,955,5,557,24,20,26,32,35,32,612,30,205,32,28,34,321,35,285,1,211,1,44,1,237,981,811,23  
6.324,14.578,5,022,5,412,5,951,32,24,30,36,36,33,745,32,555,33,625,35,296,36,112,1,125,1,282,1,116,913,773,23  
7.419,23.482,5,112,5,167,5,54,20,20,26,32,34,31,149,28,495,30,976,33,456,34,725,1,233,1,416,1,233,981,825,23  
5.722,15.363,5,005,5,264,5,694,28,20,26,32,34,32,741,31,172,32,5,34,025,34,96,1,163,1,378,1,179,949,797,23  
7.001,16.381,5,301,5,739,5,84,28,24,30,32,34,31,417,29,686,31,383,33,417,34,576,1,102,1,221,1,089,917,799,23  
8.343,19.168,5,631,5,519,5,736,24,20,26,32,34,30,157,28,116,30,239,32,972,34,24,1,136,1,211,1,119,943,81,23  
6.619,24.032,5,818,5,441,5,588,20,20,26,28,32,29,395,25,412,28,708,32,12,33,857,1,121,1,193,1,121,954,82,33  
6.433,24.087,5,341,5,168,5,431,20,20,26,32,34,30,803,27,414,30,276,33,154,34,694,1,168,1,307,1,179,979,834,33  
6.664,18.128,5,633,5,94,6,246,28,24,30,32,36,33,221,30,854,32,997,35,221,36,412,1,062,1,204,1,064,868,75,34  
5.676,24.281,5,993,5,425,5,579,24,20,26,32,34,31,541,27,591,30,662,33,644,34,916,1,121,1,269,1,154,945,816,34  
9.847,23.974,6,882,6,507,6,101,24,20,26,28,32,26,992,24,497,26,993,30,904,32,982,961,926,933,859,782,36  
7.349,22.207,6,039,5,708,5,807,24,20,26,32,34,30,473,27,751,30,133,33,186,34,612,1,083,1,152,1,077,92,807,36  
6.19,19.158,5,222,5,335,5,764,24,20,26,32,34,31,682,29,477,31,453,33,853,35,014,1,182,1,361,1,18,942,793,36  
5.609,19.655,5,043,5,209,5,665,20,20,26,32,34,31,081,28,145,30,67,33,17,34,385,1,19,1,391,1,207,963,814,36  
6.044,13.179,4,602,5,4,6,108,28,24,30,32,36,33,759,33,058,33,652,35,174,35,751,1,217,1,419,1,182,912,75,37  
5.947,20.384,5,46,5,156,5,541,20,20,26,28,34,30,724,28,222,30,192,32,795,34,159,1,184,1,378,1,195,973,819,37  
4.936,19.908,5,065,4,843,5,337,24,20,26,32,36,33,741,30,489,33,161,35,502,36,444,1,231,1,501,1,28,1,001,841,37  
5.446,23.956,5,487,5,097,5,418,20,20,26,32,34,31,779,27,534,30,98,34,016,35,276,1,173,1,33,1,208,982,837,37  
9.228,28.861,7,162,6,249,5,975,20,20,22,28,30,27,203,23,584,26,642,30,631,32,87,1,033,1,017,1,008,894,784,38  
8.557,30.193,6,996,5,767,5,581,20,20,22,28,32,28,879,25,05,28,129,31,8,33,789,1,124,1,176,1,116,961,831,38  
9.966,30.292,7,696,6,951,6,523,20,20,22,28,30,26,538,23,408,26,088,29,881,32,198,919,86,887,828,755,40  
8.515,28.302,7,36,6,76,6,31,24,20,26,28,32,27,952,24,732,27,373,30,863,32,99,933,899,909,838,759,40  
6.331,19.034,5,765,5,747,5,858,24,24,26,32,34,31,606,28,875,31,146,33,981,35,291,1,107,1,24,1,109,918,792,40  
6.708,20.416,5,601,5,399,5,53,24,20,26,32,34,30,741,27,732,30,387,33,452,34,664,1,126,1,201,1,128,955,831,40  
5.087,19.097,4,84,4,909,5,421,20,20,26,32,34,33,368,31,881,32,788,34,696,35,706,1,268,1,595,1,304,993,818,41  
6.633,23.839,5,336,4,92,5,393,20,20,22,32,34,31,644,28,667,31,033,33,964,35,401,1,266,1,503,1,283,1,002,833,41  
8.202,24.632,6,198,5,276,5,176,20,16,22,28,30,28,122,24,376,27,675,31,709,33,364,1,197,1,229,1,184,1,012,89,46  
9.378,23.178,6,319,6,051,5,954,20,20,22,28,30,26,382,23,542,26,432,30,273,32,116,1,049,1,021,1,031,911,815,46  
6.963,24.498,5,815,5,281,5,349,20,20,22,28,32,29,803,25,674,29,197,32,728,34,26,1,178,1,264,1,181,982,851,51  
7.584,25.547,5,828,5,506,5,601,20,20,22,32,34,29,614,25,658,29,179,32,8,34,471,1,121,1,151,1,109,949,832,51  
9.814,28.029,6,85,6,175,6,088,20,20,22,28,31,27,165,24,017,26,975,30,557,32,428,1,026,1,017,1,008,888,777,55  
9.375,25.78,6,778,6,24,6,096,20,20,22,28,30,26,5,15,23,498,26,29,29,883,31,834,1,015,1,01,993,882,781,55  
8.855,26.65,6,542,5,732,5,779,20,16,22,24,30,27,107,23,887,26,703,30,248,32,132,1,123,1,178,1,114,942,804,55  
9.05,28.644,6,559,5,887,5,897,20,16,22,24,30,26,432,23,083,26,141,29,833,31,711,1,094,1,109,1,08,929,801,55  
6.566,21.297,5,357,5,214,5,473,20,20,26,32,34,29,941,26,417,29,597,32,849,34,169,1,186,1,3,1,185,97,839,59  
6.024,20.696,5,513,5,455,5,665,24,20,26,32,34,31,225,28,476,30,838,33,561,34,827,1,138,1,282,1,139,942,816,59  
10.155,30.087,6,294,5,626,5,29,16,16,22,24,30,26,396,22,876,26,16,30,582,32,929,1,187,1,179,1,157,1,014,884,59  
7.9,22,414,5,482,5,05,5,118,20,16,22,28,34,28,801,25,168,28,548,32,366,34,394,1,232,1,295,1,211,1,023,888,59  
8.286,29.234,6,621,5,244,5,197,20,16,22,28,30,27,353,22,6,26,639,31,267,33,096,1,179,1,137,1,158,1,009,888,59  
6.672,23.459,5,784,5,364,5,537,20,20,22,28,34,28,957,23,966,28,291,32,366,33,939,1,154,1,168,1,143,963,846,59  
10.54,36.08,4,857,4,409,5,035,56,56,54,48,42,40,477,43,893,39,468,38,872,39,046,1,419,1,694,1,423,1,053,86,210  
12.90,39.689,6,104,5,166,5,474,56,56,55,48,44,42,478,45,85,41,58,40,327,40,092,1,369,1,558,1,374,1,025,843,210

Таблиця Г.8 - Кореляційна залежність зносостійкості покриття TiN від отриманих елементів гістограми суми кольорів

j	a	a1	a2	a3	a4	значимість	коэф	кореляції
12	20,013972	50,110274	-42,427309	22,882589	-04,684084	14,797819	00,740891	
13	19,078967	123,099844	-167,528023	116,014778	-31,052533	15,227884	00,733659	
14	18,276821	100,468084	-124,682181	88,888123	-25,168283	14,813196	00,736444	
15	17,795524	91,275819	-103,661246	69,195555	-17,492026	14,552249	00,735108	
16	05,980739	23,007695	-07,755253	01,149093	-00,055018	09,288947	00,689336	
17	08,622985	45,407429	-37,671252	16,794214	-02,497106	10,849347	00,715081	
18	04,552224	57,587010	-52,849050	22,913961	-03,298281	09,708839	00,695594	
19	05,381579	50,075508	-41,452554	17,523423	-02,489590	09,819809	00,685674	
20	18,805273	-05,093812	01,740813	00,005137	-00,011420	12,459756	00,648741	
21	05,109679	18,730960	-10,907540	04,826749	-00,669916	09,147609	00,606077	
22	-08,032324	46,072248	-31,470585	10,683641	-01,221722	08,889036	00,586942	
23	26,882883	-29,485233	21,800832	-03,528001	00,019503	09,164603	00,575565	
24	131,740369	-101,479152	28,861776	-03,068562	00,108380	12,187089	00,616683	
25	639,820180	-912,677240	468,536713	-100,067059	07,631601	09,825666	00,545657	
26	727,720822	-963,310902	460,895960	-92,385149	06,644693	08,928378	00,505657	
27	1040,455136	-1555,759721	841,353568	-192,110810	15,801034	09,334676	00,512086	
28	-955,460973	566,287484	-116,911285	10,371947	-00,336973	09,300325	00,513120	
29	-6142,450019	7643,195037	-3499,339888	703,061987	-52,328535	05,661611	00,348697	
30	-9121,885597	10771,940603	-4699,102646	901,354183	-64,170627	05,224017	00,301599	
31	-11465,23997	15668,94504	-7925,680448	1764,969604	-146,08703	04,999724	00,2823	
32	-935,819644	888,123696	-294,635845	42,359541	-02,245025	05,936961	00,412534	
33	1336,490851	-1641,030281	764,354014	-155,175100	11,470037	05,574496	00,365204	
34	-446,792725	753,608451	-423,344617	103,132700	-09,319767	05,745371	00,319649	
35	1364,898868	-2079,682226	1210,387373	-309,205812	29,106047	06,436019	00,348435	
36	-305,567506	373,878447	-140,470854	21,839231	-01,213904	06,877966	00,531854	
37	540,017027	-1050,809243	789,550237	-251,128035	28,470576	10,507859	00,514227	
38	101,677872	-208,349982	192,781657	-66,965802	07,689248	10,519847	00,532610	
39	133,574020	-301,012508	299,197540	-115,952906	15,130701	10,504100	00,527597	
40	-60,435055	133,572680	-57,771025	09,586123	-00,548618	08,148515	00,551135	
41	-50,643550	165,876489	-87,596051	12,086936	00,389563	11,383630	00,596577	
42	-35,768721	132,153138	-65,930927	08,587354	00,213816	11,393882	00,600548	
43	-33,114302	153,037008	-94,589446	17,954025	-00,521917	11,002779	00,587781	
44	-13,350843	95,559420	-52,695673	10,402884	-00,686840	09,409126	00,568918	
45	-26,081499	225,817157	-239,935273	97,336371	-13,939989	10,675723	00,612360	
46	-16,786224	182,876960	-181,033507	67,728500	-08,923208	10,383182	00,603582	
47	-10,170114	187,727862	-214,221770	91,342294	-13,629338	09,849191	00,583347	
48	07,821284	88,833331	-72,240575	20,550338	-01,974137	08,837626	00,555114	
49	13,430996	161,420205	-274,095042	158,746324	-30,531481	09,580295	00,595594	
50	18,126693	121,260561	-184,667726	93,377069	-15,502562	09,137621	00,580613	
51	21,630384	117,725818	-205,523432	116,253199	-21,407333	08,823344	00,566308	
52	27,235013	49,750697	-50,566368	15,913136	-01,600927	07,784953	00,551767	
53	35,475917	56,787525	-277,240108	291,595907	-90,682025	07,381712	00,504106	
54	36,051958	41,749790	-220,843466	222,159264	-65,098218	07,049356	00,485504	
55	36,714566	34,853908	-269,451884	329,148703	-114,951417	06,762517	00,470821	
56	38,512156	-03,226567	-20,481628	11,984706	-01,802365	06,110187	00,456440	

Таблиця Г.9 - Кореляційна залежність зносостійкості TiN від 2-х елементів гістограми суми кольорів

j	k	Коеф. кореляції	j	k	Коеф. кореляції
012	020	0,796	014	041	0,809
012	024	0,805	014	042	0,808
012	028	0,789	014	043	0,803
012	041	0,792	014	045	0,797
012	042	0,794	014	046	0,795
012	043	0,788	014	047	0,790
013	020	0,805	015	020	0,807
013	024	0,816	015	024	0,811
013	028	0,797	015	028	0,796
013	032	0,789	015	032	0,789
013	037	0,792	015	033	0,798
013	038	0,794	015	034	0,794
013	039	0,787	015	035	0,795
013	041	0,804	015	037	0,801
013	042	0,804	015	038	0,801
013	043	0,797	015	039	0,796
013	045	0,792	015	041	0,808
013	046	0,790	015	042	0,808
014	020	0,807	015	043	0,803
014	024	0,814	015	045	0,796
014	028	0,800	015	046	0,795
014	032	0,792	015	047	0,790
014	033	0,793	016	033	0,815
014	034	0,789	016	034	0,804
014	035	0,790	016	035	0,807
014	037	0,799	016	037	0,790
014	038	0,800	016	038	0,787
014	039	0,794			

Таблиця Г.10

1 - перший фактор (номер стовпця з таблиці Г.7); 2 - другий фактор (номер стовпця з таблиці Г.7);  
3 - a; 4- a1; 5 - a2; 6 - a3; 7 - a4; 8 - a5; 9 - значимість першого фактора; 10- значимість другого фактора; 11 - коефіцієнт кореляції

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
001	004	202.290	77.651	-154.283	02.407	-19.041	24.868	52.90	58.56	0.928
001	006	195.219	00.104	-12.298	-01.108	00.738	00.116	51.90	34.73	0.922
001	007	145.767	13.371	-13.277	-01.799	00.733	00.132	59.90	33.31	0.928
001	008	237.082	-00.547	-14.336	-01.367	00.859	00.132	49.04	33.91	0.917
001	009	660.836	-15.270	-35.665	-01.228	01.118	00.423	53.85	33.98	0.920
001	016	1464.553	-67.844	-2192.704	-00.214	67.167	785.593	59.58	47.30	0.931
001	017	768.505	-62.848	-875.883	00.497	49.724	221.070	55.30	49.79	0.924
001	018	1186.440	-61.369	-1765.097	-00.274	63.856	613.062	60.45	49.20	0.930
002	003	-177.976	01.397	64.869	00.471	-03.443	00.517	40.17	69.32	0.924
002	006	326.498	-10.824	-12.104	00.114	00.227	00.103	48.16	42.19	0.931
002	007	207.111	-05.818	-09.336	00.047	00.203	00.077	42.51	36.10	0.919
002	008	279.864	-07.397	-11.740	00.031	00.252	00.095	44.55	39.62	0.923
002	009	624.930	-11.958	-28.328	00.007	00.391	00.292	50.57	41.18	0.928
002	012	506.007	-14.127	-21.467	00.079	00.393	00.205	41.50	38.39	0.915
002	016893.744	-25.698	-1100.364	00.092	20.723	304.632	42.01	44.31	0.921	
002	017	519.824	-22.719	-424.160	00.193	12.878	62.686	40.96	50.07	0.920
002	018	728.025	-25.358	-810.704	00.119	19.562	184.825	39.68	44.73	0.917
006	009	374.820	-27.046	-00.273	-00.265	01.186	-00.433	24.85	41.56	0.933
009	013	147.837	-42.624	37.215	01.530	-01.680	00.203	32.96	113.57	0.911
009	014	-421.019	-14.885	43.728	01.359	-02.071	00.262	38.16	117.28	0.925
009	015	-722.876	09.393	38.893	01.331	-02.628	00.551	40.58	120.58	0.928
012	013	-474.629	-18.108	52.517	04.745	-08.317	03.005	147.72	767.54	0.940
012	014	-99.639	75.272	-52.545	02.998	-07.385	03.884	87.76	347.09	0.933
012	015	251.572	104.897	-93.751	02.443	-07.031	04.161	53.63	208.27	0.915



## ДОДАТОК Д



## АКТ

**о промышленной апробации результатов научно-исследовательской работы по теме: «Повышение качества и эксплуатационной стойкости инструмента нанесением покрытий»**

Мы, нижеподписавшиеся:

- представители исполнителя – Харьковского национального технического университета сельского хозяйства имени Петра Василенко, в лице руководителя научно-исследовательской работы к.т.н., ст.преподавателя – Романюк Светланы Павловны, с одной стороны, и

- представителя заказчика – ЧАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка», в лице механика цеха Балафендеева Заура Бубабекевича, с другой стороны,

составили настоящий акт о том, что результаты выполненной научно-исследовательской работы опробованы на ЧАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка» г. Харьков.

Результаты проведенных комплексных исследований и детального анализа, происходящих процессов деградации структуры металла, позволили разработать технологию упрочнения режущего инструмента. Для увеличения срока его службы применили дополнительное упрочнение поверхностного слоя. Использовали один из наиболее перспективных способов - метод физического осаждения покрытий из паровой фазы PVD, который стабилизирует рабочий поверхностный слой при деформации и препятствует развитию выявленных диффузионных процессов.

Испытания проводили на заверточной машине компании MC Automations (Италия) модели MC1DT-T при одновременной установке 4 ножей из стали X12 (исходных и упрочненных многослойными нанопокрывтиями CrN и TiN толщиной 3мкм).

В результате промышленных испытаний, упрочненный покрытием CrN и TiN инструмент для упаковки конфет, имеющий четыре режущих кромки, которые по мере затупления переворачивают в процессе эксплуатации, показал в 2 и 3 раза соответственно более стабильную работу.

Покрытия, за счет увеличения межремонтного периода, позволили сократить затраты на проведение операции заточки инструмента, а также обеспечили их коррозионную стойкость.

Представитель исполнителя: -  
ХНТУСХ имени Петра Василенко

- научный руководитель темы:  
к.т.н., ст. преподаватель Романюк С.П.

- исполнитель темы:  
студент Волошина А.А.

Представитель заказчика: -  
ЧАО «Кондитерская фабрика  
«Харьковчанка»

механик цеха Балафендеев З.Б.

## ДОДАТОК Ж



АКТ

**о внедрении результатов научно-исследовательской работы по теме:  
«Повышение качества и эксплуатационной стойкости упаковочного  
инструмента нанесением покрытий»**

Мы, нижеподписавшиеся:

- представители исполнителя – Харьковского национального технического университета сельского хозяйства имени Петра Василенко, в лице руководителя научно-исследовательской работы д.т.н., профессора – Скобло Тамары Семеновны, с одной стороны, и

- представителя заказчика – ХАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка», в лице механика цеха Балафендиева Заура Бубабекевича, с другой стороны,

составили настоящий акт о том, что результаты выполненной научно-исследовательской работы внедрены на ХАО «Кондитерская фабрика «Харьковчанка» г. Харьков.

Результаты проведенных комплексных исследований и детального анализа, происходящих процессов деградации структуры металла в эксплуатации, позволили разработать технологию упрочнения инструмента. Для увеличения срока его службы разработали и использовали дополнительное упрочнение поверхности многослойным наноструктурным покрытием. Его наносили методом PVD для стабилизации рабочей поверхности и препятствия развитию диффузионных процессов.

Испытания проводили на заверточной машине компании MC Automations (Италия) модели MC1DT-T при одновременной установке 4 ножей из стали X12 (сопоставительно исходных и упрочненных). Упрочнение осуществляли со всех четырех сторон многослойным наноструктурным покрытием  $ZrO_2/ZrN$ .

В результате промышленных испытаний, упрочненные покрытием  $ZrO_2/ZrN$  инструменты для упаковки конфет, по всем четырем режущим кромкам, при эксплуатации показали в 14 раз более стабильную работу по сравнению с – исходными. Внедрение разработанной технологии упрочнения обеспечило экономический эффект до 62,54 тыс.грн. Покрытие, за счет увеличения срока межремонтного периода, позволило сократить затраты на проведение операции заточки инструмента, а также обеспечило его коррозионную стойкость. Данная технология упрочнения инструмента покрытием  $ZrO_2/ZrN$  защищена патентом Украины №144854.

Представитель исполнителя: -  
ХНТУСХ имени Петра Василенко

- научный руководитель темы:  
д.т.н., профессор Скобло Т.С. (Скобло Т.С.)

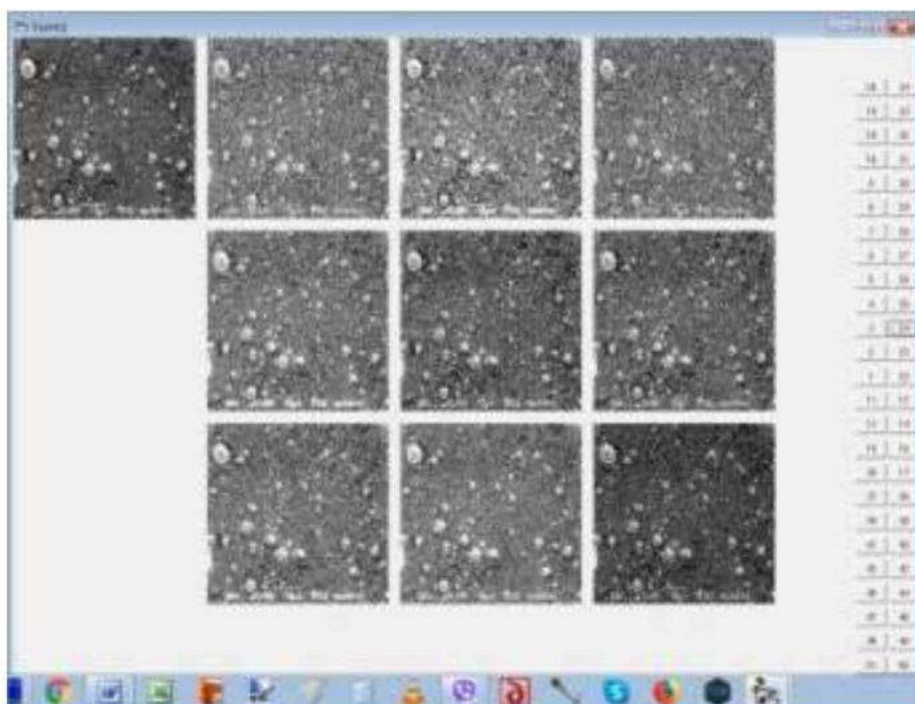
- исполнитель темы:  
к.т.н., доцент Романюк С.П. (Романюк С.П.)

Представитель заказчика: -  
ХАО «Кондитерская фабрика  
«Харьковчанка»

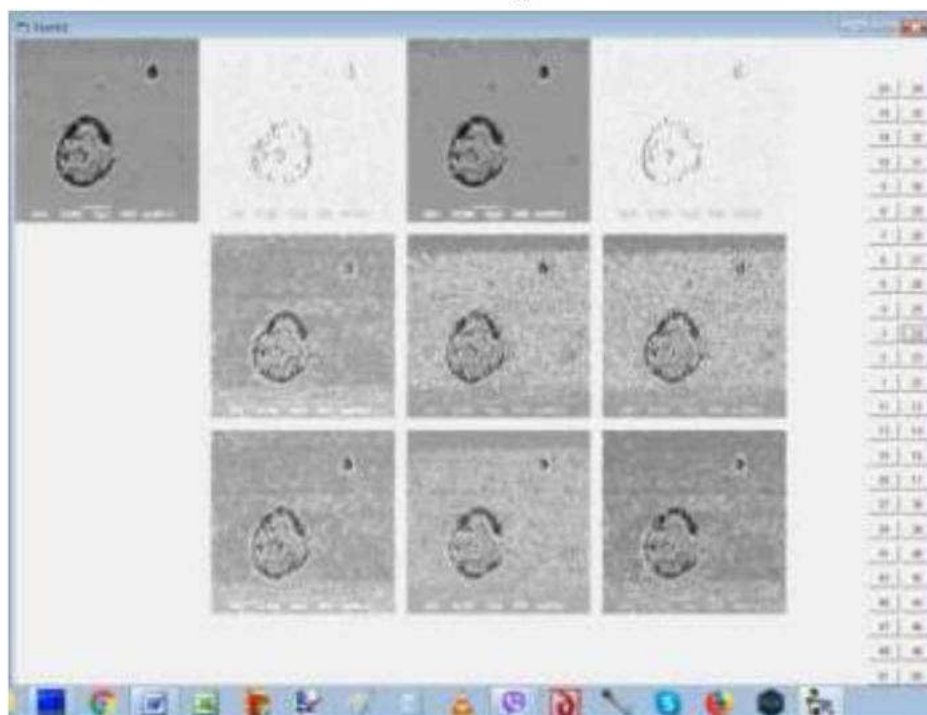
механик цеха Балафендиев З.Б. (Балафендиев З.Б.)



## ДОДАТОК 3

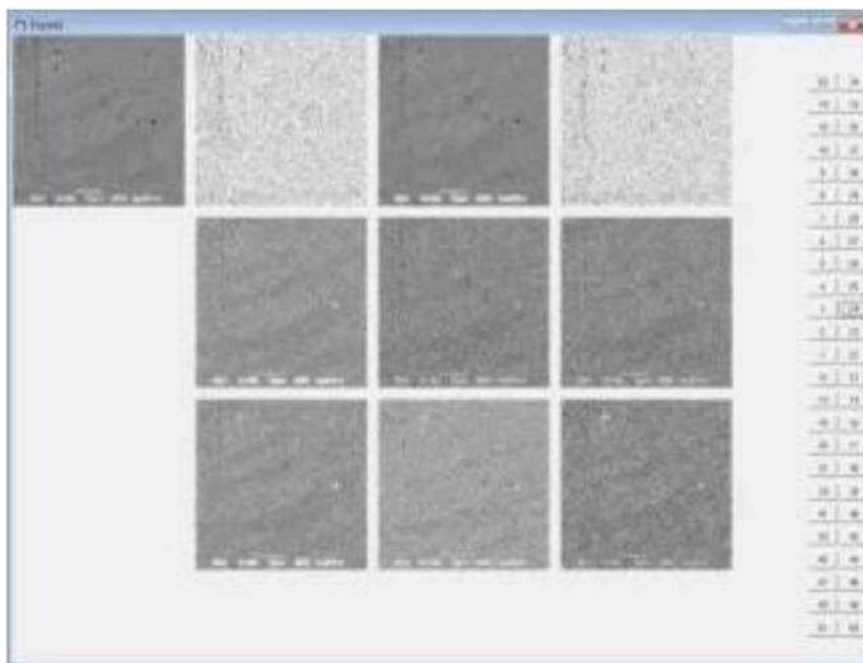


а



б

Рисунок 3.1 - Схематичне зображення співвідношення кольорів в горизонтальному напрямку: а – нове покриття, б – після експлуатації

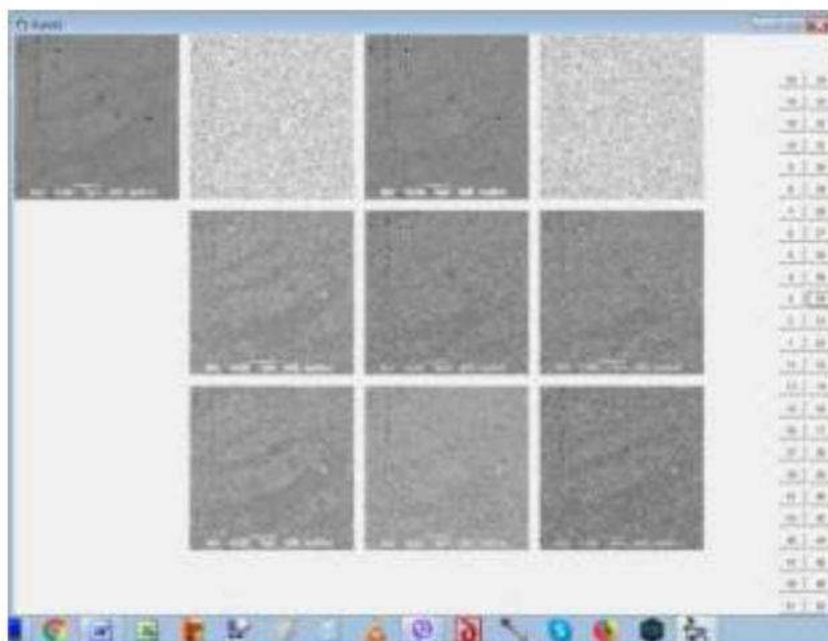


а



б

Рисунок 3.2 - Схематичне зображення співвідношення кольорів в горизонтальному напрямку після проведення трибологічних випробувань: а – краплі на поверхні тертя, б – доріжка тертя



а



б

Рисунок 3.3 - Схематичне зображення співвідношення кольорів у вертикальному напрямку: а – після експлуатації, б – доріжка тертя

Таблиця 3.1 - Результати розрахунку гістограм МРБ для багат шарового покриття після випробувань на тертя для 5 послідовних точок

Частина фото – для перших  $m/6$  рядків

8.519,.146,8.244,.772,.657,.749,.667,3.967,4.345,.174,.167,.157,.077,.028,.032,.079,.068,.052,8.242,.136,8.246,.643,.739,.666,.72,3.766,4.548,.808,.064,.67,.163,.051,.064,.15,.632,.135,.689,.032,.764,.053,.117,.087,.056,.147,.527,.782,.032,.656,.059,.096,.117,.057,.153,.528,.701,.069,.769,.143,.066,.052,.156,.647,.133,4.066,.069,3.83,.635,.149,.147,.648,6.358,.431,4.415,.053,4.63,.136,.528,.526,.146,.432,5.729,10.453,.109,10.02,.68,.629,.644,.638,3.953,4.606,.08,.141,.071,.035,.016,.015,.039,.043,.023,10.003,.099,10.213,.632,.644,.618,.654,3.873,4.534,.572,.038,.547,.13,.039,.046,.125,.505,.139,.535,.022,.538,.031,.069,.065,.045,.148,.319,.576,.021,.546,.033,.068,.061,.04,.144,.332,.543,.039,.554,.122,.043,.041,.132,.489,.135,3.742,.057,3.706,.552,.179,.188,.548,4.389,.802,4.447,.037,4.503,.141,.367,.365,.14,.757,3.744

Частина фото – від  $m/6$  до  $2/3 * m$  рядків

7.565,.628,7.194,1.336,1.302,1.319,1.281,3.125,3.431,.505,.132,.45,.187,.158,.162,.17,.217,.176,7.495,.607,7.065,1.319,1.291,1.323,1.281,3.067,3.538,1.151,.189,1.043,.435,.226,.225,.406,.863,.255,1.134,.167,1.085,.22,.337,.363,.215,.26,.737,1.147,.169,1.052,.216,.335,.365,.221,.25,.725,1.135,.196,1.083,.434,.218,.232,.419,.87,.25,2.854,.223,2.656,.856,.272,.286,.836,3.963,.403,3.215,.188,3.14,.268,.719,.75,.262,.395,3.725,7.3,.288,9.413,.938,1.097,.949,1.097,3.307,3.849,.281,.047,.263,.086,.068,.074,.08,.152,.126,9.453,.277,6.916,1.042,.876,1.03,.864,3.151,3.715,.872,.083,.979,.288,.135,.141,.317,.943,.247,1.039,.067,.814,.14,.217,.258,.129,.242,.736,.878,.071,.984,.133,.252,.239,.135,.25,.77,1.031,.082,.795,.325,.128,.141,.274,.917,.238,3.067,.145,2.944,.922,.248,.252,.878,4.791,.578,3.697,.122,3.513,.229,.726,.75,.231,.547,4.293

Частина фото – від  $2/3 * m$  до  $m$  рядків

6.723,.359,9.397,.986,1.003,.952,1.043,3.723,3.979,.274,.165,.275,.084,.103,.104,.078,.119,.108,9.029,.335,6.691,.982,.927,.989,.919,3.619,4.173,.869,.09,.898,.25,.134,.127,.248,.695,.205,.871,.102,.849,.126,.209,.22,.124,.207,.606,.83,.108,.902,.121,.217,.213,.124,.215,.596,.904,.086,.852,.245,.125,.127,.248,.72,.199,3.533,.143,3.459,.706,.223,.222,.728,4.981,.493,3.776,.117,4.073,.209,.619,.61,.203,.498,4.563,8.388,.155,10.339,.701,.792,.691,.808,3.712,4.162,.163,.095,.166,.037,.065,.06,.035,.088,.086,10.223,.15,8.805,.791,.69,.776,.699,3.711,4.2,.71,.04,.815,.161,.074,.073,.187,.698,.176,.776,.058,.704,.075,.142,.153,.073,.187,.566,.696,.058,.791,.073,.159,.14,.077,.195,.571,.798,.035,.725,.174,.075,.072,.164,.712,.168,3.368,.078,3.496,.646,.172,.174,.658,4.734,.602,3.846,.068,3.951,.16,.526,.51,.165,.602,4.266

Четверта гістограма - вся фотографія

7.443,.458,8.102,1.125,1.095,1.102,1.1,3.463,3.765,.373,.149,.343,.134,.118,.121,.124,.159,.133,8.132,.438,7.134,1.095,1.078,1.103,1.067,3.366,3.917,1,.135,.933,.328,.167,.166,.311,.768,.218,.973,.123,.953,.161,.258,.27,.158,.224,.659,.981,.126,.936,.158,.256,.273,.161,.222,.649,.986,.138,.954,.323,.162,.167,.318,.783,.214,3.283,.171,3.119,.77,.235,.242,.769,4.7,.437,3.602,.142,3.698,.226,.654,.666,.223,.435,4.338,8.188,.215,9.823,.816,.918,.812,.924,3.549,4.079,.208,.078,.199,.061,.058,.06,.058,.112,.096,9.802,.205,8.091,.89,.775,.877,.774,3.458,4.012,.768,.061,.853,.219,.099,.102,.242,.788,.206,.868,.057,.731,.101,.167,.191,.096,.208,.61,.767,.059,.847,.097,.19,1.177,.1,214,.631,.873,.059,.731,.241,.096,.102,.214,.778,.197,3.28,.108,3.254,.769,.211,.215,.75,4.704,.623,3.872,.09,3.823,.191,.6,.606,.193,.6,4.192