

PACS numbers: 61.72.S-, 61.72.up, 62.20.Qp, 68.55.Ln, 68.55.Nq, 81.15.Cd, 81.65.Lp

Дослідження фазового та хемічного складу комплексних карбідних покриттів

А. І. Дегула, Т. П. Говорун, Н. А. Харченко, В. Г. Хижняк*,
М. В. Карпець**, О. М. Мисливченко**, Р. С. Сметанін

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

**Національний технічний університет України «КПІ»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

***Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03680, МСП, Київ, Україна*

В роботі досліджено фазовий і хемічний склади сталей 20, 45, У8А, Х12М при комплексному дифузійному насиченні поверхні хромом і титаном, хромом і ванадієм. Встановлено раціональні температурно-часові умови виконання процесу хромотитанування і хромованадіювання сталей, а також оптимальний склад реагентів наситної суміші.

Ключові слова: покриття, багатошарова структура, карбіди, хромованадіювання, хромотитанування, рентгеноструктурна аналіза, мікрорентгеноспектральна аналіза.

В работе исследованы фазовый и химический составы сталей 20, 45, У8А,

Correspondence author: Tatyana P. Govorun
E-mail: tatgovorun@gmail.com

Sumy State University, 2 Rimsky-Korsakov Ave., 40007 Sumy, Ukraine

**National Technical University of Ukraine 'KPI', 37 Peremogy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

***I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3 Krzhyzhanovsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine*

A. I. Degula, T. P. Govorun, N. A. Kharchenko, V. G. Khyzhnyak, M. V. Karpets,
O. M. Myslyvchenko, and R. S. Smetanin
Investigation of the Phase and Chemical Compositions of Complex Carbide Coatings,
Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 37, No. 11: 1461–1476 (2015) (in Ukrainian).

X12M при комплексном диффузионном насыщении поверхности хромом и титаном, хромом и ванадием. Установлены рациональные температурно-временные условия выполнения процесса хромотитанирования и хромованадирования сталей, а также оптимальный состав реагентов насыщающей смеси.

Ключевые слова: покрытия, многослойная структура, карбиды, хромованадирование, хромотитанирование, рентгеноструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ.

The phase and chemical compositions of the 20, 45, У8А, X12M steel grades under complex diffusion saturation of surface with chromium and titanium, chromium and vanadium are investigated. Rational temperature–time conditions of the process of steel surface saturation with chromium and titanium, chromium and vanadium are found as well as the optimal composition of reagents of saturating mixture is determined.

Key words: coatings, multilayer structure, carbides, chromium and vanadium coating, chromium and titanium coating, X-ray structural analysis, X-ray microanalysis.

(Отримано 21 січня 2015 р.; остаточн. варіант — 15 жовтня 2015 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом у якості захисних покриттів широко застосовуються тяжкоотпкі сполуки, які істотно підвищують експлуатаційні властивості деталей механізмів, термін служби інструмента в умовах тертя ковзання, дії високих температур та агресивних середовищ.

Вибір оптимального складу покриття та технології його нанесення визначається умовами експлуатації певного виробу. До того ж мають бути враховані такі властивості та характеристики матеріалу основи і покриття, як міцність, твердість, коефіцієнти термічного розширення, жароміцність тощо [1–4].

На теперішній час використовують велику кількість методів нанесення на вироби різноманітних покриттів. Кожен з них, маючи певні особливості, забезпечує одержання покриттів, які відрізняються за складом, структурою, щільністю та іншими характеристиками.

Аналіз літературних даних, щодо нанесення карбідних, нітридних, боридних, оксикарбідних покриттів на поверхню сталей і твердих стопів, показав можливість одержання зносо- та корозійностійких шарів за різними технологіями (ХТО, PVD, CVD, іонно-плазмове напорощення та інші) [5–11].

Слід визнати, що дифузійні покриття на відміну від покриттів, одержаних іншими методами, характеризуються поєднанням стабільності властивостей за різних умов експлуатації. Експеримен-

тально встановлено, що особливо високі показники механічних, корозійностійких, трибологічних властивостей мають багатокомпонентні покриття з більш ніж двома фазами проникнення.

Можна вважати, що методи ХТО мають певні переваги над іншими, які полягають в наступному: висока якість одержаних покриттів, висока адгезія внаслідок взаємної дифузії компонентів, можливість одержання багатошарових дифузійних покриттів в одному технологічному циклі, порівняльна простота технологічного обладнання, висока продуктивність методу, можливість керування структурою, фазовим складом та властивостями покриттів шляхом зміни умов їх формування.

З урахуванням вищесказаного, метою даної роботи стало дослідження структури та хемічного складу багатошарових карбідних покриттів, які одержані за різних температуро-часових умов насичення.

2. МЕТОДИКА ОДЕРЖАННЯ ЗРАЗКІВ І ВИКОНАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Процес насичення поверхні карбідотвірними елементами реалізується в герметичній металевій камері (реторті), наведеній на рис. 1 [12].

У реторту 10 вставляється графітове дно 11 або додається експериментально підібрана кількість вуглевмісної домішки, чашечка 6

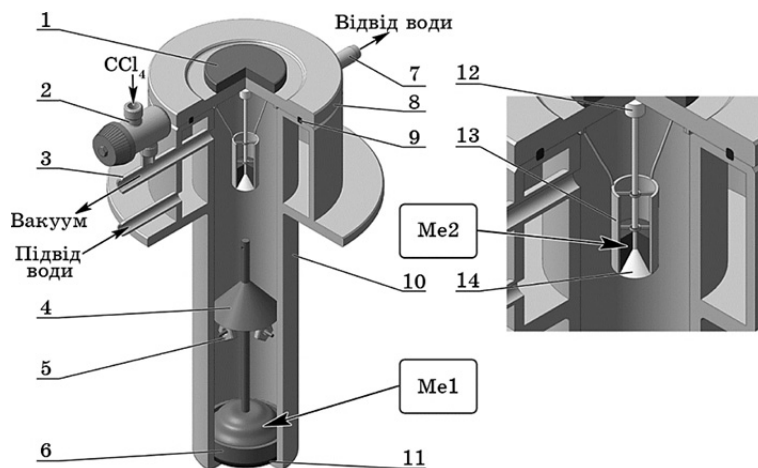


Рис. 1. Удосконалена водоохолоджувана герметична камера (реторта) з магнетним конусним затвором.

Fig. 1. Improved water-cooled sealed chamber (retort) with magnetic cone valve.

з порошком хрому і розміщеними на підвісці зразками 5. В стакан кришки 13, заблокований конусним затвором 14, засипається порошок титану (ванадію), і затвор фіксується в нерухомому стані за допомогою магнетів 1 та 12. Герметичність між кришкою 8 та корпусом 10 забезпечується за допомогою ущільнювального елемента 9. Нагрівання ведеться до температури 1050°C при постійному відкачуванні повітря. Температура в печі контролюється термopарою. При виході на температурний режим припиняється відкачування повітря. Через вакуумний кран 2 у робочий простір вводиться CCl_4 , який, взаємодіючи з порошком хрому, утворює його хлориди.

Процес насичення реалізувався відповідно до технології в одному технологічному циклі без розгерметизації камери. Процес хромування тривав протягом 2–2,5 годин при температурі насичення. Надалі виконується повторне введення CCl_4 через вакуумний кран та подача порошку титану (ванадію) зі стакана 13 шляхом роз'єднання магнетного конусного затвора. Порошок титану (ванадію) ізолює хром від реакційного середовища, що обумовлює утворення хлоридів титану (ванадію). Процес титанування (ванадіювання) тривав протягом 2 годин.

Фазовий склад і основні характеристики карбідних покриттів (товщина, мікротвердість, мікротвердість та ін.) визначаються температурно-часовими умовами виконання процесу насичення і кількістю вихідних реагентів [13–15].

Рентгеноструктурний аналіз зразків виконували на установці ДРОН УМ-1 в мідному монохроматизованому випроміненні. Дифрактограми від поверхні зразків знімали при струмі аноди 12–14 мА і напрузі 30–35 кВ в інтервалі кутів 25–85°, використовуючи метод крокового сканування, при кроці сканування 0,05° і часі експозиції в точці (5–9) с. Зйомку виконували на шкалах 200–1000 імпульсів на секунду зі швидкістю обертання лічильника 2°/хв. при швидкості руху діаграмної стрічки 1200 мм/годину з відміткою кутів через один градус. Одержані результати обробляли за допомогою програми PowderCell 2.2.

Рентгеноспектральну аналізу здійснювали на сканівному електронному мікроскопі Jeol JSM-6490LV. Елементи оптимізації Ti (10 кВ), Co (20 кВ), інші елементи встановлені в базі програмного забезпечення. Час експозиції вибирався експериментально. Електронна пляма, з якої надходила інформація, 1–2 мкм, глибина проникнення 0,7 мкм при 10 кВ та 1 мкм при 20 кВ і силі струму 25–75 нА.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Комплексні карбідні покриття на основі титану, ванадію та хрому мають різноманітні властивості, які визначаються типом і складом

фаз, структурою, що утворюються в ході насичення. Дослідження фазового та хемічного складу дозволяє встановити певні зміни, які відбулися на поверхні оброблених виробів та їх серцевині в ході ХТО.

За результатами рентгеноструктурного аналізу покриттів, одержаних при різних температуро-часових умовах насичення, основними фазами на поверхні сталей при хромотитануванні є комплекс, який складається з карбіду хрому Cr_xC_y та карбіду титану TiC . Після хромованадіювання покриття містять карбід хрому $Cr_{23}C_6$ і карбід ванадію VC . Окрім вищезазначених фаз, залежно від матеріалу, що насичується, також можуть утворюватися інтерметаліди Fe_2Ti , FeV та напівкарбіди V_2C .

Комплексне насичення двома карбідотвірними елементами призводить до формування багатошарової структури за участю карбідів вихідних металів. При хромотитануванні на поверхні вуглецевих та легованих сталей формується двошарове покриття, що складається з шару на основі карбіду хрому $Cr_7C_3 + Cr_{23}C_6$ та карбіду титану TiC , який знаходиться на зовнішньому боці покриття (рис. 2).

За результатами рентгеноструктурного аналізу покриттів, одержаних на сталі У8А, встановлено, що період кристалічної ґратки

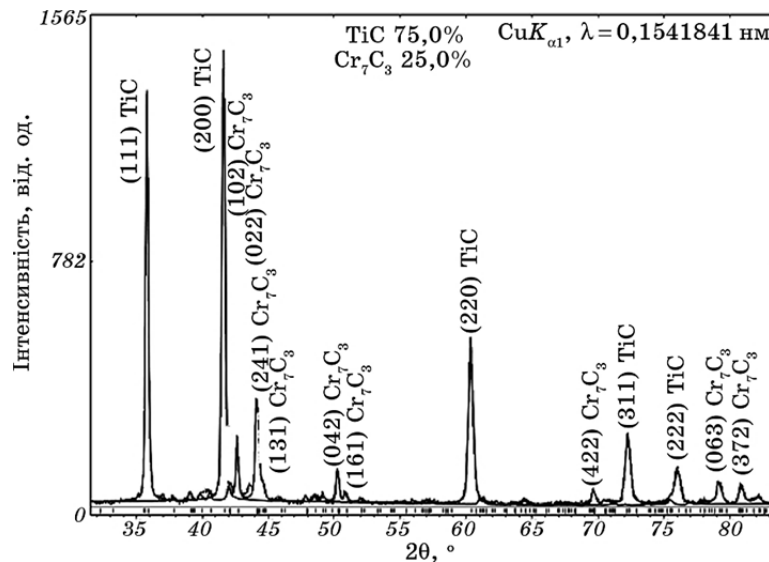


Рис. 2. Дифрактограма поверхні сталі У8А після послідовного хромотитанування в одному технологічному циклі; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год. хромування + 2 год. титанування.

Fig. 2. The diffraction pattern of the surface of the steel U8A after sequential chromium and titanium coating in one technological cycle; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ hours chromium + 2 hours titanium.

ТАБЛИЦА 1. Фазовий склад покриттів, одержаних послідовним хромотитануванням в одному технологічному циклі (час насичення 4 години, температура 1050°C).

TABLE 1. Phase composition of the coatings produced by sequential chromium and titanium deposition in one technological cycle (the duration of the saturation 4 hours, the temperature 1050°C).

Матеріал	Фазовий склад	Період кристалічної ґратниці, нм
Сталь 20	TiC	$a = 0,4318$
	Cr ₂₃ C ₆	$a = 1,0663$
Сталь 45	TiC	$a = 0,4321$
	Cr ₇ C ₃	$a = 0,6980, b = 1,2182, c = 0,4510$
У8А	TiC	$a = 0,4328$
	Cr ₇ C ₃	$a = 0,6982, b = 1,2184, c = 0,4510$
Х12М	TiC	$a = 0,4330$
	Cr ₇ C ₃	$a = 0,6983, b = 1,2186, c = 0,4510$

карбіду титану TiC становить $a = 0,4328$ нм, карбіду хрому Cr₇C₃ — $a = 0,6982$ нм, $b = 1,2184$ нм, $c = 0,4510$ нм (табл. 1).

На низьковуглецевих сталях типу сталі 20 за рахунок нестачі вуглецю замість карбіду Cr₇C₃ спостерігається утворення карбіду Cr₂₃C₆. Відомо [1], що на етапі хромування формується двошарове покриття на основі карбідів Cr₂₃C₆ і Cr₇C₃. На етапі титанування Cr₇C₃ дисоціює, віддаючи свій вуглець титану з утворенням карбіду Cr₂₃C₆ (табл. 1).

Для сталі 45 дисоціація карбіду хрому не спостерігається, тобто вуглецю вистачає як на формування Cr₇C₃, так і на утворення TiC.

Дослідження показали, що для високохромистих сталей, наприклад Х12М, наявність основного леґувального елемента, а саме хрому, практично не позначається на фазовому складі покриття.

Результати рентгеноструктурної аналізи хромованадійових покриттів (рис. 3, 4) на вуглецевих сталях 45 та У8А підтвердили, що на поверхні формується двошарове карбідне покриття з шарів Cr₂₃C₆ і VC.

Період кристалічної ґратниці карбіду хрому Cr₂₃C₆ на сталі 45 складає $a = 1,0691$ нм, а карбіду ванадію VC — $a = 0,4152$ нм. В той же час параметри кристалічних ґратниць на сталі У8А дещо відрізняються і становлять для Cr₂₃C₆ $a = 1,0700$ нм та для VC $a = 0,4162$ нм (табл. 2).

Збільшення параметрів кристалічної ґратниці фази Cr₂₃C₆ зі зростанням вмісту вуглецю в основі ймовірно зумовлене дещо більшим вмістом вуглецю в карбідах. В той же час відомо, що відповідно до діаграми стану хром–вуглець у карбіді Cr₂₃C₆ практично відсутня зона гомогенности.

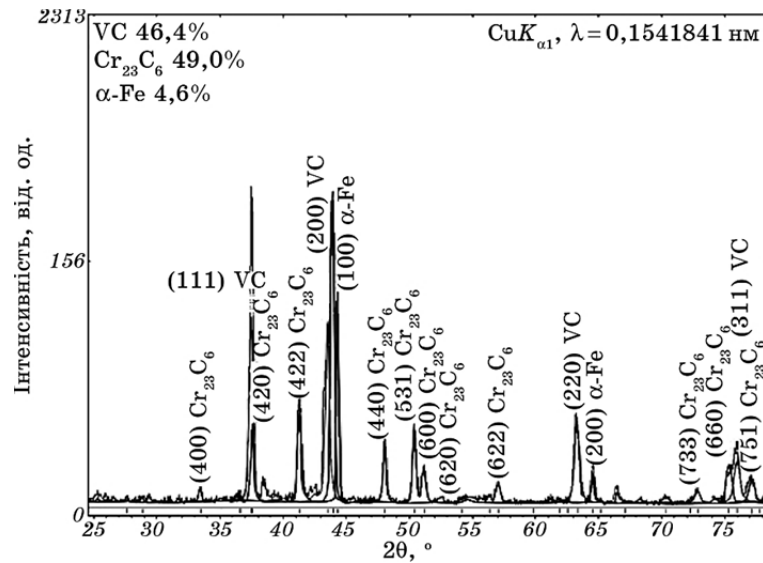


Рис. 3. Дифрактограма поверхні сталі 45 після хромованадіювання; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год. хромування + 2 год. ванадіювання.

Fig. 3. The diffraction pattern of the surface of the steel 45 after chromium and vanadium coating; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ hours chromium + 2 hours vanadium.

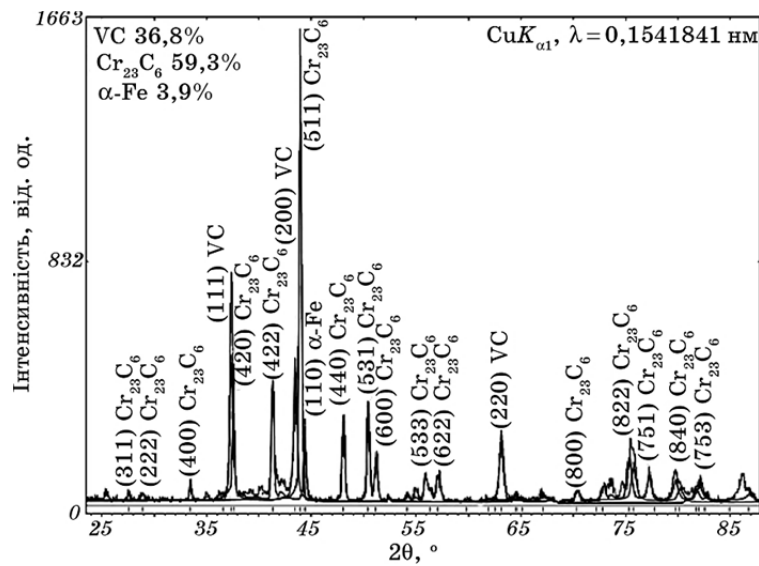


Рис. 4. Дифрактограма поверхні сталі У8А після хромованадіювання; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год. хромування + 2 год. ванадіювання.

Fig. 4. The diffraction pattern of the surface of the steel У8А after chromium and vanadium coating; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ hours chromium + 2 hours vanadium.

ТАБЛИЦА 2. Фазовий склад покриттів, одержаних послідовним хромова-надіюванням в одному технологічному циклі (час насичення 4 години, температура 1050°C).

TABLE 2. Phase composition of the coatings produced by sequential chromium and vanadium deposition in one technological cycle (4 hours duration of process at temperature 1050°C).

Матеріал	Фазовий склад	Період кристалічної ґратниці, нм
Сталь 20	VC	$a = 0,4140$
	Cr ₂₃ C ₆	$a = 1,0663$
Сталь 45	VC	$a = 0,4152$
	Cr ₂₃ C ₆	$a = 1,0691$
У8А	VC	$a = 0,4162$
	Cr ₂₃ C ₆	$a = 1,0700$
Х12М	VC	$a = 0,4170$
	Cr ₂₃ C ₆	$a = 1,0711$

Аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень показав, що кількість вуглецю основи впливає на період кристалічної ґратниці покриттів на основі карбіду хрому і карбіду ванадію, це, в свою чергу, відображається на властивостях покриття.

Експлуатаційні властивості карбідних покриттів залежать не тільки від фазового складу, а також від вмісту в них вуглецю і легувальних елементів. Дані про розподіл елементів за товщиною покриття дозволяють робити висновки щодо процесів дифузії елементів у покритті, тому мають певний науковий інтерес. В роботі за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу було вивчено хемічний склад карбідних покриттів на сталях.

При хромотитануванні сталі 45 на поверхні формується двошарова структура (рис. 5). Відповідно до даних мікрорентгеноспектральної аналізу верхній шар (спектр 1) складається з титану 79,4% мас. і вуглецю 18,5% мас., що відповідає карбіду TiC. В ньому розчинено близько 2,1% мас. хрому.

Центральна зона містить хром і вуглець. Концентрація вуглецю 5,4% мас. відповідає карбіду Cr₂₃C₆. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу в цій зоні також спостерігається значна кількість заліза до 19,8% мас., що характерно для дифузійних карбідохромових покриттів [13].

Під покриттям розташована зона, збагачена хромом 9,4% мас., що добре спостерігається на карті розподілу елементів (рис. 6), тобто відбувається не лише легування карбідного шару залізом, а й легування основи хромом.

При послідовному насиченні хромом і титаном сталі У8А також спостерігається утворення багатошарової структури (рис. 7).

На поверхні розташована зона, до складу якої входить титан і вуглець (спектри 1–2), концентрація вуглецю складає 20,6–22,3% мас., що відповідає карбиду титану TiC . В ньому розчинено 1,7–2,1% мас. заліза і 1,3–1,9% мас. хрому.

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу шари карбідів хрому складаються з двох зон: верхня $Cr_{23}C_6$ і нижня Cr_7C_3 . Карбід $Cr_{23}C_6$, легований залізом в кількості 11,4–17,1% мас., а в карбіді Cr_7C_3 вміст його дещо більший 23,8–25,2% мас. Це свідчить про те, що разом з вуглецем основи в покриття дифундує і залізо основи.

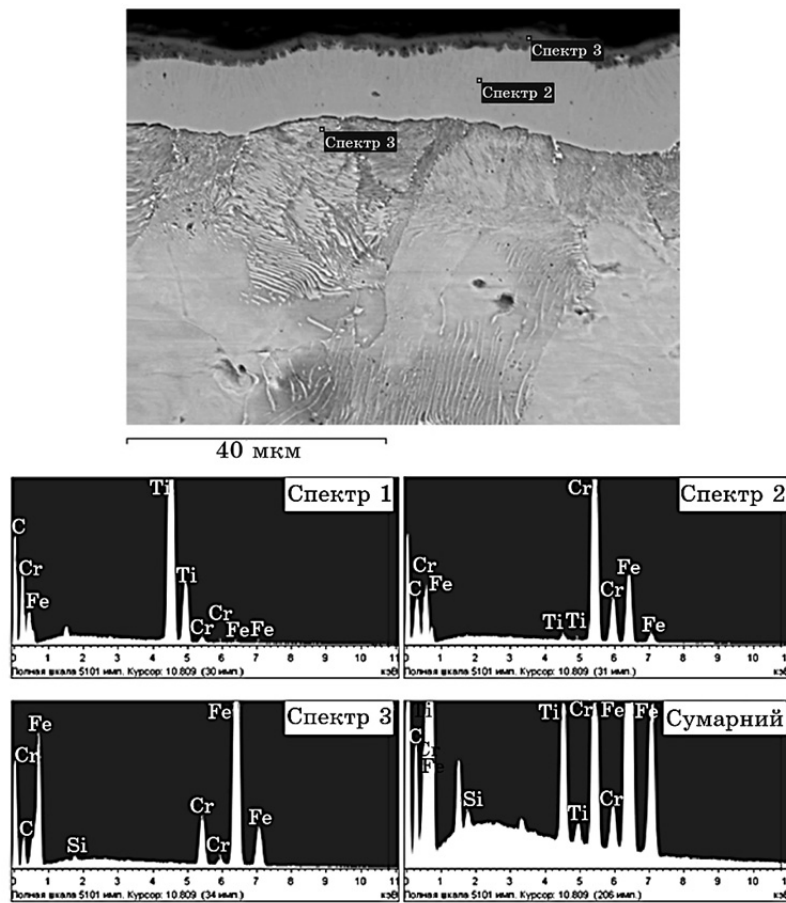


Рис. 5. Мікроструктура та спектральні криві поверхневого шару сталі 45 після хромотитанування; $T = 1050^{\circ}C$, $\tau = 3$ год.

Fig. 5. Microstructure and spectral curves of the surface layer of the steel 45 after chromium and titanium coating; $T = 1050^{\circ}C$, $\tau = 3$ hours.

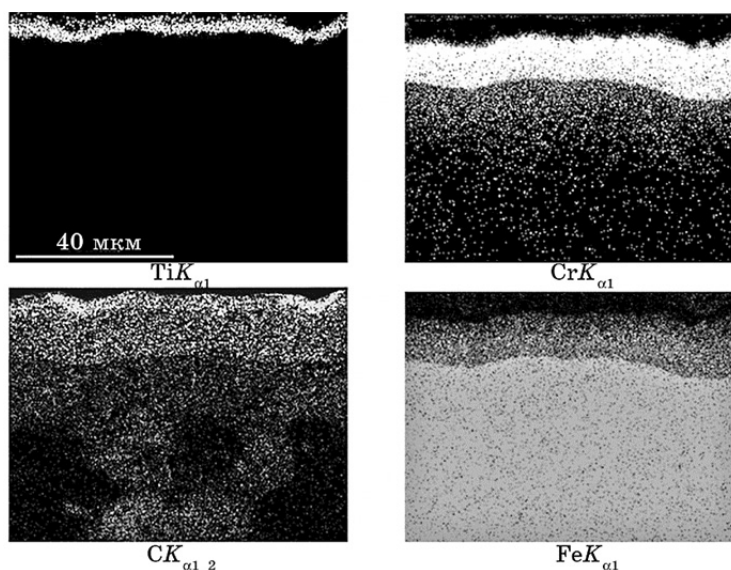


Рис. 6. Розподіл елементів за площиною шліфа хромотитанованої сталі 45 (в характеристичному Рентгеновому випромінненні); $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ год.

Fig. 6. Distribution of elements on the metallographic section of the steel 45 sample after chromium and titanium coating (characteristic X-ray); $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ hours.

На відстані 5–6 мкм від карбідного шару в перехідній зоні (спектр 6) вміст хрому становить 2,6–2,7% мас.

Хромованадіювання сталі У8А викликає утворення пошарової структури з чітко виявленими зонами (рис. 8).

Верхній шар (спектр 1) містить ванадій і вуглець (рис. 8), що відповідає карбиду ванадію VC, в якому розчинено залізо до 0,5% мас. Безпосередньо під ним розташований шар карбиду хрому Cr_{23}C_6 , причому у верхній його частині спостерігаються своєрідні вкраплення (спектр 2), очевидно, складного інтерметаліду з наступним хемічним складом: Cr — 68,5% мас., Fe — 14,1% мас., V — 17,4% мас. В карбіді хрому (спектр 3) міститься 9,9% мас. заліза. До того ж спостерігається незначна присутність хрому та ванадію в основі (спектр 4) Cr — 2,6% мас., V — 1,3% мас.

Подібний розподіл елементів спостерігається і при хромованадіюванні сталі 45. На поверхні утворюється тонкий шар карбиду ванадію, під яким розташована досить широка зона карбиду хрому Cr_{23}C_6 . Як і в попередньому випадку, біля поверхні виявляється присутність своєрідних вкраплень (рис. 9). В карбіді ванадію розчинено близько 0,4% мас. хрому. Склад інтерметаліду відповідає 57,5% мас. Cr, 16,1% мас. Fe, 26,3% мас. V. Легування карбиду

Cr_{23}C_6 залізом відбувається в кількості 22,3% мас., про що свідчать дані мікрорентгеноспектрального аналізу. В основу дифундує незначна кількість хрому, в перехідній зоні на відстані 2–3 мкм від шару Cr_{23}C_6 (спектр 4) його концентрація становить 2,2% мас.

Розташування шарів чітко виявляється при аналізі карти розподілу елементів (рис. 10). На поверхні розташована зона, збагачена вуглецем і ванадієм. Під нею зона з дещо меншою концентрацією вуглецю та присутністю значної кількості хрому.

В зоні інтерметаліду виявляється присутність ванадію, хрому та

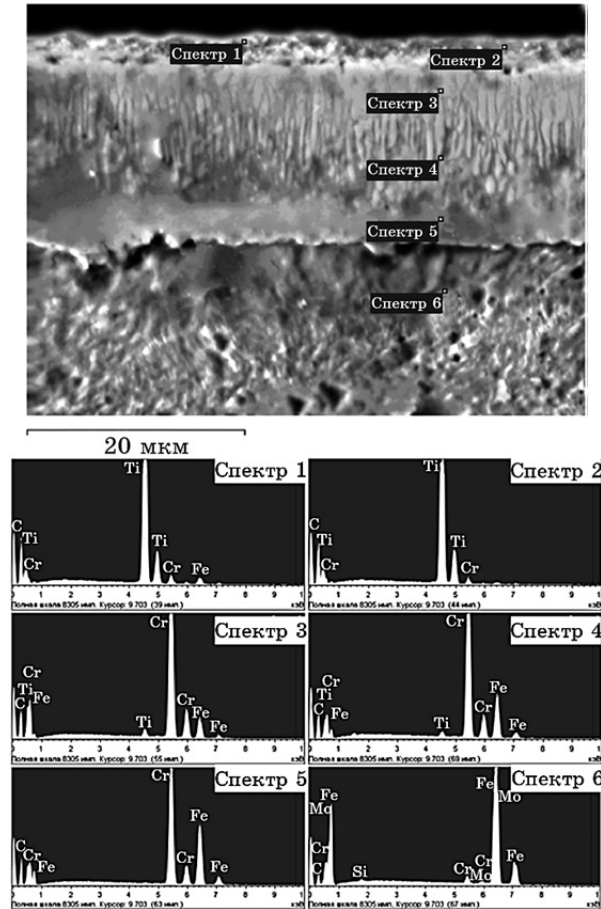


Рис. 7. Мікроструктура (у відбитих електронах) та спектральні криві поверхневого шару сталі У8А після хромотитанування; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год.

Fig. 7. Microstructure (in reflected electrons) and the spectral curves of the surface layer of the steel U8A after chromium and titanium coating; $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ hours.

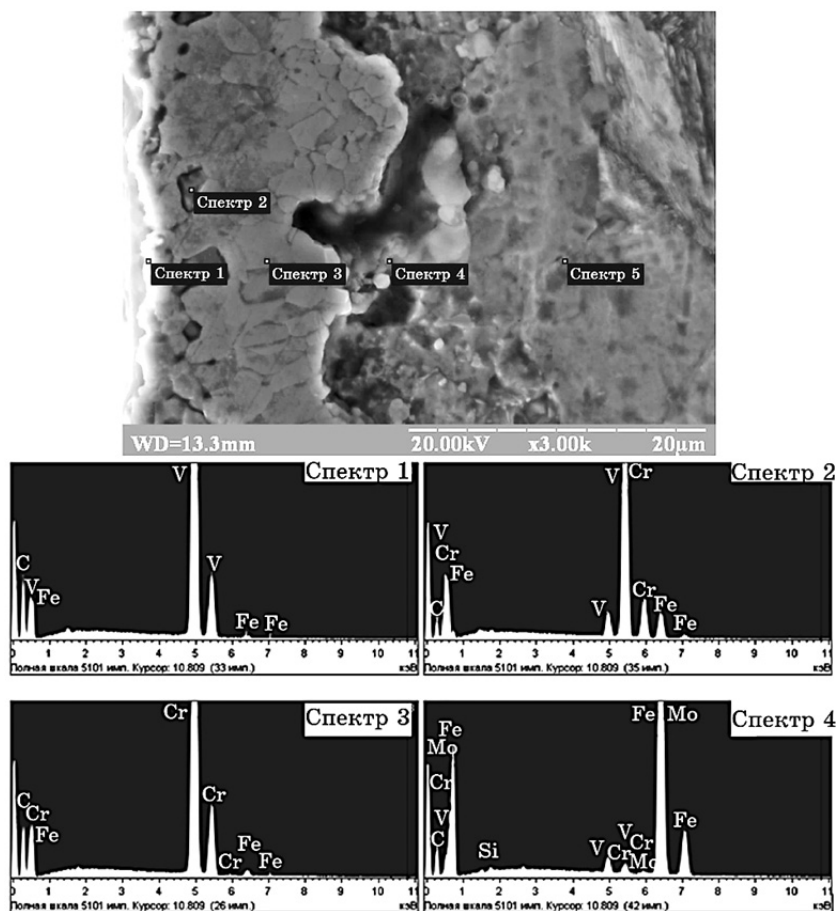


Рис. 8. Мікроструктура (у вторинних електронах) та спектральні криві поверхневого шару сталі У8А після хромованадіювання; $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ год.

Fig. 8. Microstructure (in secondary electrons) and the spectral curves of the surface layer of the steel U8A after chromium and vanadium coating; $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ hours.

заліза. Вуглецю в цих точках практично не виявлено.

4. ВИСНОВКИ

Висновки з даної роботи можна сформулювати таким чином. За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що при хромотитануванні вуглецевих сталей 45 і У8А на поверхні утворюється карбідне покриття з шарів карбідів Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , TiC . Дифу-

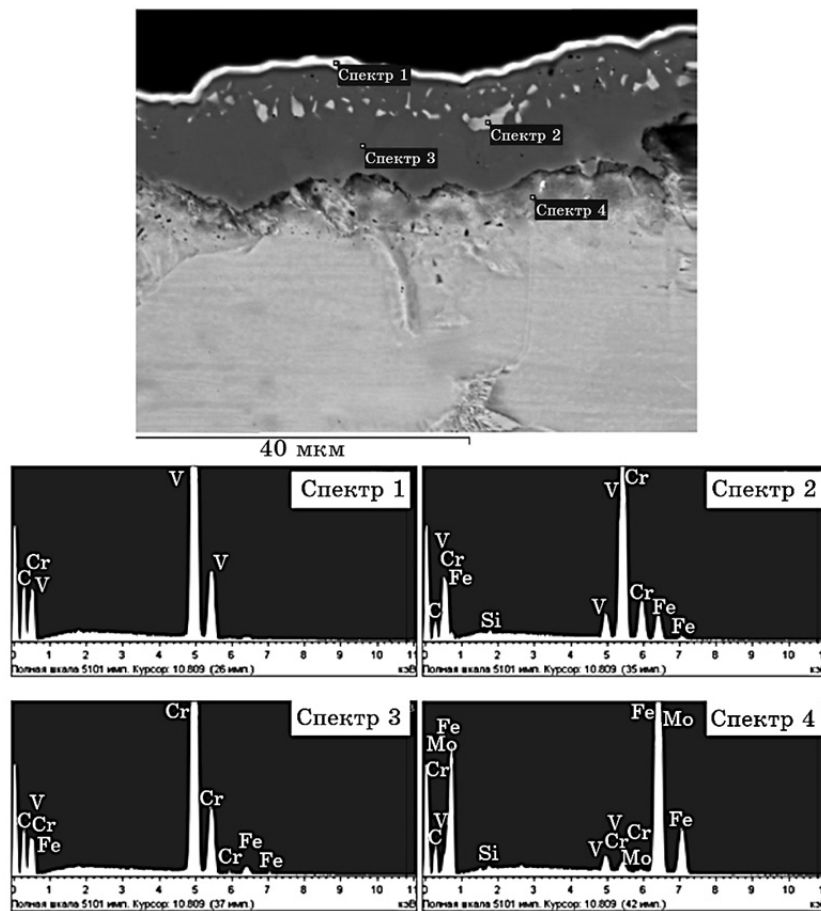


Рис. 9. Мікроструктура та спектральні криві поверхневого шару сталі 45 після хромованадіювання; $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ год.

Fig. 9. Microstructure and the spectral curves of the surface layer of the steel 45 after chromium and vanadium coating; $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ hours.

зійні шари, одержані хромованадіюванням, складаються з карбиду хрому Cr_{23}C_6 і карбиду ванадію VC.

Рентгеноспектральні дослідження показують, що при одночасному послідовному хромотитануванні сталей 45, У8А концентрація заліза в карбіді хрому вища, ніж у карбіді титану. Крім того, відбувається легування перехідної зони хромом. Дослідження фазового і хемічного складу дають змогу запропонувати раціональні температурно-часові параметри процесів для одержання покриттів з прогнозованим хемічним та фазовим складом. Так, хромотитанування для вуглецевих і низьколегованих сталей (сталь 20, У8А) раціона-

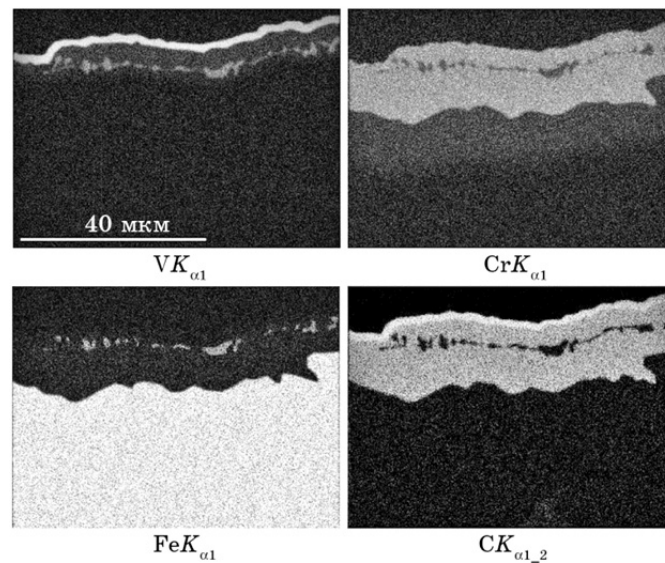


Рис. 10. Розподіл елементів за площиною шліфа сталі У8А після хромова-надіювання (в характеристичному Рентгеновому випромінненні); $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ год.

Fig. 10. Distribution of elements in the plane of metallographic sample of the steel У8А after chromium and vanadium coating (characteristic X-ray); $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3$ hours.

льно виконувати за температури $1000\text{--}1050^{\circ}\text{C}$, час насичення 2 год., хромування + 1 год. титанування (товщина шару при цьому становить $15\text{--}18$ мкм). Хромова-надіювання для інструментальних та конструкційних сталей (сталь 45, Х12М) раціонально виконувати при температурі $1000\text{--}1050^{\circ}\text{C}$, час насичення 2 год., хромування + 2 год. ванадіювання (товщина шару $14\text{--}16$ мкм).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, А. І. Дегула, Н. А. Курило, *Проблеми тертя та зношування*, 2, 49: 66 (2008).
2. Г. И. Костюк, Л. В. Лобанова, И. А. Сыпченко, А. Н. Куриный, *Вісник Академії інженерних наук України*, 3 (30): 222 (2006).
3. G. I. Kostyuk, *The Effective Cutting Tools Having the Coating and Hardened Layers* (Kharkov: KhAI: 2007).
4. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, and J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, 174–175: 725 (2003).
5. М. Максимов, *Сайт о нанотехнологиях NanoWeek*, <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2010/iznosostoikie-pokrytiya-kak-dvizhitel-innovatsionnogo-protssesa-v-tehnologii-instrume>: 106 (2010).

6. Н. А. Харченко, В. Г. Хижняк, Т. П. Говорун, А. І. Дегула, *Журнал нано-та електронної фізики*, **6**, № 4: 04021 (2014).
7. Д. Локтев, Е. Ямашкин, *Наноиндустрия*, **4**: 18 (2007).
8. E. Bernacchi, A. Ferrero, E. Gariboldi, A. Korovkin, and G. Pontini, *Metall. Sci. Technol.*, **14**, № 1: 3 (1996).
9. И. Л. Поболь, С. О. Селифанов, Е. В. Станкевич, Я. Райчик, *Труды международной конференции «Пленки и покрытия 2011» (31 мая–3 июня 2011 г.)* (Санкт-Петербург: 2011), с. 302.
10. Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов* (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2007).
11. А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, *Успехи физических наук*, **179**, № 1: 35 (2009).
12. Т. В. Лоскутова, М. М. Бобіна, В. Г. Хижняк, І. С. Погребова, А. Б. Бобін, А. І. Дегула, Т. М. Згурський, *Реакційна камера для нанесення дифузійних покриттів*, Патент України № 30450 (опубл. 25 лютого 2008 р.).
13. В. Ф. Лоскутов, В. Г. Хижняк, Ю. А. Куницкий, М. В. Киндрачук, *Диффузионные карбидные покрытия* (Київ: Техніка: 1991).
14. Б. Н. Арзамасов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 6: 3 (2004).
15. А. І. Дегула, Н. А. Курило, В. Г. Хижняк, *Наукові нотатки: міжвузівський збірник*, **20**: 130 (2007).

REFERENCES

1. V. H. Khizhnyak, T. V. Loskutova, A. I. Degula, and N. A. Kurilo, *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, **2**, 49: 66 (2008) (in Ukrainian).
2. G. I. Kostyuk, L. V. Lobanova, I. A. Sypchenko, and A. N. Kurinnyy, *Visti Akademiyi Inzhenernykh Nauk Ukrayiny*, **3** (30): 222 (2006) (in Russian).
3. G. I. Kostyuk, *The Effective Cutting Tools Having the Coating and Hardened Layers* (Kharkov: KHAI: 2007).
4. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, and J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**: 725 (2003).
5. M. Maksimov, *Site about Nanotechnologies NanoWeek*, <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2010/iznosostoikie-pokrytiya-kak-dvizhiteel-innovatsionnogo-protsesta-v-tekhnologii-instrume>: 106 (2010) (in Russian).
6. N. A. Kharchenko, V. G. Khizhnyak, T. P. Govorun, and A. I. Degula, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **6**, No. 4: 04021 (2014) (in Ukrainian).
7. D. Loktev and E. Yamashkin, *Nanoindustriya*, **4**: 18 (2007) (in Russian).
8. E. Bernacchi, A. Ferrero, E. Gariboldi, A. Korovkin, and G. Pontini, *Metall. Sci. Technol.*, **14**, No. 1: 3 (1996).
9. I. L. Pobol', S. O. Selifanov, E. V. Stankevich, and Ya. Raychik, *Proc. International Conference 'Plenki i Pokrytiya 2011' (May 31–June 3, 2011)* (Saint Petersburg: 2011), p. 302 (in Russian).
10. N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev, and A. D. Pogrebnyak, *Struktura i Svoystva Zashchitnykh Pokrytiy i Modifitsirovannykh Sloev Materialov* (Kharkiv: KhNU im. V. N. Karazina: 2007) (in Russian).

11. A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, and V. M. Beresnev, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **179**, No. 1: 35 (2009) (in Russian).
12. T. V. Loskutova, M. M. Bobina, V. G. Khizhnyak, I. S. Pogrebova, A. B. Bobin, A. I. Degula, and T. M. Zgurs'kiy, *Reaktsiyina Kamera dlya Nanesennya Dyfuziynykh Pokryttiv*, Patent No. 30450 Ukraine (Publ. February 25, 2008) (in Ukrainian).
13. V. F. Loskutov, V. G. Khizhnyak, Yu. A. Kunitskiy, and M. V. Kindrachuk, *Diffuzionnye Karbidnye Pokrytiya* (Kyiv: Tekhnika: 1991) (in Russian).
14. B. N. Arzamasov, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 6: 3 (2004) (in Russian).
15. A. I. Degula, N. A. Kurilo, and V. G. Khizhnyak, *Naukovi Notatky: Mizhvuziv's'kyy Zbirnyk*, **20**: 130 (2007) (in Ukrainian).