

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Горох Денис Валерійович

УДК: 539.234/.216.2+621.793.18

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ, ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА
ВЛАСТИВОСТІ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ
TiSiN/NbN ТА TiSiN/CrN»**

Спеціальність 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали»
(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Горох Д. В.

Науковий керівник:

Береснєв Вячеслав Мартинович, доктор технічних наук, професор

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Горох Д. В. Закономірності формування, особливості структури та властивості іонно-плазмових нітридних покриттів TiSiN/NbN та TiSiN/CrN. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2023.

Дисертаційна робота присвячена створенню вакуумно-дугових багат шарових покриттів нанометрового масштабу типів TiSiN/NbN та TiSiN/CrN, які відповідають сучасним вимогам щодо захисту поверхні конструкційних матеріалів, які працюють в умовах підвищених температур, втомних і термовтомних навантажень, а також виявленню особливостей процесів синтезу, визначенню елементного і фазового складу, субструктури та властивостей багат шарових покриттів, а також зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Мета роботи полягає у визначенні умов формування нітридних багат шарових захисних покриттів та розробці рекомендацій стосовно конкретних фізико-технологічних процесів їх осадження. Робота становить як значний фундаментальний, так і практичний інтерес для фізичного матеріалознавства та фізики поверхні.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було виконати **такі завдання:**

1. Отримати плазмові покриття (TiSi)N/NbN, (TiSi)N/CrN за різних режимів осадження.
2. Дослідити вплив умов синтезу на елементний склад отриманих покриттів.
3. Дослідити структуру, топологію поверхні, характер хімічного міжатомного зв'язку, мікротвердість та модуль пружності отриманих покриттів.
4. Дослідити вплив термічного відпалювання на структурний стан та фізико-механічні властивості, зокрема мікротвердість.

5. Визначити адгезійну міцність та механізм руйнування багат шарових покриттів.

Об'єкт досліджень – технологічні процеси і фізичні фактори які впливають на формування багат шарових нітридних покриттів з нанометровою товщиною шарів, що осаджуються вакуумно-дуговим способом та зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними властивостями покриттів.

Предмет досліджень – елементний та фазовий склад, структурний стан, механічні властивості та триботехнічні характеристики багат шарових нітридних покриттів нанометрового масштабу (TiSi)N/NbN, (TiSi)N/CrN.

Методи формування та дослідження

В даний час найбільш перспективними методами нанесення покриттів є вакуумні іонно-плазмові методи, серед яких широке поширення для осадження зносостійких нітридних покриттів отримали реактивне магнетронне розпилення і вакуумно-дугове осадження. Поряд з основною перевагою магнетронного методу - безкрапельне напилення, він має і ряд істотних недоліків: відносно високий робочий тиск для підтримки розряду і вузький діапазон основних параметрів (тиск, струм), при яких реалізуються оптимальні умови осадження покриттів. І, як наслідок, низька енергія частинок, що беруть участь у реакціях синтезу нітридів, що призводить до великої пористості покриттів та відносно низької їх адгезії з підкладкою.

При використанні вакуумно-дугового методу осадження, заснованого на генерації потоків високої іонізованої металевої плазми дуговим розрядом, покриття формуються на поверхні зразків в результаті конденсації потоку плазми матеріалу катода, що еродує. В якості випарованного матеріалу, що випаровується, а може застосовуватися будь-який електропровідний матеріал: метал, сплав або композит на основі металу. За наявності розрядного проміжку реакційного газу на підкладці синтезується шар на основі сполук елементів матеріалу катода і робочого газу (нітриди, оксиди, карбіди). Високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми (20–100 100 %) та можливість регулювання

параметрів процесу синтезу покриттів у широкому діапазоні (тиск робочого газу, струм розряду, напруга зсуву та ін.) дозволяють цілеспрямовано впливати на структурні та фізико-механічні характеристики одержуваних конденсатів. Для дослідження морфології, кристалічної структури, елементного складу, структурно-фазового стану, механічних та триботехнічних властивостей багатошарових покриттів будуть використані: растрова електронна мікроскопія (РЕМ), рентгенівський мікроаналіз з використанням спектрометра з дисперсією за енергією (ЕДС) та рентгеноструктурний аналіз (РСА), вимірювання мікротвердості та нанотвердості, застосування методу склерометрії дозволяє отримати повне уявлення про характер зношування, коефіцієнт тертя, адгезійну міцність та процесів руйнування покриттів, а також лабораторні випробування зразків з покриттям в Інституті надтвердих матеріалів імені В.Н. Бакуля НАН України

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, багатошарові покриття, мікроструктура, потенціал зсуву, нанотвердість, фазоутворення

ABSTRACT

Horokh D. V. Regularities of formation, structural features and properties of ion-plasma nitride coatings TiSiN/NbN and TiSiN/CrN – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 - Applied Physics and Nanomaterials (Field of Knowledge 10 - Natural Sciences) - V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is devoted to the creation of multilayer coatings of nanometer scale based on TiSiN/NbN TiSiN/CrN that meet modern requirements for surface protection of structural materials operating at elevated temperatures, fatigue and thermal fatigue loads, as well as to identify the features of the synthesis processes, elemental and phase composition, substructure and properties of multilayer coatings

obtained by vacuum arc deposition. Determination of the relationship between the structure and mechanical and tribological properties of coatings.

The aim of the work is to determine the conditions for the formation of nitride multilayer protective coatings and to develop recommendations for specific physical and technological processes of their deposition. The work is of significant fundamental and practical interest for physical materials science and surface physics. To achieve this goal, the **following tasks** had to be accomplished:

1. To obtain (TiSi)N/NbN, (TiSi)N/CrN coatings using plasma methods under different deposition modes.
2. To investigate the effect of synthesis conditions on the elemental composition of the resulting coatings.
3. To study the structure, surface topology, nature of chemical interatomic bonding, microhardness and elastic modulus of the obtained coatings.
4. To study the effect of thermal annealing on the structural state and physical and mechanical properties, in particular microhardness.
5. Determine the adhesive strength and fracture mechanism of multilayer coatings.

Object of research: technological processes and physical factors that affect the formation of multilayer nitride coatings with nanometer layer thicknesses deposited by vacuum arc method, the relationship of structural characteristics with physical and mechanical properties of coatings.

The subject of the study is the elemental and phase composition, structural state, mechanical properties and tribotechnical characteristics of multilayer nitride coatings of nanometer scale (TiSi)N/NbN, (TiSi)N/CrN.

Methods of formation and research

Currently, the most promising coating methods are vacuum ion-plasma methods, among which reactive magnetron sputtering and vacuum arc deposition are widely used for deposition of wear-resistant nitride coatings. Along with the main advantage of the magnetron method - drip-free sputtering - it has a number of significant disadvantages: relatively high operating pressure to maintain the discharge and a narrow range of basic parameters (pressure, current) under which optimal

coating deposition conditions are realized. And, as a result, the low energy of the particles involved in the nitride synthesis reactions, which leads to high porosity of the coatings and their relatively low adhesion to the substrate.

When using the vacuum arc deposition method, based on the generation of highly ionized metal plasma flows by an arc discharge, coatings are formed on the surface of samples as a result of condensation of the plasma flow of the eroding cathode material. Any electrically conductive material can be used as the evaporated material: metal, alloy or metal-based composite. In the presence of a discharge gap of reaction gas, a layer is synthesized on the substrate based on compounds of elements of the cathode material and working gas (nitrides, oxides, carbides). The high degree of ionization of the vacuum-arc plasma (20-100 %) and the ability to control the parameters of the coating synthesis process in a wide range (working gas pressure, discharge current, bias voltage, etc.) allow for a targeted influence on the structural and physical and mechanical characteristics of the resulting condensates.

To study the morphology, crystal structure, elemental composition, structural and phase state, mechanical and tribotechnical properties of multilayer coatings, we will use scanning electron microscopy (SEM), X-ray microanalysis using an energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction analysis (XRD), measurement of microhardness and nanohardness, application of the sclerometry method to obtain a complete picture of the wear pattern, friction coefficient and adhesive strength, and fracture processes of coatings, as well as laboratory tests of coated samples at the V.N. Bakul Institute of Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

Keywords: vacuum arc deposition, multilayer coatings, microstructure, potential of displacement, nanohardness, phase formation

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Turbin, P.V., **Horokh, D.V.** Thermal effects on the surface morphology of an ion-plasma coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 4. Art. 04031.
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04031)
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)
2. Turbin, P.V., Beresnev, V.M., **Horokh, D.V.** Properties Evolution of Ion-plasma Coatings on the Base of Transition Metal Nitrides. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 5. Art. 05031
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05031](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05031)
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів)
3. Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., **Horokh D. V.**, Mazilin B. O., Stolbovoy V. A., Kolodiy I. N., Kolesnikov D. A., Grudnitsky V. V., Srebniuk P. A., Glukhov O. V. Tribotechnical properties of (TiZr)N/(TiSi)N multilayer coatings with nanometer thickness. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, Iss. 5. Art. 05037.
[https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05037](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05037)
(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні триботехнічних випробувань зразків з покриттями, а також аналізі результатів, написанні статті)
4. Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Mazilin B. O., **Horokh D. V.**, Stolbovoy V. A., Kolesnikov D. A., Kolodiy I. V., Zhanyssov S. Adhesion

strength of TiZrN/TiSiN nanocomposite coatings on a steel substrate with transition layer. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 4. Art. 04030.

[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04030](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04030).

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні випробувань зразків з покриттями на адгезійну міцність, аналізі результатів, написанні статті)

5. Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Klymenko S. A., Mazilin B. O., Kovaleva M. G., Manohin A. S., **Horokh D. V.**, Kolodiy I. V., Novikov V. U., Stolbovoy V. A., Doshchekina I. V., Gluhov O. V. Effect of surface pre-treatment on adhesive strength of multi-component vacuum-arc coatings. *East European Journal of Physics*. 2020. Iss. 4. P. 119–126.

<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-15>

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні випробувань зразків з покриттями, аналізі результатів, написанні статті)

6. Beresnev V.M., Maksakova O.V., Lytovchenko S.V., Klymenko S.A., **Horokh D.V.**, Manohin A.S., Mazilin B.O., Chyshkala V.O., Stolbovoy V.A. Correlating Deposition Parameters with Structure and Properties of Nanoscale Multilayer (TiSi)N/CrN Coatings. *East European Journal of Physics*. 2022, No.2. P. 112-117.

<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-2-14>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science

7. **Horokh D.V.**, Maksakova O.V., Klimenko S.A., Lytovchenko S.V., Beresnev V.M., Glukhov O. V. Influence of the Bias Potential and Working Gas Pressure on the Properties of the TiSiN/NbN Ion Plasma Multilayer Coating. *Journal of Superhard Materials*, 2022, Vol. 44, No. 6, pp. 413–420
<https://doi.org/10.3103/S1063457622060041>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті)
8. **Horokh D. V.**, Maksakova O. V. , Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Klimenko S. A., Grudnitsky V. V., Doshchekina I. V., Glukhov O. V. Influence of annealing on the physical and mechanical properties of (TiSi)N/CrN multilayer coatings produced by cathodic arc physical vapour deposition. *High Temperature Material Processes*. 2023, Vol. 27, Iss. 4, pp. 1-14
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2022046618>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів, написанні статті)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

9. **Горох Д. В.**, Мазілін Б. О. Литовченко С. В., Береснев В. М., Оценка возможности применения плазменных покрытий для защиты элементов энергетических устройств. *XV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених*

та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики», 13–15 листоп. 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 42.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

10. **Horokh D. V.**, Beresnev V. M., Lytovchenko S.V., Maksakova O.V., Pogrebnyak A.D., Shvets U.S. Microstructure and High-hardness Effect in TiSiN/NbN Nanomultilayers: Experimental Research. *Int. research and practice conf. "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP-2021*, 5-11 sept 2021. : abstr. Odessa, Ukraine 2021.

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568502>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті, доповідь)

11. **Horokh D. V.**, Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Chyshkala V. O., Maksakova O.V., Stolbovoy V.A., Mazilin B.O. Influence of vacuum-arc deposition conditions on the structural phase state and mechanical characteristics of (TiSi)N/NbN coatings. *Int. research and practice conf. "Materials Science of Refractory Compounds", MSRC-2021*, 25-28 may 2021. : abstr. Kyiv, Ukraine 2021. P. 68

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, доповідь)

12. **Горох Д.В.**, Береснев В.М., Литовченко С.В., Чишкала В.О, Максакова О.В., Столбовой В.О, Мазілін Б.О., Шептуха О.Р. Багатошарові покриття (TiZr)N/WN, сформовані вакуумно-дуговим методом. *Int. research and practice conf. "High Purity Materials: Production, Application, Properties"*, 13-15 sept 2021, Kharkiv, Ukraine 2021. P. 19-20

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, доповідь)

13. **Horokh D.V.**, Maksakova O.V., Beresnev V. M., Lytovchenko S. V. Improvement on the Microstructural and Nanomechanical Properties of (TiAlZrNbY)N based Multiphase Coatings by Compositional and Structural Design. *Int. research and practice conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP-2022, 11-16 sept 2022, Kraków, Poland 2022. P. 03mtfc-28
(*Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів, написання тез.*)

ЗМІСТ	
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	14
ВСТУП	15
Розділ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ	23
1.1. Іонно-плазмові методи формування покриттів	24
1.1.1 Магнетронні розпилювальні систем	24
1.1.2. Вакуумно-дугове осадження	26
1.2 Архітектури багатошарових покриттів. Бікомпонентні в обох шарах (MeN/MeN)	29
1.3 Трикомпонентні багатошарові покриття (MeMeN/MeN та MeMeN/MeMeN)	45
Висновки до розділу 1	58
Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ	60
2.1 Матеріали та обладнання для нанесення нітридних покриттів	60
2.1.1 Нанесення багатошарових вакуумно-дугових покриттів (TiSi)N/CrN	62
2.1.2 Нанесення багатошарових вакуумно-дугових покриттів (TiSi)N/NbN	62
2.2 Методи дослідження морфології, структури, фазового та елементного складу	64
2.3 Дослідження мікротвердості багатошарових покриттів	66
2.4 Визначення адгезійної міцності багатошарових покриттів	67
2.5 Дослідження зносостійкості системи «багатошарове нітридне покриття – металева підкладинка»	68
2.6. Дослідження теплофізичних характеристик іонно-плазмових багатошарових покриттів	69

Висновки до розділу 2	70
Розділ 3 КОМПОЗИЦІЙНІ (БАГАТОФАЗНІ) ПОКРИТТЯ	71
3.1. Дослідження властивостей композиційних іонно-плазмових покриттів Ti-Si-N: Ti-Hf-Si-N	71
3.2. Дослідження властивостей композиційних іонно-плазмових покриттів Ti-Si-N: Ti-Zr-Si-N	77
Висновки до розділу 3	80
Розділ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ (TiSi)N/NbN	81
4.1. Хімічний склад та структура (TiSi)N/NbN	81
4.2 Структурно-фазовий стан багатошарових покриттів	87
4.3 Механічні властивості багатошарових покриттів (TiSi)N/NbN	91
Висновки до розділу 4	95
Розділ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ (TiSi)N/CrN	97
5.1 Хімічний склад та структура покриттів (TiSi)N/CrN	98
5.2 Механічні властивості покриттів (TiSi)N/CrN	106
5.3 Дослідження відпалу на фізико-механічні характеристики	117
Висновки до розділу 5	128
ВИСНОВКИ	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
ДОДАТОК А	149

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

$dN_{мет.}/dt$	інтенсивність потоку частинок металу
$dN_{газ.}/dt$	інтенсивність газопотоку
МЧ	макрочастинки
МРС	магнетронна розпорошувальна система
PVD	методи фізичного осадження
t	час експерименту
T	температура відпалювання зразків
H	твердість
E	модуль пружності твердого тіла (Юнга)
H/E*	пружна деформація руйнування
H^3/E^{*2}	спротив пластичній деформації
ОКР	область когерентного розсіювання
HRC	твердість за методом Роквелла
nc	нанокристалічний стан
$U_{зс}$	потенціал зсуву
R_N	концентрація азоту в покритті
ВДП	метод вакуумно-дугового переплавлення
I_d	ток дугового розряду
I_f	ток фокусування дуги
L_{C1}	момент утворення першої шевронної тріщини
L_{C2}	момент утворення шевронних тріщин на дні подряпини
L_{C3}	руйнування носить когезійно-адгезійний характер
L_{C4}	локальне відшарування ділянок покриття
L_{C5}	пластичне стирання покриття до підкладинки
КТ	коефіцієнт тертя
Ae	акустична емісія

ВСТУП

Актуальність теми. Створення та дослідження захисних покриттів із покращеними властивостями є актуальним завданням сучасного матеріалознавства. Важливе прикладне значення вивчення будови та властивостей таких матеріалів обумовлене широким спектром їх потенційного застосування. Різні за морфологією, елементним складом та внутрішньою структурою покриття з нанорозмірними елементами мають широкий спектр використання. Одним із найважливіших пріоритетних напрямків є поверхневе зміцнення та нанесення зміцнюючих захисних покриттів на деталі машин, різальний і формувальний інструмент, технологічне обладнання. Збільшення обсягів поверхнево-зміцнюючої обробки є одним із трендів світової практики. Аналізуючи сучасні матеріали для PVD покриттів, можна виділити дві тенденції розвитку матеріалів для покриттів. Перша полягає у створенні багатошарових покриттів. Кожен шар виконує свою функцію і забезпечує плавний перехід фізико-механічних властивостей покриття від поверхні до основи. Друга тенденція – створення багатокомпонентних шарів. Захисні покриття дають змогу багаторазово підвищити довговічність деталей машин, забезпечуючи можливість інтенсифікації багатьох виробничих процесів. Вакуумно-дугові технології дозволяють наносити тверді щільні покриття на поверхні різних матеріалів, у тому числі неметалічних, з високою адгезією. Технологія дозволяє наносити багатошарові покриття (загальною товщиною до до 50 50 мкм) з унікальними властивостями. При цьому підвищується корозійно-ерозійна стійкість, зносо- і термостійкість, втомна міцність виробів. Багатошарові покриття можуть підвищити стабільність інструментів інструменту на 25– 200 200 % порівняно з одношаровими покриттями TiC і TiCN. При періодичному різанні важкооброблюваних матеріалів найкращу стійкість показали інструменти з багатошаровим покриттям, в якому чергуються «м'які» і «тверді» шари.

Багатошарові покриття, як правило, багатофункціональні. Вони поєднують високу твердість, зносостійкість, стійкість до окислення і адгезійної взаємодії з контактуючим матеріалом, низький коефіцієнт тертя, підвищену стійкість до

абразивного зношування і окислення при підвищених температурах. Нове покоління багат шарових покриттів, що складаються з великої кількості дуже тонких (~ 10 мкм) шарів зі складом, який безперервно змінюється за товщиною і властивостями, дозволяє вирішити проблему різниці в коефіцієнтах теплового розширення і впливу залишкових напруг, отже, уникаючи відшарування їх від підкладки.

Багат шарові нітридні покриття поряд з високою твердістю мають більшу пластичність порівняно з одношаровими, що робить їх ефективними при роботі в умовах динамічного контактного навантаження.

На жаль, в більшості наявних публікацій з формування багат шарових покриттів інформація про вплив технологічних параметрів на формування покриттів не приводиться. З наукової та прикладної точок зору також становлять інтерес визначення технологічних умов формування таких покриттів.

Дослідження при виконанні дозволять виявити оптимальні умови з точки зору формування покриттів в широкому діапазоні тиску газу (азоту) та потенціалу зсуву, що також дозволить визначити фактори структурних змін та експлуатаційних характеристик, які будуть оптимальні для їх промислового використання. Метою таких досліджень є визначення умов формування нітридних багат шарових захисних покриттів та розробка рекомендацій стосовно конкретних фізико-технологічних процесів їх осадження та дослідження складу і властивостей захисних покриттів, що впливають на умови взаємодії в зоні контакту і тим самим підвищують експлуатаційні характеристики виробів.

Таким чином, можна стверджувати, що напрямки досліджень є актуальними з фундаментальної та прикладної точок зору і розширюють уявлення про формування й відповідні процеси структуроутворення нітридних багат шарових покриттів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Навчально-наукового інституту «Фізико-технічний

факультет» Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у відповідності до плану науково-дослідних робіт, виконавцем яких був автор дисертації, ДР № 0119U002523, МОН України, 2019-2021 рр., «Фізичні засади адгезійної взаємодії багатокомпонентних покриттів з інструментальною підкладкою»; ДР № 0121U109810, МОН України, 2021-2022 р, «Технологічні засади формування багатошарових іонно-плазмових покриттів для різального інструменту»; № 2020.02/0234, 2020-2023 рр., Національний фонд досліджень України, «Модифікація поверхні твердого тіла під дією плазми та пучків заряджених частинок».

Мета роботи полягає у визначенні умов формування нітридних багатошарових захисних покриттів та розробку рекомендацій стосовно конкретних фізико-технологічних процесів їхнього осадження. Робота становить значний фундаментальний і практичний інтерес для фізичного матеріалознавства та фізики поверхні.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було виконати такі завдання:

1. Отримати покриття $(\text{TiSi})\text{N}/\text{NbN}$, $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$, з використанням плазмових методів при різних режимах осадження;
2. Дослідити вплив умов синтезу на елементний склад отриманих покриттів;
3. Дослідити структуру, топологію поверхні, характер хімічного міжатомного зв'язку, мікротвердість та модуль пружності отриманих покриттів;
4. Дослідити вплив термічного відпалювання на структурний стан та фізико-механічні властивості, зокрема мікротвердість;
5. Визначити адгезійну міцність та механізм руйнування багатошарових покриттів.

Об'єкт досліджень: технологічні процеси і фізичні фактори які впливають на формування багатошарових нітридних покриттів з нанометровою товщиною шарів, що осаджуються вакуумно-дуговим методом, та зв'язок структурних

характеристик з фізико-механічними властивостями покриттів.

Предмет досліджень елементний та фазовий склад, структурний стан, механічні властивості та триботехнічні характеристики багат шарових нітридних покриттів нанометрового масштабу (TiSi)N/NbN, (TiSi)N/CrN.

Методи досліджень. Покриття формувалися методом вакуумно-дугового осадження на установці – Булат-6. Аналіз мікроструктури і морфології покриттів зразків з покриттям проводився з допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з використанням растрових електронних мікроскопів Quanta 600 FEG і НаноСкан 450. Дослідження елементного складу зразків проводилося методом аналізу спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання, що генеруються електронним пучком в растровому електронному мікроскопі. Спектри були зняті за допомогою енергодисперсійного спектрометра рентгенівського випромінювання системи PEGASUS фірми EDAX, встановленого в мікроскопі. Розрахунок вмісту елементів в досліджуваному матеріалі проводився за допомогою програми, що додається разом з растровим електронним мікроскопом. Фазовий склад і структурний стан досліджувався методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-3М і ДРОН-4 в випромінюванні Cu-K_α з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора. Зйомка дифракційного спектра для фазового аналізу проводилася в схемі θ - 2θ сканування з фокусуванням по Бреггу-Брентано в інтервалі кутів від $25 \div 90^\circ$. Для розшифровки дифрактограм використовувалася база дифракційних даних JCPDS. Розмір кристалітів визначався по розширенню перших дифракційних ліній (для найменшого впливу мікродеформацій) зі співвідношення Селякова-Шеррера. Для визначення адгезійної/когезійної міцності покриттів, стійкості до подряпин і визначення механізму руйнування використовували скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). Мікроіндентування деяких зразків проводилося на автоматичному мікротвердомірі Shimadzu (HNV-G), триботехнічні випробування в повітряному середовищі – Tribometr (CSM Instruments), відпалювання покриттів здійснювалося в вакуумі при температурі 973 К у печі – VHT 8/22-GR (Nabertherm GmbH).

Наукова новизна отриманих результатів. Серед нових результатів, отриманих у дисертації, можна виділити наступні:

- вперше встановлено, що збільшення потенціалу зсуву від -100 до -200 В при стабільному тиску робочого газу 0,53 Па призводить до збільшення параметрів кристалічних ґраток TiN і δ -NbN, розмірів кристалітів і рівня мікронапружень, а також до формування переважаючого росту текстури в площині (200).

- вперше показано, що максимальні значення твердості отримано за потенціалу зсуву -200 В і тиску робочого газу 0,53 Па, які становлять: твердість 34,4 ГПа, модуль Юнга 412 ГПа, відношення H/E^* 0,083 і відношення H^3/E^{*2} 0,23.

- показано, що в багатошарових покриттях (TiSi)N/CrN нан шарова періодична структура шарів є рівномірною, плоскою і не містить видимих дефектів. Найменший розмір кристалітів становить 12,9 нм для шарів (TiSi)N і 13,7 нм для CrN. Така нанорозмірна структура забезпечує максимальне значення твердості 31,1 ГПа і модуль Юнга 298 ГПа.

- встановлено, що міцність зчеплення багатошарового покриття (TiSi)N/CrN вища на 10 % порівняно з одношаровими покриттями (TiSi)N та/або CrN. Багатошарова структура зменшує механізми тертя, тобто коефіцієнт тертя покриття (TiSi)N/CrN становить 0,35, тоді як для (TiSi)N - 0,55.

- показано, що відпал багатошарових покриттів (TiSi)N/CrN при 400 °C і 700 °C призводить до незначного збільшення розміру ОКР ґратки, але не спостерігається зміни текстури. Параметри ґратки кубічних нітридів TiN і CrN та нітриду Ti₂N збільшуються при 400 °C, а при 700 °C зменшуються. Твердість покриттів досить висока (27,8 ÷ 31,1) ГПа. Після відпалу при 400 °C твердість зростає до (29,1 ÷ 32,8) ГПа, тоді як підвищення температури до 700 °C дещо знижує твердість до (28,8 ÷ 30,9) ГПа. Досягнуте високе значення $H/E \approx 0,1$ вказує на хорошу ударну в'язкість покриттів при збереженні високої твердості.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична цінність досліджень полягає у поглибленні та розширенні уявлень про закономірності утворення та функціонування зв'язків в ланцюгу «склад - структура - властивості», зокрема в визначенні особливостей фазо- та структуроутворення, адгезійної взаємодії та міцності в композитних матеріалах типу «інструментальна підкладка - функціональне захисне покриття», де підкладка виготовлена з твердого полікристалічного матеріалу (кераміки або металокераміки), а покриття є багатошаровим об'єктом, осадженим на підкладку іонно-плазмовими технологіями з можливим модифікуванням. Зразки виготовлених покриттів на інструментальних підкладках випробуванні в умовах, що відповідають реальним виробничим процесам (в Інституті Надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля НАН України). Враховуючи великі обсяги різальної обробки твердих та загартованих сталей і сплавів, велику потребу виробників в забезпеченні спеціальним інструментом, результати цієї роботи стануть корисними для низки галузей виробництва як військового, так і цивільного призначення.

Результати досліджень будуть використані у навчальному процесі на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна при підготовці здобувачів вищої освіти зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» на трьох освітніх рівнях – бакалаврат, магістратура, аспірантура. Будуть доповнені матеріали лекцій для студентів «Фізичне металознавство», «Формування та дослідження наноматеріалів», «Функціональні нанокompозитні покриття», «Сучасні неметалеві та функціональні матеріали», а також курсу «Прикладні аспекти фізики твердого тіла, наноматеріалів та нанотехнологій» для аспірантів.

Особистий внесок здобувача.

Дисертант брав участь у пошуку та аналізі літературної періодики, присвяченій темі дисертаційного дослідження, а саме нітридним

багатошаровим покриттям. Разом із науковим керівником доктором техн. наук Бересневим В.М. були визначені цілі та завдання дослідження, обрані експериментальні методи дослідження нанокристалічних нітридних покриттів, схема створення покриттів, фізико-технологічні параметри осадження. В ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» виготовлено за заданими режимами частину зразків з покриттями, проведено частину електронно-мікроскопічних та рентгенівських досліджень (з залученням науковців ННЦ «ХФТІ» Столбового В. О., Василенка Р. Л., Колодія І. В.). У наукових дослідженнях, які були опубліковані у співавторстві, здобувачу належать: приготування зразків,, аналіз мікроструктури, вимірювання механічних характеристик, участь в обговоренні результатів, підготовка текстів статей та тез доповідей; обґрунтування параметрів технології осадження наноструктурних багатошарових покриттів, які забезпечують підвищення якості робочої поверхні; розробка ефективної архітектури для зміцнення інструмента на основі кубічного нітриду бору, який працює в умовах тертя, зношування; дослідження структури та елементного складу багатошарових нанопокриттів.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на п'яти міжнародних та вітчизняних конференціях: 11 та 12 -Міжнародній конференції «*Nanomaterials: Application & Properties, NAP-2021*» (Затока, Україна, 2021 р.); «*Nanomaterials: Applications and Properties*», NAP-2022, (Kraków, Poland, 2022 р); XV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «*Проблеми сучасної ядерної енергетики*», (Харків, Україна, 2019 р); 6-й Міжнародній Самсонівській конференції «*Матеріалознавство тугоплавких з'єднань*» (Київ, Україна, 2021 р); Конференції «*High Purity Materials: Production, Application, Properties*» (Харків, Україна, 2021 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 8 наукових працях фахових виданнях України, що індексуються в наукометричній базі «Scopus», та 5 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Загальний обсяг дисертації складає 153 сторінки. Дисертація містить 47 рисунків, 24 таблиці. Список використаних джерел містить 151 найменування.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

Іонно-плазмові покриття широко досліджуються в останні роки завдяки їхнім покращеним властивостям і функціональним можливостям порівняно з одношаровими покриттями. Ці покриття застосовуються в широкому спектрі областей, включаючи мікроелектроніку, медицину, ріжучі інструменти та багато інших. Під час експлуатації поверхні матеріалів піддаються сильним механічним, термічним і хімічним впливам. Втрата властивостей виробу відбувається в більшості випадків внаслідок стирання, ерозії, корозії тощо. Щоб збільшити термін експлуатації виробів, а найчастіше - захистити їх від зносу і корозії, досить зміцнити поверхню матеріалу шляхом нанесення захисного покриття.

Можливістю обирати матеріали покриття та методи його нанесення, можна сильно впливати на його основні властивості: твердість, коефіцієнт тертя, теплопровідність, зносостійкість і корозійну стійкість, при цьому майже не впливаючи на основний матеріал. Проте із збільшенням вимог до виробів, та їх характеристик збільшилися вимоги і до покриттів, тому нанесення монофазних простих на основі тугоплавких сполук було вже недостатньо.

Одношарові покриття все менше задовольняють потреби промисловості та не завжди витримують вимоги до збільшення їх працездатності.

Подальший прогрес пов'язаний із застосуванням цих покриттів у складі багатошарових систем, що покращують поверхневі фізико-механічні характеристики матеріалів, зокрема твердість, зносостійкість тощо [1 – 3].

Найбільшого поширення для отримання таких покриттів набули іонно-плазмові методи осадження, зокрема, вакуумно-дугове випаровування та магнетронне розпилення. Ці технології істотно впливають на формування

структурно-фазового складу покриттів, що, своєю чергою, є визначальним для фізико-механічних характеристик.

1.1. Іоно-плазмові методи формування покриттів

Одним з найбільш поширених і ефективних методів модифікації поверхневого шару матеріалів є нанесення захисних і функціональних покриттів за допомогою фізичних і хімічних методів осадження. Покриття є ефективним методом підвищення продуктивності і довговічності матеріалів. Завдяки високим механічним властивостям і термічній стабільності, захисний шар може підтримувати функціональність матеріалів в важких умовах і протягом тривалого часу. Функціональне призначення таких покриттів різноманітне: зниження швидкості хімічної взаємодії матеріалу з навколишнім агресивним середовищем, збереження механічних властивостей, надання поверхні виробу нових теплофізичних і електрофізичних властивостей і т.п. Найбільшого поширення в промисловості для отримання захисних покриттів отримали іонно-плазмові методи осадження, зокрема, магнетронного розпилення [4 – 6] і вакуумно-дугове осадження [7, 8].

1.1.1. Магнетронні розпилювальні системи

Магнетронні розпилювальні системи (МРС) отримали свою назву від СВЧ приладів – магнетронів, хоча, крім наявності схрещених електричного і магнітного полів, нічого спільного з ними не мають. МРС відносяться до систем розпилення діодного типу. Високі швидкості розпилення, характерні для МРС, забезпечуються за рахунок локалізації плазми у поверхні мішені що розпиляється шляхом накладення схрещених електричних і магнітних полів. Так як в магнетронних джерелах в розрядному проміжку одночасно з електричним полем діє магнітне поле, то це дозволяє без збільшення концентрації електронів підвищити щільність плазми. Температура на підкладці не перевищує 370 – 470 К [9]. Крім цього, до переваг магнетронних

систем, використовуваних для розпилення металів, напівпровідників і діелектриків слід віднести: низький робочий тиск, що дозволяє зменшити кількість газових включень в плівці, що осаджується, та високий ступінь використання матеріалу мішені (близько 60 %) [10, 11]. Для отримання сполук до інертного газу додають відповідні реакційні гази (азот, метан та ін.).

Магнетронний метод дозволяє наносити широкий спектр покриттів з різноманітних металів та їх сполук з високою рівномірністю властивостей, в тому числі високотверді зносостійкі покриття. Розпорошені частки являють собою на 95 % нейтральні атоми. Процес осадження покриттів із з'єднань відбувається в дуже вузькому діапазоні тисків, що ускладнює контроль над процесом.

Адгезія отриманих покриттів не є оптимальною в зв'язку з тим, що очищення підкладки перед нанесенням проводиться бомбардуванням іонами аргону, а не матеріалу покриття, і при подальшому осадженні покриття його дифузійний зв'язок з підкладкою виражено слабше. Швидкість конденсації при магнетронному осадженні залежить від сили струму розряду або потужності і від тиску робочого газу, що визначає жорсткі вимоги до джерел живлення.

Для забезпечення відтворюваності і стабільності процесу силу струму розряду необхідно підтримувати з точністю $\pm 2\%$; якщо ж стабілізація процесу здійснюється за проектною потужністю розряду, то потужність, що підводиться слід підтримувати з точністю ± 20 Вт в діапазоні регулювання від 0 до 10 кВт. В якості робочого середовища при магнетронному розпиленні використовують суміш інертного і реакційного газів. Підбором парціальних тисків компонентів газової суміші при постійному загальному тиску, що підтримується з точністю $\pm 5\%$, можна в широких межах змінювати оптичні і електричні характеристики покриття. Це, в свою чергу вимагає оснащення вакуумних установок насосами, що забезпечують постійну швидкість відкачування в робочому діапазоні тисків. Склад одержуваних сполук (оксидів, карбідів, нітритів) залежить від чистоти застосовуваних газів і матеріалів що розпилювалися, тому потрібні складні системи відкачування газів і високочисті матеріали для розпилення.

Метод магнетронного розпилення з постійною силою струму не дає змоги отримувати плівки оксидів при високій швидкості розпилення через різке окислення катода-мішені. У цих випадках доцільніше застосовувати високочастотне магнетронне розпилення, що реалізує можливість розпилення діелектричних матеріалів в магнітному полі без зміни стехіометричного складу при збільшеній швидкості випаровування. Основні переваги магнетронного способу розпорошення: висока швидкість нанесення плівок і точність відтворення складу матеріалу, що розпорошується, низька пористість плівок (навіть при малих товщинах), більш низький (в порівнянні з іншими способами розпорошення) радіаційний і тепловий вплив на підкладку і вже осаджену плівку, а також відсутність в покриттях крапельної складової. До недоліків методу слід відносити: низький коефіцієнт використання матеріалу мішені, низька величина іонізації потоку частинок на підкладку ($< 10\%$), більш слабка адгезія покриттів, в порівнянні з методом вакуумно-дугового осадження.

1.1.2. Вакуумно-дугове осадження

В основу методу покладено створення за допомогою вакуумної дуги потоку високоіонізованої металевої плазми матеріалу, що випаровується. Плазма емітується катодною плямою мікронних розмірів, в якій розвивається температура, достатня для випаровування і перетворення в плазму будь-яких металів, в тому числі і тугоплавких. Так, при струмі дуги 100 А з плазми без порушення умов існування розряду може бути екстрагований потік іонів в 8 - 10 А [12]. При контакті потоку з охолоджувальною підкладкою на її поверхні конденсується шар катодного матеріалу. Товщина цього шару (плівки, покриття) пропорційна щільності іонного потоку на підкладку і часу експозиції. У присутності реакційного газу (азоту, кисню, вуглецевого газу, наприклад, ацетилену) в процесі конденсації металевої плазми синтезується шар із з'єднань металу з даними газами (нітриди, оксиди, карбіди). Таким чином, вакуумно-дугові джерела плазми дозволяють одержувати покриття з чистих металів і

сплавів, здійснювати плазмохімічний синтез простих і складних з'єднань і формувати складні комбіновані покриття.

Особливістю вакуумно-дугових джерел плазми є можливість отримання не тільки чистих матеріалів, а й здійснення плазмохімічного синтезу сполук, в тому числі оксидів, нітридів і карбідів. Для здійснення синтезу сполук в генерований плазмовий потік вводиться реакційний газ. Швидкість подачі газу при цьому ґрунтується на узгодженні потоків взаємодіючих частинок металевих іонів $dN_{мет}/Dt$ з молекулами газу $dN_{газ}/Dt$. Висока ступінь іонізації плазми вакуумної дуги, що досягає майже 100% для деяких матеріалів, дозволяє за допомогою магнітних полів керувати рухом плазмових потоків (фокусувати, транспортувати, відхиляти), а за допомогою електричного поля (прикладаючи негативний потенціал до підкладки) - регулювати в широких межах енергію конденсованих іонів, що, в свою чергу, забезпечує можливість синтезувати покриття з заданими фізико-механічними, хімічними та експлуатаційними характеристиками, а в ряді випадків – унікальними. Кількість іонів, їх заряд і енергія мають тенденцію до збільшення з ростом температури плавлення матеріалу катода. Особливістю вакуумно-дугового розряду, що відрізняє його від іонно-плазмових методів з низькою іонізацією потоку, є наявність в плазмовому потоці мікрочастинок (МЧ), які випаровуються, що порушує однорідність покриттів. Для ослаблення емісії макрочасток необхідно зниження теплового режиму роботи катода. Це досягається охолодженням катодного вузла проточною водою. Оптимальні умови охолодження катода досягаються при прямому контакті холодоагенту (води) з тілом катода. Будь-які прокладки між охолоджуючою водою і катодом ведуть до помітного погіршення тепловідводу, підвищенню інтегральної температури і, отже, до підвищення інтенсивності емісії мікрочастинок. Шляхом зниження струму дуги, можна зменшити надходження мікрочастинок в плазмовий потік, що генерується катодною плямою і, отже, температуру в цій зоні і інтенсивність емісії мікрочастинок. Однак, з іншого боку, від струму залежить продуктивність процесу формування покриття. У зв'язку з чим

знижувати температурний ефект розрядного струму з метою ослаблення процесу генерації МЧ доцільніше не в результаті зменшення струму, а шляхом рівномірного розподілу його впливу на всю робочу поверхню катода. Вміст МЧ в плазмі і, відповідно, в конденсаті зменшується в присутності активного газу в системі. Для зменшення крапельної складової створено цілий ряд плазмових фільтрів [13, 14]. В основі очищення плазми від мікрочастинок за допомогою магнітного фільтра стоїть наступне: між катодом і підкладкою розміщується деяка перешкода, що виключає пряму видимість між цією підкладкою і активною поверхнею катода, що є джерелом ерозійної плазми з МЧ. Для цього необхідно, щоб розроблена система забезпечувала «відсутність прямої видимості підкладки з боку катода». Іншою важливою характеристикою фільтра є його пропускну здатність. Із загальних міркувань слід очікувати, що ефективність транспортування плазми через фільтр повинна бути тим вище, чим ширше і коротше є розмір фільтра. Вакуумно-дуговий розряд катодного типу, що генерує потоки високо іонізованої плазми, є ефективним інструментом для осадження покриттів різного призначення [15]. Оскільки в якості випаруваного матеріалу можуть служити практично будь-які метали або сплави крім діелектричних, то вакуумно-дуговим методом можуть бути отримані покриття найрізноманітнішого складу. З іншого боку, високий ступінь іонізації вакуумно-дугової плазми, для деяких матеріалів досягає майже 100 %, що дозволяє за допомогою магнітних і електричних полів керувати плазмовим потоком, регулювати в широких межах його енерговміст, форму і напрям руху. Це, в свою чергу, дозволяє активно впливати на структурні характеристики одержуваних конденсатів, забезпечує можливість синтезувати покриття з заданими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками, регульованими в широких межах.

1.2. Архітектури багат шарових покриттів. Бікомпонентні в обох шарах (MeN/MeN)

Одним з ефективних способів керування властивостями покриттів є формування багат шарових структур із наномасштабним розміром шарів. При цьому у структурі матеріалу покриття збільшується частка поверхонь розділу. Це визначає високу твердість таких покриттів одночасно з підвищенням їхньої в'язкості. Однак слід зазначити, що вивченню фазових перетворень на міжшаровій межі шарів покриттів у процесі осадження та подальшої експлуатації приділено недостатньо уваги, що не дозволяє отримувати стабільно високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

Дослідження багат шарових покриттів на основі нітридів тугоплавких металів, за рахунок своїх високих фізико-механічних властивостей, становлять великий науковий інтерес. Принципи проєктування багат шарових покриттів з урахуванням їх функції та структури, вибору матеріалу окремих шарів та їх послідовності і товщини, що дозволяє керувати фізико-механічними характеристиками (наприклад, твердістю та модулем пружності), а значить функціональними властивостями, приведено на рис.1.1.

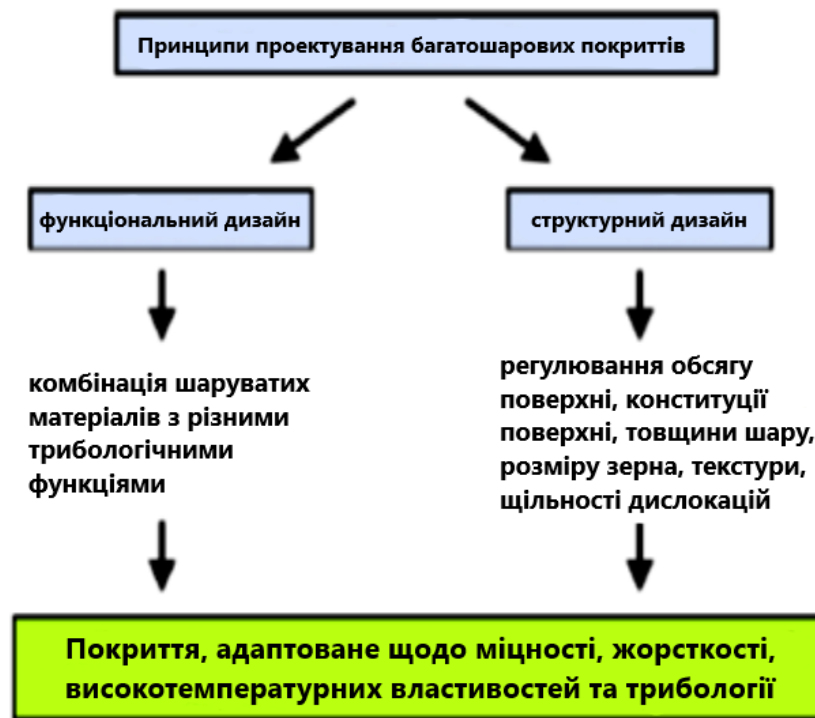


Рис. 1.1. Принципи конструювання багат шарових покриттів [16]

Відомо, що твердість матеріалів визначається значенням модулю пружності і може бути підвищена збільшенням поверхневої енергії комбінованих фаз, а також зниженням розмірів кристалітів. Коли розмір зерен зменшується до нанометрового діапазону, механізм деформацій змінюється від ковзання, регульованого рухом дислокацій, до ковзання меж зерен, що збільшує твердість і пластичність. Аналіз літературних даних показав, що плівки на основі нітридів тугоплавких металів є унікальним базисом для шарових матеріалів. Вони можуть мати підвищені фізичні, хімічні, механічні і трибологічні властивості за рахунок досягнення необхідних функціональних властивостей, а саме, товщини шарів, тиску газової середи, енергетичного фактору, що визначається величиною потенціалу зсуву, що подається при осадженні. Однак, крім композиційного складу шарів, важливу роль відіграють зв'язки, що утворюються на межах поділу.

Схематичний розподіл структурних властивостей раніше отриманих твердих та надтвердих багат шарових PVD покриттів залежно від обсягу міжфазних меж, адаптований з роботи [17], наведено на рис. 1.2.

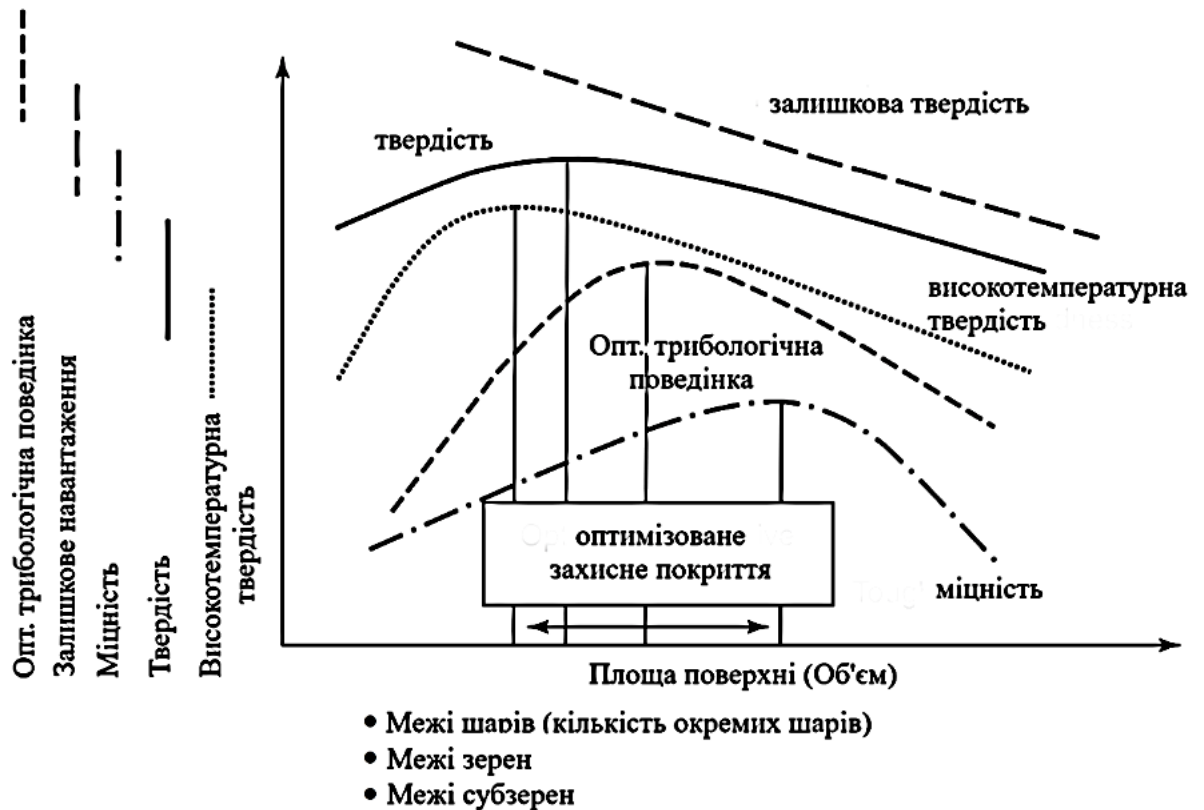


Рис. 1.2. Зміна властивостей багат шарових нанорозмірних покриттів залежно від обсягу міжфазних меж [17]

Оптимальних властивостей таких покриттів можна досягти лише за певних значеннях об'єму міжфазних меж, тобто співвідношенням меж поділу до загальної товщини плівки.

В роботі [18] простежено формування структури багат шарових нітридних покриттів, отриманих із потоків металевої плазми. На рис. 1.3 представлена залежність мікротвердості від числа шарів багат шарових покриттів.

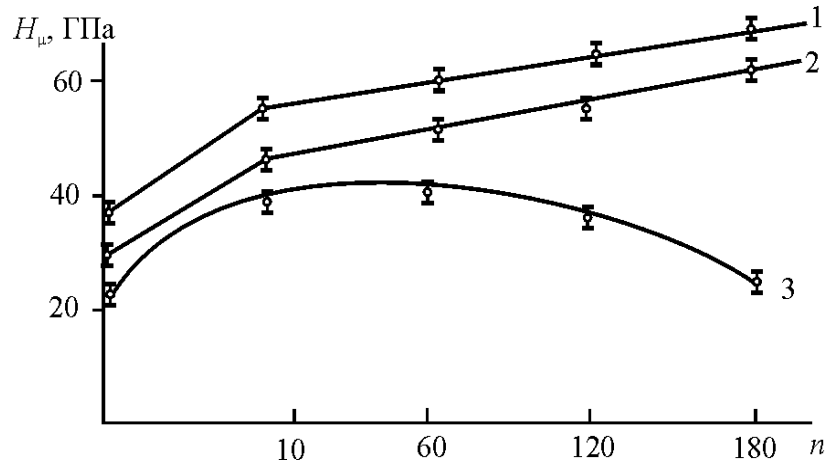


Рис. 1.3. Залежність мікротвердості від товщини шарів (при загальній товщині плівки $2 \pm 0,3$ мкм): 1 – TiN-NbN; 2 – TiN-ZrN; 3 – TiN-CrN [18]

Дослідження показали, що в багатошаровому покритті з шарами, що відрізняються розмірами кристалічних ґраток, при товщині 30 нм (60 шарів), мікротвердість складала 60 ГПа. Це можна пояснити тим, що при осадженні ZrN і NbN, що чергуються з TiN, формуються перехідні шари, що складаються з твердого розчину (TiZr)N або (TiNb)N відповідно шириною 3 – 6 нм. Плівки TiN-CrN, що чергуються, до 20 нм утворюють твердий розчин (TiCr)N, а при товщині 20 нм і більше у багатошарових плівках з'являються фази TiN і CrN. Це підтверджують результати досліджень дифрактограми TiN-CrN. Твердість одношарових покриттів цих матеріалів складає 20 – 30 ГПа.

Аналіз свідчить про перспективність застосування для підвищення механічних властивостей нітридних багатошарових покриттів, в яких шари складаються з нітридів тугоплавких металів, і мають товщину близько 20 - 30 нм. Багатошарову будову в покриттях одержують періодичним осадженням індивідуальних тонких шарів заданої товщини різних тугоплавких сполук з періодом Λ (рис. 1.4). При цьому у структурі наноматеріалу збільшується частка міжфазних поверхонь розділу щодо загального обсягу меж розділу, які суттєво впливають на властивості багатошарового покриття.

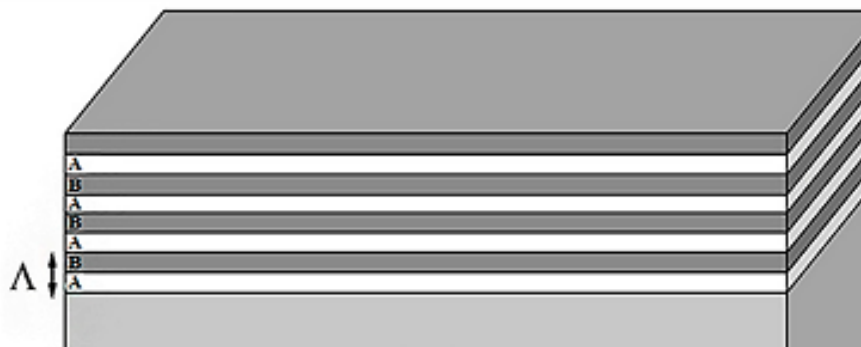


Рис. 1.4. Схема архітектури багат шарового покриття

Межі зерен є перешкодами на шляху поширення дислокацій і тріщин, що передбачає підвищення твердості покриттів. Однією з перших систем, для якої було виявлено високу міцність і твердість, є епітаксійно вирощена двошарова багатоперіодична композиція TiN/VN (001) [19]. Виявлено підвищення твердості із зростанням λ . Максимального значення твердості 55,6 ГПа досягнуто при $\lambda = 5,2$ нм. Подальше збільшення λ призводить до зменшення твердості. Пікова твердість перевищувала $\approx 2,5$ рази твердість плівки сплаву $Ti_{0,5}V_{0,5}N$. Максимальна твердість у разі відповідає величині періоду 7 – 8 нм (рис. 1.5).

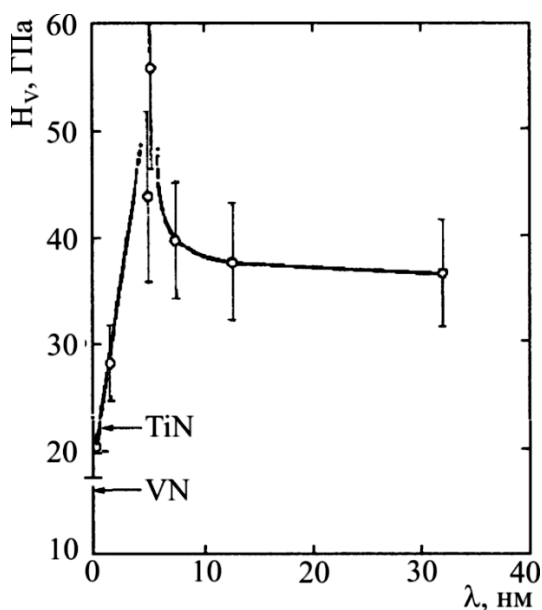


Рис.1.5. Твердість за Віккерсом H_V багатоперіодичної системи TiN/VN з рівною товщиною шарів TiN і VN в періоді [19]

Ці результати дозволяють зробити висновок щодо відносно малого внеску у збільшення твердості міжшарової невідповідності для ізоструктурних матеріалів [20]. Таким чином, різниця модулів зсуву є визначальним фактором збільшення твердості нітридних багатоперіодичних систем. Слід зазначити, що найбільш виражений ефект проявляється при товщині шарів менше 10 нм.

У цьому випадку дислокації можуть формуватися тільки в матеріалі з нижчим модулем і не можуть перетинати кордон з матеріалом з вищим модулем зсуву

У роботі [21] методом магнетронного розпилення було отримано багатшарові покриття TiN/AlN. Дослідження показали суттєве збільшення твердості зношування при періодах шарів $\leq 3,6$ нм (рис. 1.6).

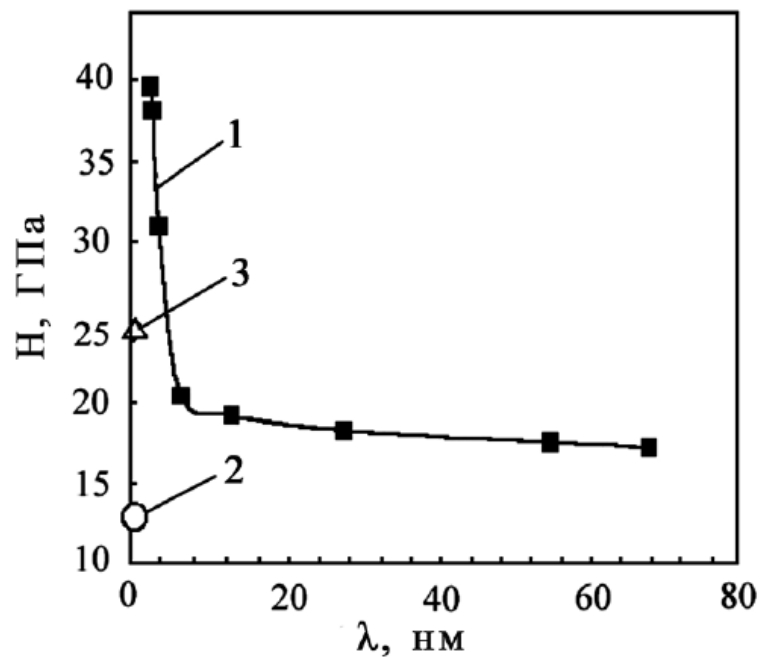


Рис.1.6. Залежність твердості покриття TiN/AlN від періоду шарів:

1 – TiN/AlN; 2 – AlN; 3 – TiN [21]

При періоді 3,6 нм відбувається перетворення вюрцитоподібної ґратки AlN у ґратку типу NaCl. Для порівняння наведено значення твердості TiN та масивного зразка AlN. Отримані покриття показали гарні експлуатаційні

характеристики: стійкість свердла при свердлінні склопластику збільшилася на 40% порівняно з покриттями на основі TiN.

В роботі [22] подано огляд літератури на тверді багатошарові покриття, які містять TiN та/або ZrN як компоненти. Показано, що магнетронне розпилення постійним струмом було, безумовно, найбільш часто застосовуваним методом, більше, ніж dc-магнетронне розпилення та дугове випаровування. Однак, найбільш багатообіцяючою технікою осадження є гібридна комбінація магнетронного напилення при постійному струмі та дугового випаровування. Авторами після сортування багатошаровості за парами матеріалів виявлено, що чотири найбільш вивчені пари матеріалів були TiN/NbN, TiN/CrN, TiN/Ti та TiN/AlN. З багатошарових властивостей, узагальнених в огляді, було виділено рейтинг пар матеріалів, який може допомогти обрати відповідну пару відповідно до заданого профілю властивостей. Найкращі значення були $E^* = 600$ ГПа (TiN/TiB₂), $\sigma = -0,13$ ГПа (TiN/ZrN), $L_c = 150$ Н (TiN/AlN) і $R_a = 0,2$ нм (TiN/AlN). У порівнянні з іншими багатошаровими системами, нанорозмірні багатошарові TiN/ZrN показали гарні універсальні результати властивостей з точки зору залишкової напруги, критичного навантаження на руйнування та зниженого модуля пружності, що призвело до покращення характеристик обробки пилоквих полотен з покриттям. Іншими комбінаціями з хорошими універсальними властивостями були TiN/AlN, TiN/NbN і TiN/TaN. Результати огляду свідчать, що конкретна оптимізація твердих багатошарових покриттів вимагає глибокого розуміння кореляції будови, властивостей і поведінки від мікомасштабу до наномасштабу, та дослідження нанорозмірної характеристики багатошаровості та їх інтерфейсів.

У роботах [23, 24] досліджувався вплив товщини нанорозмірного шару на зміну структури та властивості нанокомпозитних багатошарових покриттів TiN/MoN (рис. 1.7) отриманих методом вакуумно-дугового осадження. Виявлено, що шари нітриду молібдену та нітриду титану, вирощені на сталі, демонструють локальну часткову епітаксію та стовпчастий ріст через межі розділу.

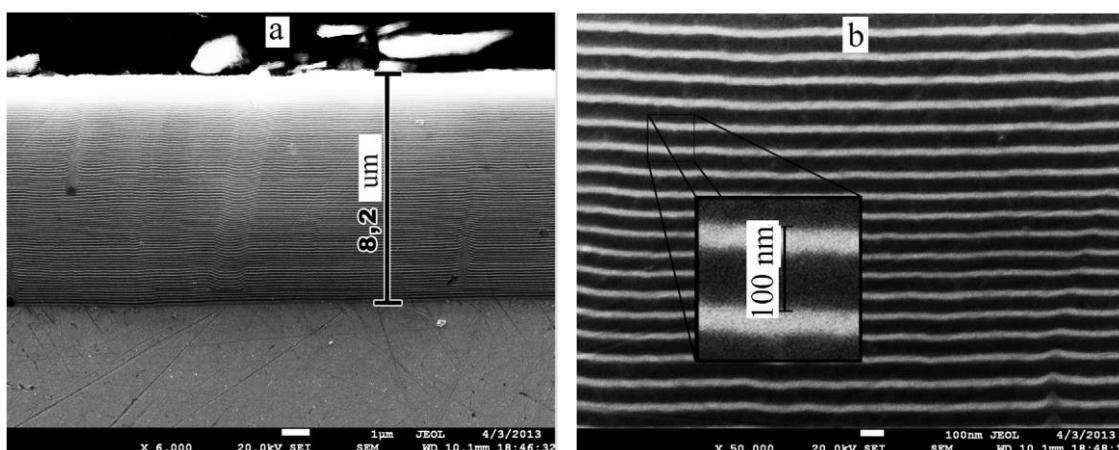


Рис. 1.7. Мікрофотографія поперечного перерізу багатошарового покриття TiN/MoN з $\lambda = 100$ нм: а – загальний вигляд, товщина 8,2 мкм; б – більше збільшення ($\times 50\,000$), що показує товщину шару.

Шари нітриду молібдену та нітриду титану містять дрібні (5 – 30 нм) зерна та добре кристалізовані з переважною орієнтацією (100). Вони були ідентифіковані як стехіометрична ГЦК TiN і кубічний γ -Mo₂N. Також були виявлені некубічні фази нітриду молібдену. Твердість отриманих структур досягла високих значень і максимальна твердість становила 29 – 31 ГПа для багатошарової структури з 50 нм періодом. Твердість отриманих покриттів на 25 % вища порівняно з вихідними одношаровими нітридними покриттями, у яких показник пластичності (Н/Е) багатошарової структури становить 0,075.

До числа найбільш перспективних матеріалів, що забезпечують гарну зносостійкість і корозійну стійкість відноситься нітрид хрому. Крім того, CrN має більш низький коефіцієнт тертя, ніж TiN, який в даний час найбільш широко використовується в промисловості. Однак в одношаровому варіанті покриття на основі нітриду хрому не має достатньо високої твердості і воно, в значній мірі, схильне до абразивного зносу. Тому виникає необхідність вдосконалення архітектури покриття за рахунок створення багатошарової структури, в якій у якості другого шару використовується нітрид хрому або нітрид молібдену який має високі механічні властивості.

Так у роботах [25 - 28] досліджено формування структурно-фазового стану, кристалічної структури та механічних властивостей багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN в залежності від фізико-технологічних параметрів вакуумно-дугового осадження. Результати досліджень свідчать, що фазовий склад покриттів ZrN/CrN відповідає системі ГЦК-ZrN/ГЦП-Cr₂N + ГЦК-CrN. Показано, що при низькому тиску робочого газу ((0,029 ÷ 0.16) Па) відбувається утворення головної орієнтації кристалітів в напрямку росту [100] для ZrN та [111] для Cr₂N. Зі збільшенням тиску газу відбувається формування кристалітів з єдиним напрямком росту [111] як для ZrN, так і для CrN. За результатами дослідження механічних властивостей багат шарових покриттів ZrN/CrN встановлено, що мікротвердість покриттів ZrN/CrN варіюється в межах 12,6 ÷ 24,6 ГПа, а нанотвердість 22,4 ÷ 26,8 ГПа. Максимальна твердість отримана для зразка ZrN/CrN, осадженого при $U_{3C} = -150$ В, $P_N = 0,2$ Па, який має надстехіометричний склад за азотом (54,3 ат. %) та найбільшу товщину бішару $\lambda = 73$ нм. Розраховане значення відношення Н/Е для багат шарових покриттів ZrN/CrN з найвищою твердістю знаходилося в межах 0,081 ÷ 0,085 та вказувало на відмінну стійкість покриттів ZrN/CrN до зносу. Встановлено два основних механізми локалізованої деформації під час випробування на твердість: негомогенний і змішаний. Негомогенний механізм деформації, що мав кооперативну природу зсуву стовпчастих кристалітів внаслідок сильної енергії зв'язку між зернами характеризувався зсувом окремих кристалітів і зерен, а змішаний характеризувався комплексним зсувом стовпчиккових кристалітів та окремих зерен.

В роботі [29] досліджено вплив постійного високовольтного потенціалу в імпульсній формі з амплітудою -800 В на структуру і фізико-механічні характеристики багат шарових ZrN/CrN покриттів при вакуумно-дуговому осадженні. Рентгенодифракційні спектри показують, що при зменшенні тиску під час осадження від 0,5 Па до 0,2 Па, в шарах ZrN та CrN відбувається формування переважної орієнтації кристалітів з віссю [100], що

перпендикулярна площині зростання (рис. 1.8).

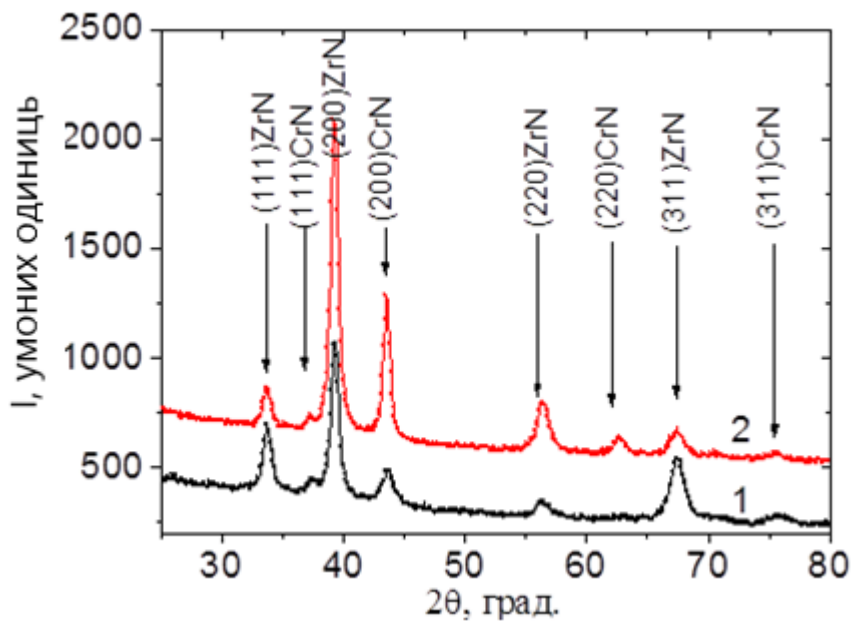


Рис. 1.8. Ділянки дифракційних спектрів покриттів ZrN/CrN, отриманих при імпульсному високовольтному потенціалі $U_i = -800$ В і тиску азоту 1) $P_N = 0,5$ Па, 2) $P_N = 0,2$ Па [29]

Отримані результати роботи свідчать, що ефект підвищення механічних властивостей при зменшенні до нанометрового розміру товщини шарів в багат шаровій композиції може бути реалізований у разі слабого перемішування у міжфазній межі шарів, що сильно різняться по масі металів, що входять до складу шарів. Так в разі тонких шарів нанорозмірної величини, осаджених в потоці високоенергетичних іонів при імпульсному потенціалі зсуву, перемішування на міжфазній межі шарів відсутнє, що призводить до підвищення твердості зі зменшенням товщини шарів (рис. 1.9, залежність 1). У той же час осадження шарів при постійному потенціалі зсуву $U_{п} = -150$ В, призводить до зниження твердості покриття навіть при зменшенні товщини шарів (рис. 1.16, залежність 2), та характеризується перемішуванням міжфазних меж в результаті іонно-плазмових процесів.

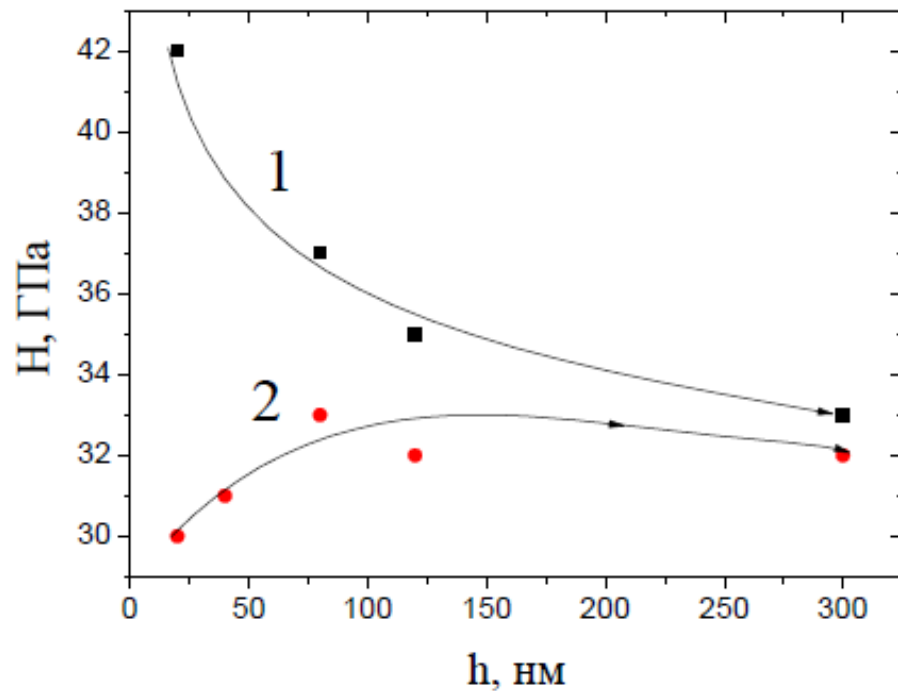


Рис. 1.9. Залежність твердості від товщини шарів для багатошарових покриттів ZrN/CrN, осаджених при $P_N = 0,63$ Па та 1) $U_i = -1200$ В, 2) $U_{II} = -150$ В

В огляді авторами [30] приведені узагальнюючі результати досліджень структури та властивостей наномасштабних багатошарових покриттів на основі металів Zr та Cr, одержаних методами фізичного осадження з газової фази. Проведено порівняльний аналіз мікроструктури та властивостей композиційних покриттів ZrN/CrN, залежно від умов осадження (постійного негативного потенціалу підкладки, імпульсного високовольтного потенціалу зсуву, парціального тиску, швидкості потоку робочого газу та періоду модуляції. Виявлено загальні закономірності, що полягають в утворенні стовпчастої структури та текстури росту. Показано, що для досліджуваних покриттів формується переважна орієнтація з віссю (111). Визначено умови одержання покриттів ZrN/CrN з поліпшеними фізико-механічними і трибологічними властивостями

У роботах [31 – 33] наведено результати дослідження впливу фізико-технологічних параметрів, зокрема потенціалу зсуву та парціального тиску

азоту на хімічний склад, структурно-фазовий стан, механічні та триботехнічні властивості багатошарових покриттів системи $\text{Mo}_2\text{N/CrN}$.

Для структурних досліджень впливу основних технологічних параметрів на процес осадження (величина негативного потенціалу зсуву, тиск реакційного газу) були одержані дві серії покриттів (параметри осадження наведені в табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Фізико-технологічні параметри осадження покриттів $\text{Mo}_2\text{N/CrN}$

Серії	P_N , Па	U_{zc} , В
а	0,09	-20; -70; -150
б	0,4	-20; -70; -150; -300

Із отриманих результатів встановлено, що найбільшій зміні зазнають покриття, отримані при найбільшому значенні негативного потенціалу зсуву $U_{zc} = -300$ В. Саме тому з даними покриттями проведено детальне дослідження щодо впливу товщини шарів композиту на його структуру та властивості. На рис. 1.10 показані дифракційні спектри від покриттів, що мають найменшу товщину шару близько 5 нм. З'ясовано, що в обох шарах відбувається формування нижчих по азоту фаз: у шарі MoN це фаза $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ з кубічною кристалічною ґраткою (структурний тип NaCl , JCPDS 25-1366), а в шарах системи CrN – це фаза $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ з гексагональною кристалічною ґраткою (картка JCPDS 35-0803).

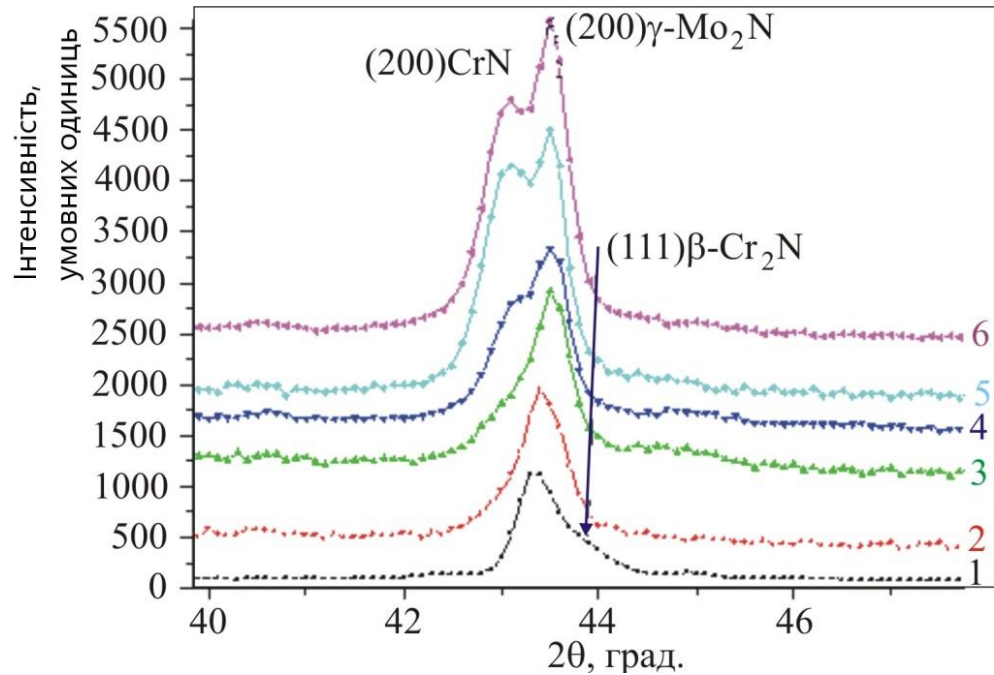


Рис. 1.10. Ділянки дифракційних спектрів $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ покриттів, отриманих при: $P_N = 0,4$ Па і $U_{зс} = -300$ В (5) при товщині шарів: 1 – 7 нм (безперервний режим), 2 – товщина шарів $h \approx 12$ нм, 3 – $h \approx 25$ нм, 4 – $h \approx 50$ нм, 5 – $h \approx 100$ нм, 6 – $h \approx 200$ нм

Графік зміни твердості H від потенціалу зсуву $U_{зс}$ для багатошарових $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ покриттів приведено на рис.1.11. Результати досліджень свідчать, що найбільше значення твердості було досягнуто при найменшому за модулем потенціалі зсуву і високому тиску реакційного газу, що забезпечує стехіометричний склад за азотом. Зниження значень твердості при меншому тиску можна пов'язати з утворенням вакансій у підгратці азоту через його менший вміст у покритті в порівнянні зі стехіометричним складом.

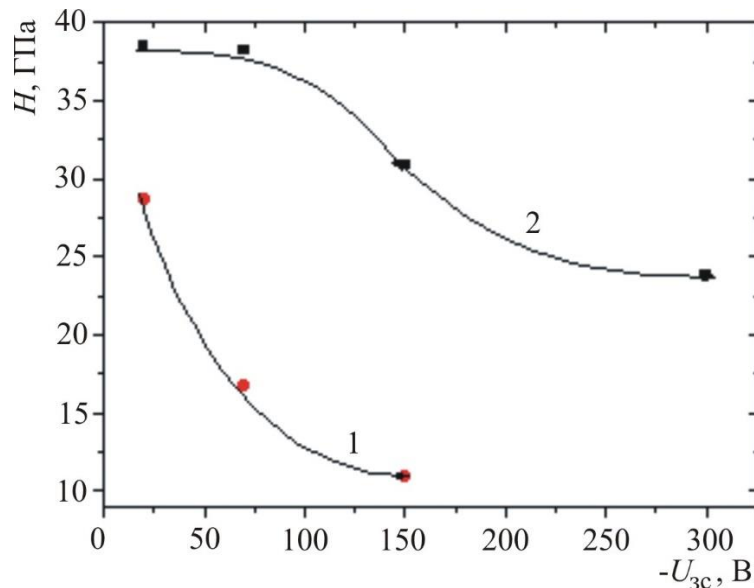


Рис.1.11. Зміна твердості H від потенціалу зсуву U_{zc} для багат шарових Mo_2N/CrN покриттів.

Причиною зниження твердості зі зростанням потенціалу зсуву є прискорене перемішування поблизу межі поділу, яке в порівняно тонких (близько 10 нм) шарах призводить до високої частки перемішаної області з твердорозчинним станом і зменшеною внаслідок цього твердістю.

Значення коефіцієнта тертя μ , ступеня зносу v і параметра шорсткості R_a для покриттів Mo_2N/CrN , отриманих при різних робочих тисках азотної атмосфери, за результатами трибологічних випробувань, наведені в табл. 1.2.

Результати дослідження фрикційних характеристик при сухому терті покриттів з контртілом з Al_2O_3 показують значне розходження у величині зносу для покриттів, сформованих при різних тисках азоту.

Таблиця 1.2

**Трибологічні характеристики покриттів Mo₂N/CrN,
отриманих при U_{зс} = -70 В і різних тисках реакційного газу [31]**

Тиск при отриманні	Коефіцієнт тертя, μ		Інтенсивність зносу, v , мм ³ ×Н ⁻¹ ×м ⁻¹		R _a , мкм
	Початковий	При випробуваннях	Контртіло(Al ₂ O ₃)	Покриття	
0,09 Па	0,381	0,586	0,25×10 ⁻⁷	13,45×10 ⁻⁷ ₇	0,47
0,4 Па	0,535	0,579	0,86×10 ⁻⁷	6,36×10 ⁻⁷	0,28

З результатів приведених в табл. 1.2 випливає, що при низькому тиску, коли в шарах MoN і CrN відбувається формування різних за типом кристалічних ґраток фаз, покриття має підвищену крихкість і швидше підлягає зносу на відміну від контртіла. Зі збільшенням тиску і появою сполучення кубічних ґраток в шарах (при високому тиску P_N = 0,4 Па.) зносостійкість покриття підвищується.

Дослідження адгезійних та міцнісних характеристик методом скретч-тестування свідчить, що при зменшенні тиску P_N змінюється характер руйнування покриття від пластичного стирання до крихкого руйнування. Зміна потенціалу зсуву в інтервалі U_{зс} = -20 – 300 В тип руйнування принципово не змінюється. Найбільше критичне навантаження руйнування властиве покриттям, одержаним при P_N = 0,4 Па та U_{зс} = -70 – -150 В, і становить 145 – 159 Н.

В роботі [34] проведені дослідження впливу другого шару MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) у багатошарових наноккомпозитах на основі WN на мікроструктуру, фазовий склад, механічні та трибологічні властивості. Багатошарові шари WN/MoN ще не досліджувалися. Метод вакуумно-дугового осадження було використано для виготовлення досліджуваних систем покриттів вперше. Крім того, були проведені розрахунки на основі перших принципів, щоб отримати

більше розуміння властивостей нанесених багат шарових шарів. Спостерігалось два типи мікроструктури покриття з різними типами ґраток: (i) гранецентрована кубічна (ГЦК) на ГЦК-W₂N (WN/CrN і WN/ZrN) та (ii) комбінація гексагональної та ГЦК на ГЦК-W₂N (WN/MoN та WN/NbN).

Серед чотирьох багат шарових шарів на основі WN та WN/NbN продемонстрував найкращі механічні властивості: високу твердість у поєднанні з найнижчим модулем Юнга (рис. 1.19, а). Модуль Юнга є важливою властивістю матеріалу, що характеризує його жорсткість. У той час як підвищена твердість є бажаною для високоефективних покриттів, що використовуються для трибологічних застосувань, модуль Юнга має бути достатньо низьким, щоб покращити стійкість до деформації [44]. Ці умови були дотримані у випадку багат шаровості WN/NbN, що проявилось у високих значеннях відношень H/E (0,093) та H³/E² (0,3) (рис. 1.12 б)

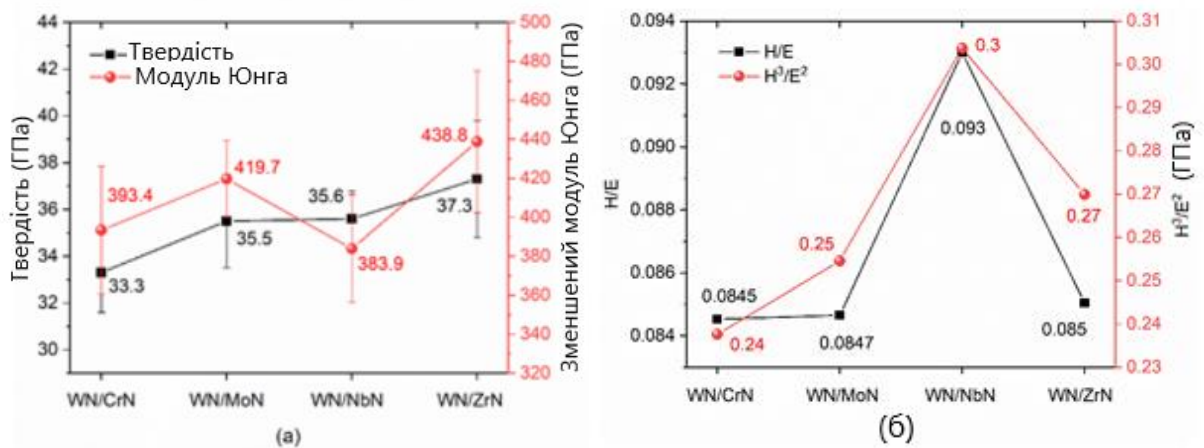


Рис. 1.12. Твердість і модуль Юнга (а), співвідношення H/E і H³/E² (б) систем багат шарових покриттів на основі WN[34]

Також серед чотирьох досліджуваних систем WN/NbN має кращі властивості: найменшу питому швидкість зношування ($1,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) та високі показники твердості (36 ГПа) і пластичності H/E (0,93). Низька шорсткість поверхні, висока пружна деформація до руйнування, трибоплівки Nb₂O₅ і WO₃, що утворюються під час ковзання, пластична поведінка NbN і нанокompatитна структура сприяли високим трибологічним характеристикам.

Результати засвідчили придатність WN/NbN як захисного покриття, що працює в складних умовах.

На основі проведеного аналізу результатів досліджень можна зробити висновок, що при осадженні багат шарової структури відбувається збільшення частки міжфазних меж щодо загального обсягу меж розділу, що перешкоджають поширенню дислокацій і тріщин. Означимо такі властивості зазначених багат шарових покриттів: вищі твердість і в'язкість; покриття можуть мати твердість таку ж або таку що перевищує твердість кожного з шарів; вища зносостійкість; властивості багат шарових покриттів можуть бути спроектовані для конкретного застосування. Однак зменшення товщини отриманих шарів обмежується граничними значеннями, при досягненні яких з'являється розмитість міжфазних меж. Також термостійкість цих покриттів збігається на рівні термостійкості нитридних покриттів з яких створено багат шарову архітектуру.

1.3. Трикомпонентні багат шарові покриття (MeMeN/MeN та MeMeN/MeMeN)

Покращення властивостей покриттів на основі мононітридів перехідних металів досягається шляхом додаванням третього елемента (наприклад Al, Si, В, інших). Вже при концентрації додаткового елемента 4 – 10 % суттєво змінюються фізико-механічні характеристики покриттів (твердість, термічна стабільність, електрична провідність, механічна напруга), які залежать від структурно-фазового стану [35, 36]. За однією з моделей нанокристали нітриду одного перехідного металу (розміром 4 – 10 нм) обволікаються аморфною оболонкою нітриду іншого металу [37 – 39].

У таких покриттів реалізується принцип термічної стабільності наностанів шляхом термодинамічно контрольованої сегрегації вторинних фаз, що є нерозчинними в об'ємі кристалічних зерен [40 – 42].

Прикладом такого нанокompозитного покриття є склад Ti-X-N, де елемент X – алюміній, кремній або бор. Висока твердість таких покриттів обумовлена тим, що при розмірах кристалітів $d = 5 \div 8$ нм сильно ускладнені генерація та розповсюдження дислокацій, пригнічено поширення тріщин та ковзання меж зерен, а межа гнучкості сягає величини, що є близькою до теоретичного опору зсуву [37, 40, 41].

Висока термічна стабільність структури, збереження функціональних характеристик навіть при високих температурах, високотемпературна стійкість до окислення є однією з найпривабливіших властивостей нанокompозитних покриттів (рис. 1.13). Ці властивості сильно залежать від фазового складу і термічної стабільності окремих фаз, з яких складається конденсатна плівка.

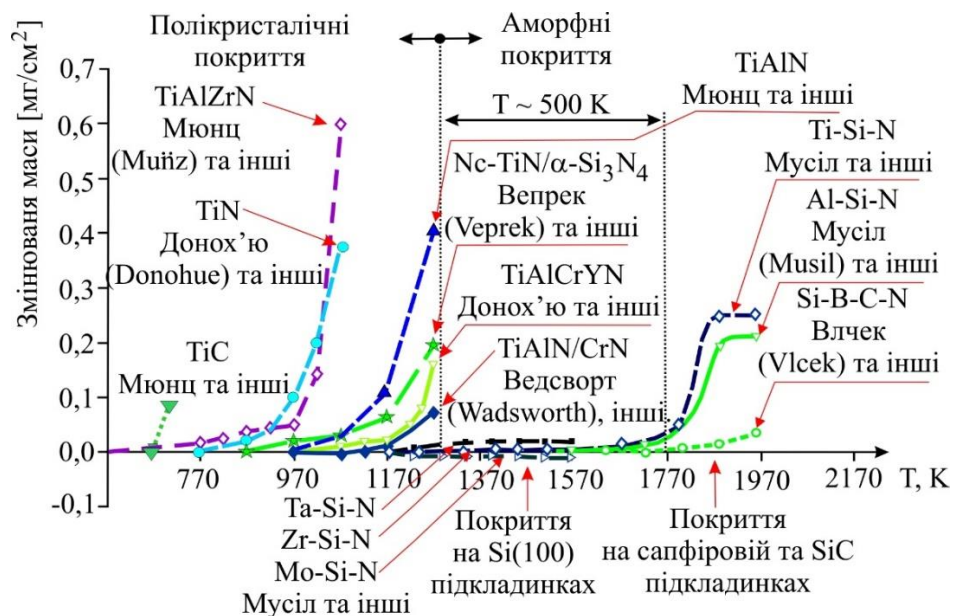


Рис. 1.13. Стійкість до окислення твердих плазмових покриттів [43, 44]

Температура, що відповідає різкому збільшенню Δm , визначається як максимальна температура T_{\max} , при якій ще не відбувається значне окислення плівки. Зрозуміло, що вищій T_{\max} відповідає вища стійкість проти окислення.

Концепція створення таких покриттів, заснована на термодинамічному розділенні фаз, що призводить до утворення стабільної наноструктури. Цього можна досягти при формуванні покриттів за досить високих концентрацій та

активності азоту. Температура підкладки є досить високою, становить 750 – 1050 К. Азот призначений створювати високі термодинамічні рушійні сили, а висока температура підкладки забезпечує контрольовану дифузією сегрегацію фаз так, щоб процес сегрегації в ході формування покриттів відбувався досить швидко. Висока твердість може бути досягнута, наприклад, коли моношар ковалентного нітриду, такого як Si_3N_4 або BN , вкриває поверхню полярного твердого нанокристаліту з нітриду перехідного металу [45, 46].

Для обґрунтування механізму формування нанокompозитних покриттів, легуваних такими елементами як кремній, бор тощо. В роботі [45] була запропонована концепція, в якій нанокристалічні структури відносно вільні від дислокацій, та будь-який можливий дислокаційний рух буде ускладнений на межах зерна аморфною матрицею. Це призводить до підвищення міцності матеріалу. Створення захисних покриттів на основі нітридів перехідних металів з кремнієм, бором тощо в межах вищезгаданої концепції, є найбільш розвиненим напрямом фізичного матеріалознавства для створення захисних покриттів з високими фізико-механічними та термічними властивостями.

Однак, сьогоденні реалії такі, що існує запит на покриття, які можуть витримувати високі температури, мають низький коефіцієнт тертя, стійкість до зношування і високих навантажень на поверхню, тому актуальність до створення нових покриттів значно зросла. Подальший прогрес пов'язаний із застосуванням цих покриттів у складі багатошарових систем що покращують поверхневі характеристики матеріалів, зокрема твердість, зносостійкість, термостійкість. Однак ефект підвищення міцності у багатошарових структурах пов'язаний, швидше за все, з бомбардуванням енергійними іонами в процесі осадження шарів при негативному потенціалі зсуву на підкладці, що призводить до ущільнення меж шарів та підвищення залишкової напруги. Це сприяє підвищенню жорсткості порівняно з вихідними матеріалами.

В роботах [47, 48] досліджувався вплив парціального тиску азоту і потенціалу зсуву на формування багатошарових нітридних покриттів з Mo і $\text{Ti}_{94}\text{Si}_6$ методом вакуумно-дугового осадження. Процес здійснювалося з двох

джерел при безперервному обертанні закріплених зразків зі швидкістю 8 об/хв., що дозволяло отримувати шар товщиною близько 7–8 нм із загальною товщиною покриття близько 9–10 мкм. Досліджувалися такі параметри осадження: потенціал зсуву, парціальний тиск реакційного газу азоту. Показано, що зі збільшенням P_N відбувається відносне зменшення вмісту кремнію в покриттях і збільшення молібденової складової. Високотемпературне відпалювання при 1023 К дозволяє підвищити твердість (до 40 ГПа) покриттів, отриманих при тиску $P_N = 0,08...0,09$ Па, що пояснюється утворенням в цьому випадку додаткової твердої силіцидної фази Ti_5Si_3 (рис.1.14).

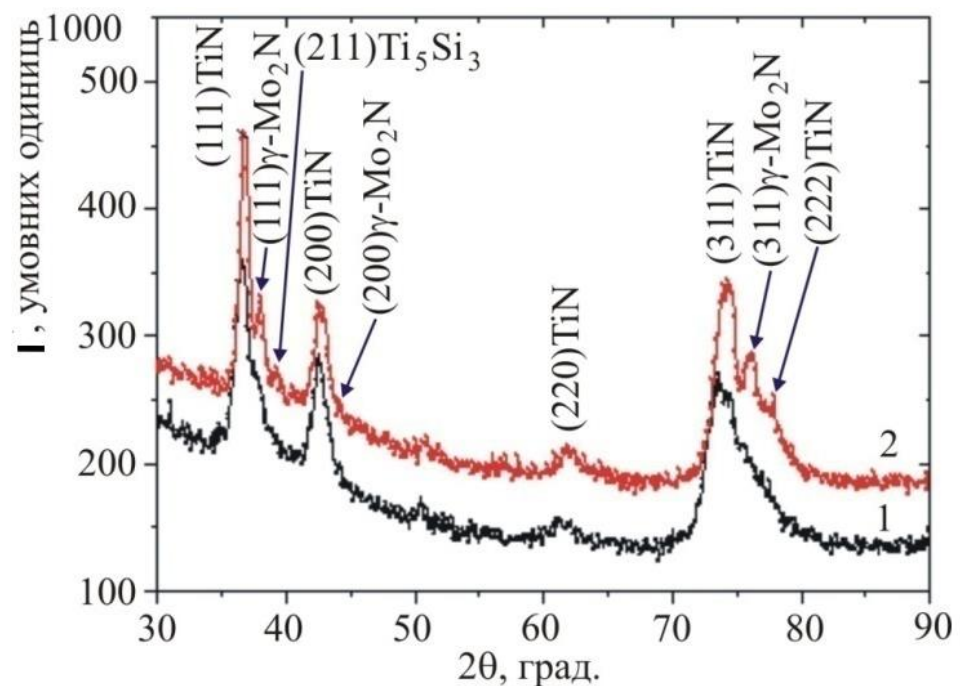


Рис.1.14. Ділянки дифракційного спектру покриттів, які були отримані при різних P_N : а) 0,09 Па, б) 0,16 Па;

1 – після осадження, 2 – після відпалювання при 1023 К

Наявність схильного до впорядкування структурного стану в шарах Ti-Si при високотемпературному відпалюванні призводить до утворення фази Ti_5Si_3 в покриттях з невисоким вмістом азоту (до 20 ат.%) і при цьому підвищується твердість до величини 45,2 ГПа (таблиця 1.3).

**Результати вимірювань твердості нітридних покриттів $Ti_{94}Si_6N/MoN$
до і після відпалювання (1023 К)**

Потенціал зсуву U_{zc} , В	Тиск азоту P_N , Па	Твердість до відпалювання, ГПа	Твердість після відпалювання, ГПа
-100	0,08...0,09	34,5	35,6
	0,13	37,3	45,2
	0,7	33,5	40,3
-200	0,08	33,1	32,0
	0,13	32,0	37,0
	0,7	33,1	36,7

Результати аналізу властивостей наноструктурних багат шарових покриттів на основі бінарних нітридів перехідних і тугоплавких металів, нанесених магнетронним розпиленням і вакуумно-дуговим випаровуванням (PVD) розглянуто в роботі[49]. Описано кілька факторів, які сильно впливають на їх характеристики, а саме напруга зсуву підкладки контролює швидкість осадження зростаючого багат шарового матеріалу, що значно впливає на мікроструктуру. Важливо наносити покриття з чітко визначеною багат шаровою структурою з високою щільністю, малим розміром зерна та оптимальною товщиною подвійного шару порядку десятків нанометрів. Це забезпечує великий об'єм граничних інтерфейсів і велику кількість інтерфейсів між шарами, що сприяє перешкоджанню рухливості дислокацій. Крім того, нагрівання підкладки під час процесу осадження також може призвести до збільшення твердості, коли аморфна фаза перетворюється на нанокристалічну. У розглянутому огляді показано, що бінарні багат шарові покриття на основі нітридів перехідних металів можуть демонструвати надтвердість (твердість >40 ГПа), високу пластичність, корозійну стійкість і низький рівень зношування. Тому поєднання цих властивостей дозволяє їм тривалий час працювати в екстремальних умовах. Багат шарові покриття можна додатково вдосконалити шляхом інтеграції нових нанокристалічних, нанокомпозитних

або аморфних матеріалів як складових шарів. Іншим способом підвищення продуктивності багат шарової архітектури є використання нітридів, що складаються з більш ніж одного металу, наприклад TiAlN/CrAlN, CrAlYN/CrN, TiHfN/CrN і так далі.

В роботі [50] для підвищення зносостійкості та корозійної стійкості нержавіючої сталі AISI 304 на цей сплав нанесено багат шарове нанокompозитний покриття Ti/TiN/TiSiN з використанням методу катодного-дугового випаровування. Результати показують, що нанесене покриття має багат шарову структуру, що включає шари Ti, TiN і TiSiN товщиною 0,71, 1,84 і 0,68 мкм відповідно. Покриття має мікроструктуру нанокompозитного типу, що складається з нанокристалів TiN розміром 5,6 нм, впроваджених в аморфну матрицю SiN_x. Архітектура покриття Ti/TiN/TiSiN, а також плазмова обробка поверхні підкладки у середовищі газового розряду (азотування) сприяють підвищенню міцності зчеплення покриттів.

Результати досліджень показали, що в умовах обробки загартованої сталі (52 – 54 HRC) PCBN із багат шаровим покриттям (TiAlSiY)N/CrN продемонстрували значно нижчий параметр швидкості зносу порівняно зі стандартним композитом [51]. Проведено оцінку морфології зношених ділянок інструментів. Істотних відмінностей форми та глибини кратера на поверхні грабельних інструментів з покриттям та без покриття не виявлено. Одночасно виявлено докази інтенсивної пластичної деформації, що виникає на зазорі торця інструменту із захисним покриттям, спричиненого особливостями рельєфу ділянки зносу. Зона потоку, сформована в цій зоні, може значно зменшити абразивний ефект на поверхні інструменту і, таким чином, збільшити загальний термін експлуатації інструменту.

В роботі [52] досліджувалися багат шарові покриття системи (Al₅₀Ti₅₀)N/ZrN з різним періодом модуляції (λ) та напругою зсуву, які були сформовані шляхом вакуумного осадження дугою (VA-PVD). Склад, еволюцію мікроструктури та механічні властивості вивчали під час переходу від основного моношарового (Al₅₀Ti₅₀)N покриття до архітектури наноламінату з

поступовим зменшенням періоду модуляції. Результати показали, що бінарний шар у наноламінатах $N/ZrN(Al_{50}Ti_{50})N/ZrN$, що складається з ГЦК- (Ti, Al) N фази з переважною орієнтацією кристаліту (111). Ізоструктурність ґрат ГЦК- (Ti,Al)N та B1-ZrN сприяла місцевому зростанню епітаксійного зерна в багатошаровому наноламінаті. Шари ZrN, як другий компонент двошару, мали високофактурну структуру з переважною віссю текстури (111). Максимальні значення нанотвердості 26,5 ГПа та модуля пружності 287,3 ГПа були отримані для зразка з найнижчим періодом модуляції близько 15 нм. За результатами хімічного аналізу за допомогою XPS було встановлено окислений стан усіх елементів металевого компонента поверхневого шару, таких як ZrO, TiON, ZrNO, а також наявність нітридних сполук TiN, TiNx, ZrN.

Вплив захисних PVD-покриттів різного хімічного складу на інтенсивність зношування різальних інструментів, оснащених полікристалічними надтвердими матеріалами (ПНТМ) на основі кубічного нітриду бору (КНБ) розглянуто в роботі [53]. Покриття з наношаровою структурою наносили на різальні пластини з надтвердих композитів групи ВН вакуумно-дуговим методом. Встановлено, що найбільш ефективними є покриття (TiAlSiY)N/CrN. Дослідження кінетики зношування інструментів показує, що в умовах тестових випробувань покриття істотно знижує інтенсивність зношування інструментів по задній поверхні – фаска зносу інструментів, оснащених модифікованими різальними пластинами, в середньому менше в 2,3 рази. Водночас істотних відмінностей в шорсткості поверхонь, оброблених інструментами з композитами без покриття та з покриттям, в умовах випробувань не виявлено. Результати досліджень також свідчать, що покриття не знижують інтенсивність зношування інструменту, оснащеного ПНТМ групи ВН, при обробці матеріалів, які містять у своїй структурі значну кількість карбідної фази.

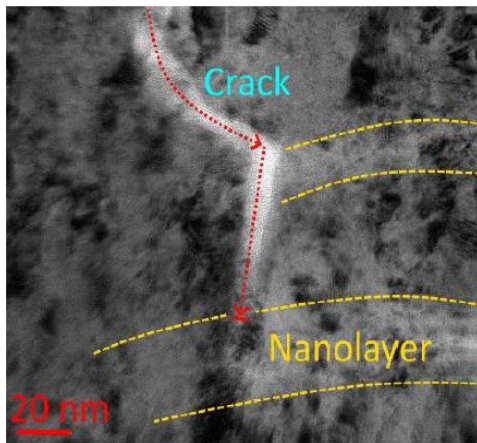
Результати досліджень багатокомпонентних наноструктурованих покриттів типу (TiAlSiY)N/CrN представлено в роботі [54]. Вивчено вплив різних варіантів попередньої обробки поверхні підкладки на міцність зчеплення та твердість покриттів. Попередня обробка зразків проводилась у плазмі

двоступеневого газового розряду за різними технологічними схемами. За винятком іонно-плазмового очищення, деякі зразки попередньо обробляли підшаром хрому протягом 5 хвилин. Показано, що всі режими осадження характеризуються утворенням фаз з кубічною (ГЦК) кристалічною решіткою в обох фазових шарах багатошарових покриттів. У шарах, що утворюються при розпиленні сплаву $TiAlSiY$, багатоелементного неупорядкованого твердого розчину $(TiAlSiY)N$ з кристалічною ґраткою типу NaCl і параметром решітки 0,4241 нм, а також мононітриду хрому CrN з параметром решітки 0,4161 нм, визначається підвищення адгезії. Встановлено, що попереднє формування хромового підшару на підкладці призводить до значних змін міцності зчеплення багатокомпонентних покриттів порівняно з покриттями без підшару.

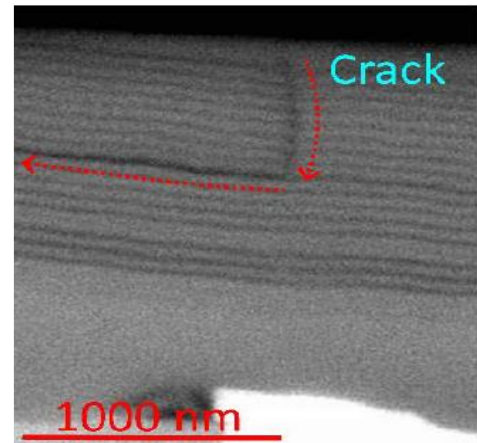
Для підвищення адгезії та зменшення коефіцієнта тертя (COF), двох ключових факторів, а також для визначення ефективності покриттів MeN ($Me=Ti, Cr, Zr, Mo, Nb_xAl_{1-x}$) які було включено в покриття TiSiN в роботі [55], було сформовано нано-аморфні композитні багатошарові покриття. Покриття формувалися методом катодно-дугового іонного осадження з використанням мішеней зі сплавів із фіксованими параметрами. Отримані покриття MoN/TiSiN і CrN/TiSiN мають найбільш грубу поверхню, що є результатом частинок і пор. COF та адгезію оцінювали за допомогою методу кулька на диску та скрайбування відповідно. Багатошарові покриття TiSiN показали відмінну адгезію (з критичним навантаженням вище 70 Н) і відносно нижчий COF (від 0,3 до 0,58). CrN/TiSiN показав найвищу твердість 32,5 ГПа та найбільше критичне навантаження 114,3 Н, тоді як MoN/TiSiN виявив найнижчий COF 0,32.

У роботі [56] розглядаються проблеми розтріскування структури багатошарових покриттів в умовах стохастичного процесу навантаження. Запропоновано математичну модель для прогнозування швидкості розповсюдження тріщини в покритті з урахуванням впливу міжшарових меж. Імовірність зміни напрямку росту тріщини порівнюється з експериментальними даними, отриманими в результаті досліджень характеру розтріскування Zr,Nb-

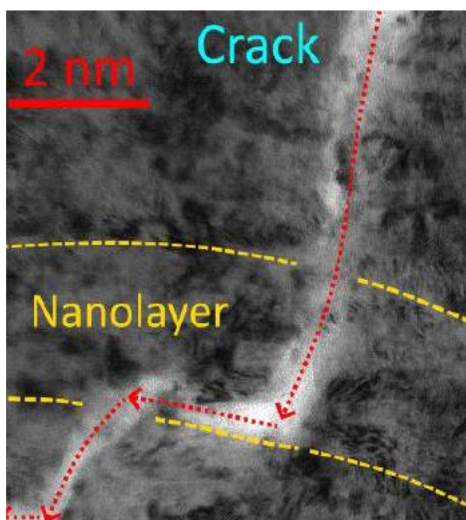
(Zr,Nb)N-(Zr,Nb,Al)N та Ti-TiN-(Ti,Cr,Al)N за умов реального стохастичного навантаження різальних інструментів під час точіння. Досліджено вплив кристалічної структури покриття на структуру розтріскування. Під дією навантажень (сил різання), що виникають у процесі різання, в структурі покриття утворюються мікротріщини. Встановлено, що багат шарова, зокрема нанощарова структура покриття суттєво впливає на розвиток тріщин. В межах одного нанощару тріщина зазвичай поширюється без зміни свого напрямку (у більшості випадків перпендикулярно до меж нанощару), то при проходженні межі розділу між двома нанощарами тріщина може або повністю зупинитися (рис. 1.15 а), або перетворитися на розшарування між нанощарами (рис. 1.15 б - д).



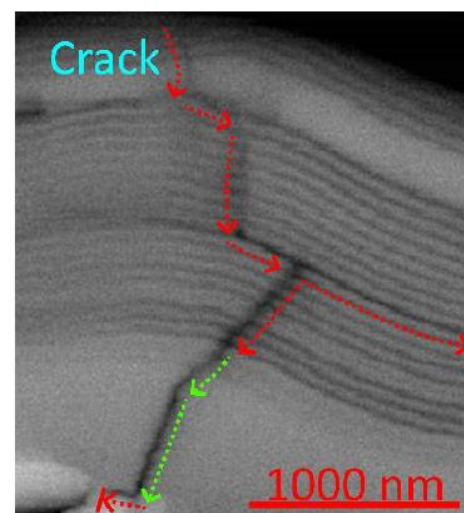
а



б



в



г

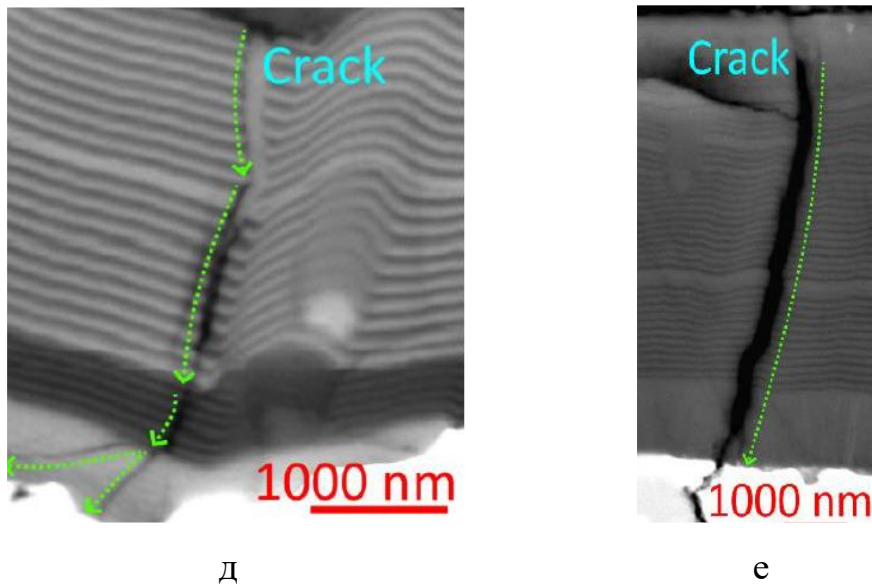


Рис 1.15. Приклади розвитку тріщин у багатошаровому покритті Ti-TiN-
(Ti,Cr,Al)N (б,в–е) та Zr,Nb-(Zr,Nb)N-(Zr,Nb,Al)N (а ,с): (а) — уповільнення
розвитку тріщини в структурі наночару (трансмійний електронний мікроскоп
(ТЕМ)), (б) — перетворення тріщини в розшарування (растровий електронний
мікроскоп (SEM)), (в) — уповільнення. розвитку тріщини внаслідок
перетворення в розшарування між наночарами (ТЕМ), г) – комплексний
розвиток тріщини з частковим переходом у розшарування (РЕМ), (д) –
проникнення тріщини крізь структуру покриття з незначним відхиленням на
межі розділу наночарів (SEM), (е) – проникнення тріщини через покриття в
цілому, без помітного впливу структури наночару (SEM). Стрілки вказують
напрямок розвитку тріщини [56].

Таке перетворення може призупинити поширення тріщини (рис. 1.15 б)
або утворити сходинку (рис. 1.15 в, д). При цьому відшарування може повторно
трансформуватися в поперечну тріщину (рис. 1.15 в) або утворити поперечне
розгалуження тріщини від розшарування (рис. 1.15 г). За інших умов поперечна
тріщина може прорізати структуру наночару без утворення розшарувань і
дещо змінюючи свій напрям на межі наночару (рис. 1.15 д), або з утворенням
прямої поперечної тріщини, яка прорізає покриття в цілому (рис. 1.15 е).

Одношарові TiSiN і багатшарові TiSiN/CrN покриття синтезовано методом катодно-дугового випаровування [57]. Використовували мішені з Ti/Si (80/20 ат. %) і з хрому. Багатшарові покриття TiSiN/CrN, нанесені при різних співвідношеннях катодного струму $I_{[TiSi]}/I_{[Cr]}$ 1,8, 1,0 і 0,55, мали різні багатшарові властивості. періоди (Λ) 8,3 нм, 6,2 нм і 4,2 нм. Як одношаровий TiSiN, так і багатшаровий TiSiN/CrN виявили типову стовпчасту структуру B1-NaCl, жодних піків кристалічного Si₃N₄ не було виявлено. Аргон і реактивний газ (азот) були введені через провідний канал навколо мішені, щоб посилити реакцію плазми та зменшити кількість крапель на нанесених покриттях. Плівки були нанесені при тиску 4 Па та напрузі зсуву підкладки -80 В. Для багатшарової плівки TiSiN/CrN нанесено проміжний шар CrN приблизно 300 нм для підвищення міцності адгезії. між підкладкою та плівкою TiSiN. Температура під час осадження була на рівні приблизно 380 °C ~ 420 °C. Швидкість обертання тримача підкладки була зафіксована на 2 об/хв для всіх зразків. Товщина плівки підтримувалася приблизно на рівні 1,5 мкм.

Показано, що залишкова напруга одношарового TiSiN становила -7,25 ГПа. Багатшарове покриття TiSiN/CrN-8.3 має найвищу твердість 37±2 ГПа, модуль пружності 396±20 ГПа та найнижче залишкове напруження -1,60 ГПа серед нанесених покриттів. За допомогою такої конструкції багатшарового покриття з TiSiN/CrN можливо значно знизити залишкову напругу.

Дослідженню трьох різних покриттів, а саме TiAlN, TiAlN (зовнішнє)/NbN (внутрішнє) і NbN (зовнішнє)/TiAlN (внутрішнє), які були нанесені на цементовані карбіди за допомогою електродугового іонного методу (рис 1.16) присвячена робота [58]. Порівняльне дослідження, проведене в цьому дослідженні, з'ясовує вплив шару NbN і систем покриттів на ріст, механічні властивості та трибологічні характеристики покриттів.



Рис.1.16. Схема формування покриттів: а – TiAlN, б – NbN +TiAlN, в – TiAlN+NbN

При випробуванні на тертя за температури 700 °С, трибологічні характеристики моношарового покриття TiAlN були найнижчими через розрив щільної трибооксидної плівки TiO₂. Шар NbN який брав участь у формуванні плівки NbO_x при підвищених температурах, що відповідало за високі трибологічні характеристики двох двошарових покриттів. Коли шар NbN знаходився на самому зовнішньому шарі та перебував у прямому контакті з атмосферою за підвищеної температури, покриття NbN/TiAlN створювало трибооксидну плівку з високою цілісністю, а її коефіцієнт тертя зменшився на 27 % від коефіцієнта при кімнатній температурі. Таким чином, покриття NbN/TiAlN показало найвищу зносостійкість при 700 °С.

У роботі [59] багатошарову плівку TiSiN/AlTiN було нанесено на суцільні торцеві фрези з твердого сплаву за допомогою катодно-дугового випаровування. Багатошаровий шар складався з буферного шару CrN, адгезійного шару Al_{0,67}Ti_{0,33}N, альтернативного шару Ti_{0,9}Si_{0,1}N/Al_{0,67}Ti_{0,33}N і зовнішнього шару Ti_{0,9}Si_{0,1}N. Було проведено дослідження мікроструктури, механічних властивостей, швидкості високотемпературного зношування та продуктивності фрезерування багатошарової плівки TiSiN/AlTiN. Результати вказують на те, що осаджена плівка TiSiN/AlTiN демонструє фазу суміші ГЦК-TiN і ГЦК-(Ti, Al)N.

Твердість і модуль пружності плівки TiSiN/AlTiN становлять $41,7 \pm 1,6$ ГПа і 340 ± 17 ГПа відповідно. Швидкість зношування плівки TiSiN/AlTiN дещо змінюється, коли температура експерименту нижче 400 °С, а потім збільшується з підвищенням температури до 600 °С. Твердість до вдавнення TiSiN/AlTiN може підтримуватися вище 40 ГПа після відпалу до 800 °С. Однак твердість плівки знижується з понад 40 ГПа до $\sim 30,6$ ГПа, коли температура відпалу підвищується до 1000 °С. Під час сухого фрезерування плівка TiSiN/AlTiN зменшує адгезію між покритим інструментом і обробленим матеріалом SKD 11, що призводить до низької сили різання та температури різання.

Робота [60] присвячена дослідженню багатошарових покриттів AlTiN/ZrN і AlTiN/CrN/ZrN з додаванням шару CrN, які були виготовлені за допомогою системи катодно-дугового випаровування з використанням мішеней AlTi, мішеней Cr і Zr. Усі отримані покриття мають структуру B1-NaCl, а стовпчаста структура продовжується від нижнього CrN до верхнього багатошарового покриття, і зростання стовпчиків не переривається. Після додавання CrN покриття AlTiN/CrN/ZrN склалися з багатошарових ZrN, AlTiN і CrN. Із збільшенням катодного струму Cr отримували більш товсті шари CrN. Результати наноіндентування показали, що AlTiZrN має найвищу твердість $30,4$ ГПа та залишкову напругу $-3,1$ ГПа, головним чином через внесок ZrN в AlTiN. Багатошарові покриття $Al_{12}Ti_7Cr_{12}Zr_{22}N$ та $Al_{18}Ti_5Cr_{21}Zr_{17}N$ з різною товщиною шару CrN мали менші значення твердості. У порівнянні з низькою твердістю CrN (~ 18 ГПа), багатошарове покриття AlTiN/CrN/ZrN все ще мало досить високу твердість. Крім того, після додавання CrN багатошарові покриття $Al_{12}Ti_7Cr_{12}Zr_{22}N$ та $Al_{18}Ti_5Cr_{21}Zr_{17}N$ мали менші залишкові напруження ($-1,6$ – $-2,6$ ГПа). Низька залишкова напруга твердого покриття є корисною для трибологічних застосувань. Результати трибологічних випробувань кулі на диску показали, що покриття AlTiN/ZrN мало найвищу твердість, але воно мало найвищу швидкість зношування ($4,96 \times 10^{-6}$ мм³/Нм). Багатошарові покриття $Al_{12}Ti_7Cr_{12}Zr_{22}N$ з додаванням тонкого шару CrN і малим вмістом Cr мали

найкращі характеристики зношування з найменшою швидкістю зношування $4,21 \times 10^{-7}$ мм³/Нм. Результати показали, що спеціальне багат шарове тверде покриття AlTiN/CrN/ZrN має кращі показники зносу, ніж покриття AlTiN/ZrN, що пояснюється тим фактом, що багат шарова архітектура з додаванням CrN ефективно знімає внутрішню напругу, щоб протистояти зносу від стирання.

Висновки до розділу 1

1. Функціональні системи на основі комбінації (Ti,Si)N викликають особливий науковий інтерес та є якісною альтернативою TiN. Оскільки демонструють незвичайну комбінацію властивостей металу і кераміки, зокрема твердість, термостійкість. Подальше покращення властивостей багат шарових покриттів на основі монофазних нітридних системи CrN, ZrN, MoN, NbN які забезпечують підвищення тільки твердості, а термостійкість практично не змінюється може бути здійснено за рахунок створення архітектури, де один із шарів (Ti,Si)N (який окрім твердості забезпечує підвищення термостійкості), а другий шар монофазний нітрид CrN та NbN.
2. Розглянуто особливості іонно-плазмових методів отримання покриттів, серед яких найбільший інтерес представляє реактивне магнетронне розпорошення та вакуумно-дугове осадження. На відміну від магнетронного методу ступінь іонізації і енергія осаджуваних частинок при вакуумно-дуговому методі значно вище, що забезпечує високі значення адгезійної міцності покриття до підкладки. У зв'язку з цим для досліджень властивостей покриттів був обраний метод вакуумно-дугового осадження.
3. Шляхом проведення досліджень формування нових високоефективних багат шарових захисних покриттів є оптимальне поєднання елементного і фазового складу, структурних характеристик, визначення та оптимізація фізико-технологічних критеріїв стабільності іонно-плазмових покриттів, цілеспрямоване поліпшення їх термічних і триботехнічних властивостей. Це

дозволить створити захисні покриття конкретного функціонального призначення і реалізувати необхідні експлуатаційні показники виробів.

4. Проведений огляд показав, що багатошарові покриття на основі наночарів нітриду композиційного матеріалу і монофазного нітриду являють собою найкраще поєднання фізико-механічних і термічних властивостей захисного покриття, що суттєво розширює сферу застосування цих покриттів, а також підтверджує доцільність їхнього дослідження.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

2.1. Матеріали та обладнання для нанесення нітридних покриттів

Формування покриттів здійснювалося методом вакуумно-дугового розпорошення на спеціалізованому обладнанні "Булат-6" (рис. 2.1), що складається з вакуумної камери, панелі керування, високовольтного випрямляча та джерел живлення дугових випарників (в залежності від конфігурації в кількості 1 – 3) [61].

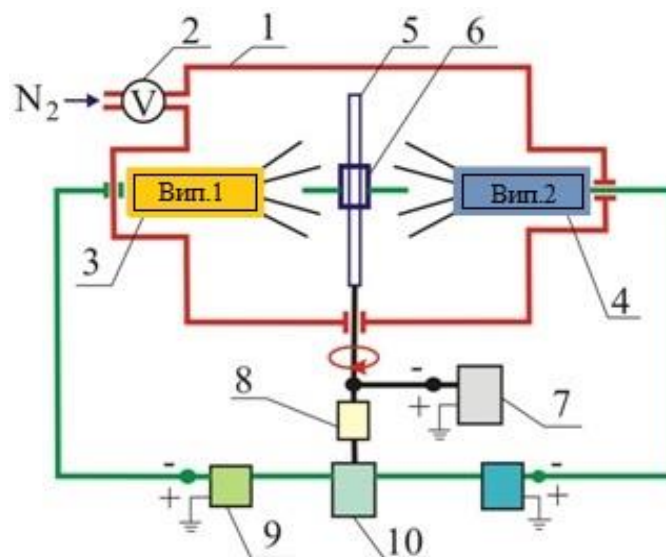


Рис.2.1. Схема установки для осадження багатoshарових наноструктурних покриттів: 1 – вакуумна камера; 2 – система автоматичного контролю тиску азоту; 3 – випарник 1; 4 – випарник 2; 5 – тримач зразків; 6 – зразки; 7 – джерело постійної напруги; 8 – генератор імпульсів; 9 – джерело живлення дугового розряду; 10 – програмуючий пристрій

Вакуумна камера (1) являє собою циліндричну ємність з внутрішнім діаметром 500 мм і довжиною 500 мм. Вісь камери проходить горизонтально. З двох протилежних боків камери розміщено кришки з фланцями в центрі, на

яких закріплено вакуумно-дугові випарники(3, 4). У нижній частині камери розташовано патрубок з фланцем, де закріплено поворотний пристрій (5), на якому розміщувалися зразки виробів. Його механізм забезпечує швидкість обертання 8 об/хв. Камера оснащена агрегатом для відкачування з паромасляним і механічним вакуумними насосами. В установці є джерело постійної напруги (7). Величина негативного постійної напруги, що подається на підкладку, може регулюватися в межах 20...1300 В. Поворотна система підкладки і джерела живлення дуги у випарниках(9)пов'язані з пристроєм для автоматичного керування нанесенням багаточарових нанокompatитних покриттів (10).

Після отримання високого вакууму і обробки підкладок прискореними іонами випаровуваних металів в камеру напускають реакційний газ і вмикають пристрій. При цьому включаються одночасно обидва випарника, які працюють протягом заданого часу, що визначає товщину наночару, і відключається система обертання підкладки. На поверхнях підкладок осідають з одного боку, наприклад, нітрид одного матеріалу, а з іншого нітриди другого матеріалу. Потім випарники одночасно вимикаються, вмикається двигун системи обертання, який повертає пластину з підкладками на 180°. Потім знову одночасно вмикаються обидва випарника з затримкою часу T_3 , величина якого визначається часом розвороту поворотного пристрою, і на всіх підкладках осідають наночару з різним фазовим складом. Потім знову вимикаються обидва випарника і процес повторюється стільки раз, скільки необхідно для отримання заданої товщини наночарового покриття. Час роботи випарника визначається таймером, який починає відлік з появою струму дугового розряду.

Покриття наносили на поверхню зразків 15×15×2 мм зі сталі 12Х18Н10Т, підготовлену стандартними методами шліфування та полірування [62].

2.1.1. Нанесення багат шарових вакуумно-дугових (TiSi)N/CrN

Технологічний процес осадження багат шарових покриттів включав такі операції. Вакуумну камеру відкачували до тиску 3×10^{-5} Па. Потім на поворотний пристрій з підкладкотримачем подавали негативний потенціал 1,3 кВ, вмикали випарник і проводили очищення поверхні першої з двох підкладок бомбардуванням іонами хрому протягом 3...5 хв. Після цього підкладкотримач обертали на 180° , і проводилася така ж очистка другої поверхні підкладки. Далі вмикали одночасно обидва випарника, подавали в камеру азот, і осаджали з одного боку. Відстань від випарника до підкладки – 250 мм. При швидкості обертання поворотного механізму 8 об/хв., протягом 1 години, формується покриття товщиною 9 мкм. Покриття наносили на зразки $15 \times 15 \times 2,0$ мм, виготовлених з нержавіючої сталі X18H10T. Це покриття складається з двофазних прошарків товщиною 7–8 нм. Для нанесення покриттів використовувалися такі матеріали: Ti-94 ат. % і Cr- чистотою близько 99,6 %. Фізико-технологічні параметри осадження приведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1

Технологічні параметри осадження покриттів (TiSi)N/CrN

№ серії	Матеріали	I_d, A	I_f, A	$U_{зс}, B$	P_N, Pa
1	(TiSi)N/CrN	100/90	0,5/0,5	-200	0,08
2		100/80	0,5/0,5	-100	0,08
3		100/80	0,5/0,5	-200	0,3
4		100/80	0,5/0,5	-200	0,6

2.1.2. Багат шарові покриття на основі шарів (TiSi)N/NbN

Для нанесення багат шарових покриттів використовували матеріал наступного складу: Ti – 94 ат. %; Si - 6 ат. %; Nb - чистотою 98,2 %.

Покриття наносили на зразки $15 \times 15 \times 2,0$ мм, виготовлених з нержавіючої сталі X18H10T. При нанесенні покриттів було застосовано два варіанта технологічного процесу.

1-варіант. Формування покриттів здійснюється за рахунок вмикання та вимикання випарників пов'язаних з системою обертання двигуна, який

повертає підкладотримач із зразками на 180° . Процес повторюється стільки раз, скільки необхідно для отримання заданої товщини наночарового покриття з затримкою часу T_3 , величина якого визначається часом розвороту поворотного пристрою.

2-варіант. Формування покриттів здійснюється з двох випарників. Зразки закріплювали на спеціальній платформі, яка постійно оберталася під час осадження. При швидкості обертання поворотного механізму 8 об/хв., протягом 1 години, формується покриття товщиною 9 мкм. Це покриття складається з двофазних прошарків товщиною 7 – 8 нм.

Осадження проводили при подачі на підкладку постійного негативного потенціалу 100 або 200 В.

Параметри осадження наведені в таблицях 2.2 та 2.3 (I_d – струм дуги першого і другого катодних джерел, I_f – струм фокусування, U_{sc} – потенціал на підкладці під час осадження, P – тиск азоту в камері).

Таблиця 2.2

**Технологічні параметри осадження покриттів (TiSi)NbN
(варіант 1)**

№ серії	Матеріали	I_d , А	I_f , А	U_{sc} , В	P_N , Па	шарів	τ , час
1	(TiSi)N/NbN	100/80	0,5/0,5	-200	0,13	180	1,5
2		100/80	0,5/0,5	-100	0,13		
3		100/80	0,5/0,5	-100	0,53		
4		100/80	0,5/0,5	-200	0,53		

Таблиця 2.3

**Технологічні параметри осадження покриттів (TiSi)NbN
(варіант 2)**

№ серії	Матеріали	I_d , А	I_f , А	U_{sc} , В	P_N , Па
1	(TiSi)N/NbN	100/80	0,5/0,5	-200	0,53
2		100/80	0,5/0,5	-100	0,53
3		100/80	0,5/0,5	-100	0,05
4		100/80	0,5/0,5	-200	0,05

2.2. Методи дослідження морфології, структури, фазового та елементного складу

Аналіз мікроструктури та морфології покриттів проводився за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з використанням растрових електронних мікроскопів Quanta 600 FEG та НаноСкан 450. Дослідження елементного складу зразків проводили методом аналізу спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання, що генеруються електронним пучком у растровому електронному мікроскопі. Спектри знімали за допомогою енергодисперсійного спектрометра рентгенівського випромінювання системи PEGASUS фірми EDAX, встановленого в мікроскопі. Роздільна здатність енергії цього методу становить 120 еВ, а, по концентрації до 0,1% для Ag і більш важких елементів, близько 0,5 % для С, N і О. Зйомка спектрів проводилася в тих самих умовах, за яких були проведені зйомки спектрів від еталонів, а саме:

- рівень сигналу становив близько 2500 – 3000 імпульсів за секунду,
- мертвий час детектора становив 20 – 30 %.

Розрахунок вмісту елементів у досліджуваному матеріалі проводився за допомогою програми, що додається до растрового електронного мікроскопа.

В основу кількісного елементного аналізу покладено прямопропорційну залежність інтенсивності характеристичного випромінювання від концентрації елемента у зразку. Масова частка елемента визначається з урахуванням наступних співвідношень [63]:

$$C_i \frac{I_i \times I_{(B)} \times C_{(i)} \times G_i}{I_B \times I_{(i)} \times G_{(i)}} \quad (2.1)$$

де C_i та $C_{(i)}$ – масові частки елемента i в аналізованому мікрообсязі зразка та еталона відповідно; I_i – виміряна інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання; I_B – виміряна інтенсивність безперервного випромінювання; Відношення G - факторів є поправкою, що враховує те, що в

зразку і в зразку може генеруватися однакова інтенсивність безперервного випромінювання на одиницю маси в одиничному обсязі.

Фазовий склад поверхні аналізувався за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 в випромінюванні (довжина хвилі $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в умовах фокусування по Бреггу-Брентано (рис. 2.2) [64].



Рис.2.2. Схема зйомки по Бреггу – Брентано: S_1 і S_2 - щілини, що обмежують первинний пучок; S_3 - вхідна щілина детектора (лічильника)

Дифрактограми знімалися в режимі безперервного сканування поверхні рентгенівським променем в діапазоні кутів 2θ від 20° до 100° (крок сканування поверхні становив $0,01^\circ$ при точності вимірювання дифракційних кутів $\pm 0,005^\circ$). Рентгенівська дифрактометрія дозволяє аналізувати полікристалічні та монокристалічні об'єкти як у вигляді об'ємних матеріалів, так і у вигляді тонких плівок. Вимірюваннями визначався період решітки покриттів, величина макро- та мікронапруги, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) [65, 66]. Ця методика дозволяє визначити розмір ОКР. Можна оцінити розмір кристаліту в полікристалі, або розмір зерна в порошок, якщо останні є монокристалами. Розмір їх можна визначити за формулою Селякова-Шеррера:

$$D = n \times \lambda / \beta \times \cos \theta, \quad (2.2)$$

де D – розмір ДКР в ангстремах, λ – довжина хвилі випромінювання, θ – кут розсіювання, β – фізичне розширення лінії на дифрактограмі в радіанах (у шкалі 2θ), n – коефіцієнт, що залежить від форми частки та близький до 1. Практично визначити розміри ОКР за цією формулою можна в межах від $\sim 1500 - 2000 \text{ \AA}$ до $15 - 20 \text{ \AA}$, причому в різних кристалографічних напрямках. Використовуючи лінії з різними індексами, можна оцінити форму кристалітів, порівнюючи розміри вздовж вибраного напрямку.

2.3. Дослідження мікротвердості багат шарових покриттів

Вимірювання мікротвердості покриттів було проведено на автоматизованому мікротвердомірі INNOVATEST Falcon 501 [67], ультрамікротвердомірі "Shiumadzu" [68] за методом мікро-Віккерса. Метод Віккерса ґрунтується на вдавлюванні під навантаженням P у випробовуваний метал індентора у вигляді чотиригранної алмазної піраміди. Величина навантаження P залежить від механічних властивостей і товщини випробовуваного матеріалу: чим тонший випробовуваний матеріал, тим менше навантаження; чим більша твердість матеріалу, тим більше навантаження. Тривалість витримки 10 секунд. Визначення величини твердості за Віккерсом (HV) відбувалося в автоматичному режимі за формулою:

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \left(\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \right) \quad (2.3)$$

де P — величина навантаження в кг; d — середнє арифметичне довжини обох діагоналей відбитка після зняття навантаження в мм;

Похибка результату вимірювань за паспортними показниками приладів не перевищувала 0,25 % при навантаженні до 0,98 Н та 0,5 % при більших навантаженнях.

2.4. Визначення адгезійної міцності багат шарових покриттів

Для визначення адгезійної/когезійної міцності покриттів, стійкості до дряпання та визначення механізму руйнування використовуються скретч-тестери Revetest (CSM Instruments), схема якого показана на рис. 2.3 [69].

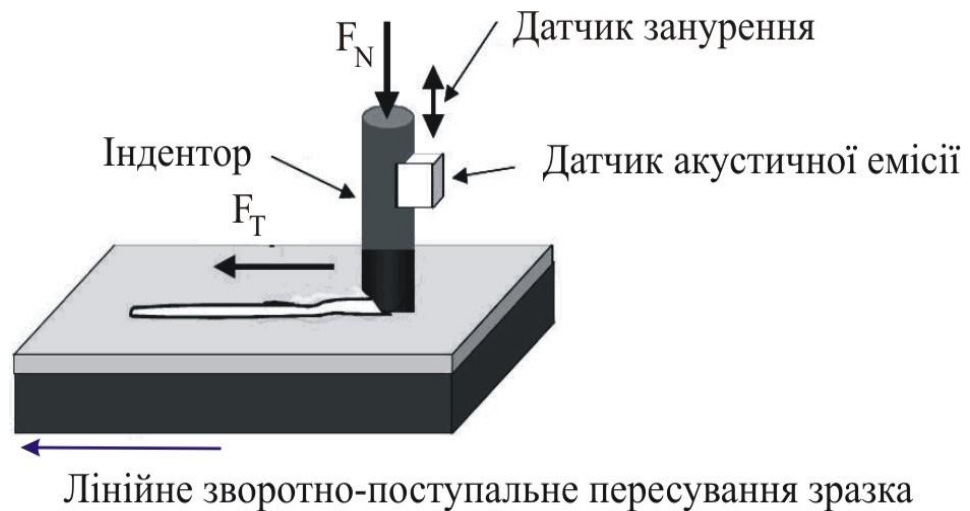


Рис. 2.3 – Схема випробування на приладі Revetest

На поверхню алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» з радіусом заокруглення 200 мкм наносилися подряпини при навантаженні, що безперервно наростає, і здійснювалася реєстрація фізичних параметрів: акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора.

Для отримання достовірних результатів наносилися по дві подряпини на кожний зразок. Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксувався після випробувань візуально за допомогою оптичного мікроскопа, обладнаного цифровою камерою, а також зміни акустичної емісії, коефіцієнта тертя і глибини проникнення індентора. Фіксувалися такі основні критичні навантаження щодо зміни кривих залежності коефіцієнта тертя та акустичної емісії від навантаження скрайбування: L_{C1} – позначає момент появи першої шевронної тріщини на дні подряпини; L_{C2} – момент появи шевронних тріщин на дні подряпини; L_{C3} – руйнування має когезійно-адгезійний характер;

L_{C4} – локальне відшаровування ділянок покриття; L_{C5} – пластичне стирання покриття до підкладки, втрата адгезійної міцності [70, 71].

2.5. Дослідження зносостійкості системи «багатошарове нітридне покриття – металева підкладка»

Дослідження трибологічних характеристик покриттів проводилися за стандартною схемою випробування «кулька-диск» на автоматизованому високотемпературному трибометрі High-Temperature Tribometer CSM Instruments (рис. 2.4) із застосуванням фактографічного аналізу борозенки зношення покриттів і плями зношування на контртілі.

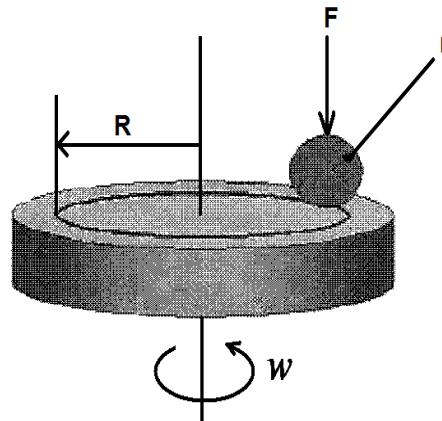


Рис. 2.4. Схема триботехнічних випробувань: R - радіус кривизни зносу; r – радіус кульки

У якості контртіла використовувалася кулька діаметром 6,0 мм, виготовлена із спеченого сертифікованого матеріалу – Al_2O_3 . Навантаження складало 6,0 Н, швидкість ковзання 10 см/с. Випробування відповідають міжнародним стандартам ASTM G99-959, DIN50324 та ISO 20808.

В результаті проведених випробувань оцінювалася інтенсивність зношування зразка і статистичного партнера (кульки) за формулою:

$$W = \frac{V}{P \times l}, \quad (2.4)$$

де W – інтенсивність зношування, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$; V – об'єм видаленого матеріалу, мм^3 ; P – навантаження, Н; l – шлях тертя, м.

Визначивши діаметр зношування кульки за допомогою оптичного інвертованого мікроскопа Olympus GX 71, обсяг вилученого матеріалу на кульці розраховувався за такою формулою:

$$V = \pi \times h^2 \times \left(r - \frac{h}{3} \right), \quad (2.5)$$

де $h = r - \left(r^2 - \left[\frac{d}{2} \right]^2 \right)^{1/2}$, d – діаметр зношування, мм; r – радіус кульки, мм; h –

висота сегменту, мм.

2.6. Дослідження теплофізичних характеристик іонно-плазмових багат шарових покриттів



Рис. 2.5. Високотемпературна вакуумна піч VHT 8/22-GR Nabertherm GmbH

Піч обладнана ізоляцією (графітова повсть), а також графітовими нагрівачами, що дозволяють отримувати робочі температури в діапазоні 1800 – 2200 °С. Завдяки концепціям нагрівання, що постійно змінюються і численним приладдям в цій печі можливе здійснення складного нагрівання.

Процеси термічної обробки можна проводити в атмосфері реакційного газу або під вакуумом, до 10^{-5} мбар. Відпал покриттів системи (Ti Si)N/CrN проводився у вакуумній камері, попередньо відкачаної до тиску 10^{-5} мм рт.ст., протягом години при температурі 400 °С та 700 °С, а нанокристалічних нанокмпозитних покриттів при $T= 250$ °С; $T= 500$ °С; $T=1000$ °С.

Висновки до розділу 2

1. Враховуючи вихідні дані попереднього літературного аналізу визначено перелік легуючих елементів, а також тип архітектури осаджуваних вакуумних конденсатів, а також методи дослідження зразків з покриттями на основі (TiSi)N/CrN; (TiSi)N/NbN отриманих методом вакуумно-дугового осадження. Підібрані параметри осадження: потенціал зсуву підкладки варіюється від -100 до -200 В, а тиск робочого газу від 0,08 до 0,6 Па.
2. Обрано сукупність методів досліджень, що дозволяє оцінити вплив методів осадження на зміну морфології поверхні покриттів, перерозподіл складових компонентів покриття по поверхні та глибині захисного шару; інтенсивності структурно-фазових перетворень (растрова електронна мікроскопія, рентгенодифакційний аналіз, метод наноіндентування, виконані трибологічні випробування).
3. Для визначення впливу температури на фазовий склад, структуру та механічні характеристики (твердість) отриманих покриттів системи (TiSi)N/CrN здійснювався високотемпературний відпал у вакуумі.

РОЗДІЛ 3

КОМПОЗИЦІЙНІ (БАГАТОФАЗНІ ПОКРИТТЯ)

По-перше, для отримання твердих композитних покриттів необхідно сформувати структуру на основі двох фаз, які були в кристалічному стані або одна фаза в кристалічному, а друга – в аморфному стані; по-друге, орієнтація зерен основної фази повинна мати переважну кристалографічну орієнтацію [72 - 74].

Результати сучасних досліджень, наведені в науково-технічних публікаціях різних авторів, показали, що істотної зміни структури та властивостей покриттів, що розглядаються, можна досягти шляхом легування Si, B, Al, Y та ін. Висока ефективність легування цими елементами обумовлена їх нерозчинністю в рівноважних умовах та термодинамічно контрольованою сегрегацією по кордонах нанозерен TiN з формуванням зернограничної фази, що обмежує зростання зерна на рівні $d \leq 10 \div 15$ нм. При цьому виявляються зовсім нові властивості покриттів, і поведуться вони інакше в порівнянні з традиційними покриттями. У зв'язку з цим дослідження нанокомпозитних систем необхідно визначити близькі до оптимальних значення параметрів осадження іонно-плазмових покриттів, які можна використовувати у якості одного із шарів багатошарових покриттів. Найбільш перспективними у цій галузі є системи з урахуванням композиції Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N, Ti-Zr-Si-N та інші [72 – 75].

3.1. Дослідження властивостей композиційних іонно-плазмових покриттів Ti-Si-N: Ti-Hf-Si-N

Легування кремнієм твердих розчинів нітридів перехідних металів зумовлює формування композиційних фаз у покритті. Спостерігається покращення фізико-механічних властивостей покриттів. Отримані покриття характеризуються високою твердістю та високим модулем пружності.

Спостережувані екстремальні значення механічних характеристик дозволяють визначити близькі до оптимальних значення параметрів осадження іонно-плазмових покриттів. В оглядах [76 - 78] проаналізовані результати досліджень композиційних покриттів (TiSi)N; (Ti-Hf-Si)N; Ti-Zr-Si-N отриманих вакуумно-дуговим методом шляхом осадження сплавів (Ti+Si), Ti + Hf + Si, Ti-Zr-Si-N. Покриття осаджувалися на поліровані поверхні сталевих зразків 15x15x2,5мм сталі 3, сталі 12X18H10T, а також сталі 45 (HRC = 55) діаметром 5,0 мм і товщиною 2,0 мм для триботехнічних випробувань. Тиск азоту при нанесенні становив $P_N = 0,7$ Па. Прикладений потенціал зсуву $U_{zc} = -200$ В. Дослідження морфології поверхні покриттів проводили на повітрі за допомогою атомно-силового мікроскопа виробництва компанії NT-MDT. Використовували Si-кантіважелі NSG10/W₂C з твердим провідним покриттям W₂C товщиною 30 нм. Шорсткість поверхні покриття вимірювали за допомогою автоматизованого прецизійного контактного профілометра SURTRONIC 25. Проаналізована оцінка впливу відпалу на процеси, що відбуваються на поверхні покриттів та у товщині покриття (Ti-Hf-Si)N [76]. Детальну інформацію про топографію поверхні надає аналіз профілів АСМ-зображень та статистичний аналіз розподілу висот, показаний на рис.3.1 а.

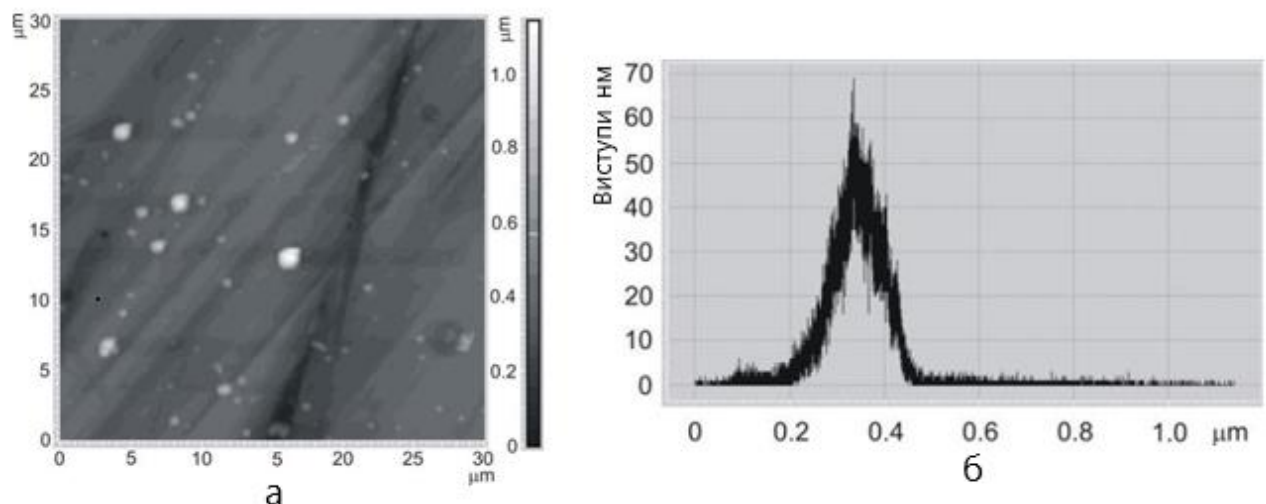


Рис. 3.1. АСМ зображення поверхні наноструктурованого (Ti-Hf-Si)N покриття з розміром поля 3030 мкм: а - 2D зображення поверхні покриття; б - гістограма розподілу рельєфу $Z(X, Y)$ в перерізі підкладка - поверхня покриття

Статистичний аналіз показав, що середня висота виступів становить 90 нм. Бічні розміри виступів біля основи становлять 200 нм, а ширина виступів на половині висоти - приблизно 70 нм. Вихідне покриття (Ti-Hf-Si)N характеризується одномодовою гистограмою розподілу висоти рельєфу (рис.3.16), що описується функцією $Z(X, Y)$. Максимальне кількісне значення рівня рельєфу спостерігається в околі 300 нм. Одиничне значення розподілу свідчить про значну однорідність структурних утворень.

На рис. 3.2 наведено гистограми рельєфу поверхні покриттів на основі (Ti-Hf-Si)N, отриманих при температурах відпалу 500 °С, 800 °С та 1000 °С

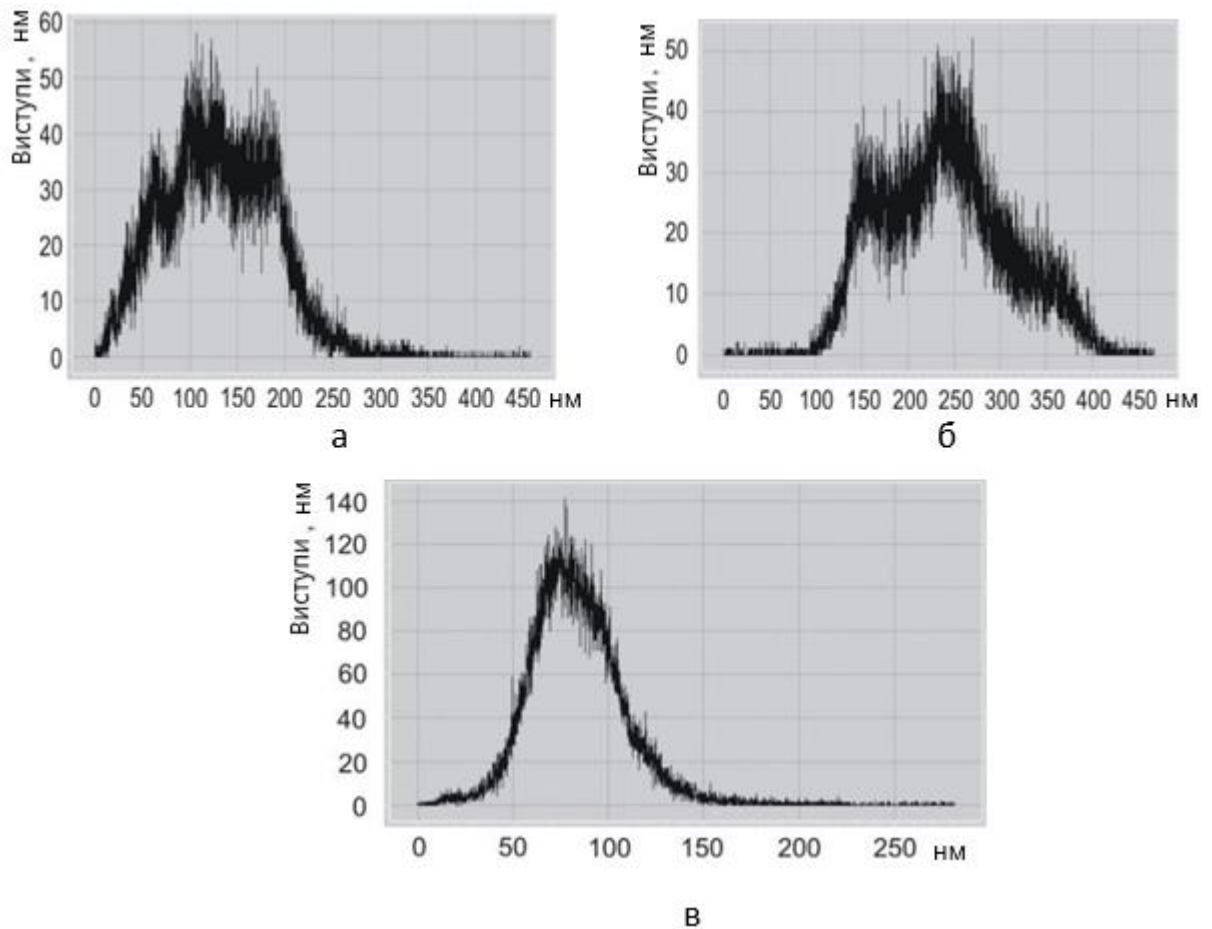


Рис. 3.2 – Гістограма розподілу рельєфу $Z(X, Y)$ на ділянці підкладка - поверхня покриття (Ti-Hf-Si)N після відпалу: а - 500 °С, б - 800 °С, в - 1000 °С

На відміну від вихідного покриття, гистограма зображення відпаленої поверхні при 500 °С характеризується мультимодальністю. Присутні характерні

піки розподілу висот в околі значень 70, 100, 130 та 170 нм. Це свідчить про своєрідну нерівномірну структуру поверхні, що утворюється після відпалу. Діапазон гістограми зображення становить близько 250 нм.

Така ж ситуація спостерігається і у випадку відпалу поверхні при 800 °С. Однак кількість режимів гістограми зменшується до трьох в околі 150, 250 і 350 нм. Таким чином, спостерігається тенденція до більш рівномірного розподілу елементів структури поверхні. Діапазон гістограми збільшується до 300 нм. Гістограма зображення поверхні покриття (Ti-Hf-Si)N після відпалу при 1000 °С за характером подібна до гістограми зображення вихідної поверхні покриття. Гістограма є одномодовою з незначною асиметрією, близькою до гаусівського розподілу. Така гістограма свідчить про рівномірність розподілу субструктурних елементів покриття. Така структура поверхні характеризується зниженим ступенем шорсткості. З аналізу статистичних характеристик розподілу рельєфу поверхні $Z(X, Y)$ випливає, що температурний вплив суттєво змінює морфологію поверхні системи (Ti-Hf-Si)N. Середня шорсткість вихідного покриття становить 50 нм; для відпалених зразків покриттів при 500 °С, 800 °С і 1000 °С середня шорсткість становить 46, 55 і 19 нм відповідно. Таким чином, відпал при 1000 °С зменшує коефіцієнт тертя, що сприяє використанню цього покриття як захисного для пар тертя деталей машин. На рис. 3.3 наведено 3D-зображення вихідної поверхні покриття (Ti-Hf-Si)N та поверхні після відпалу при температурах 800 °С та 1000 °С.

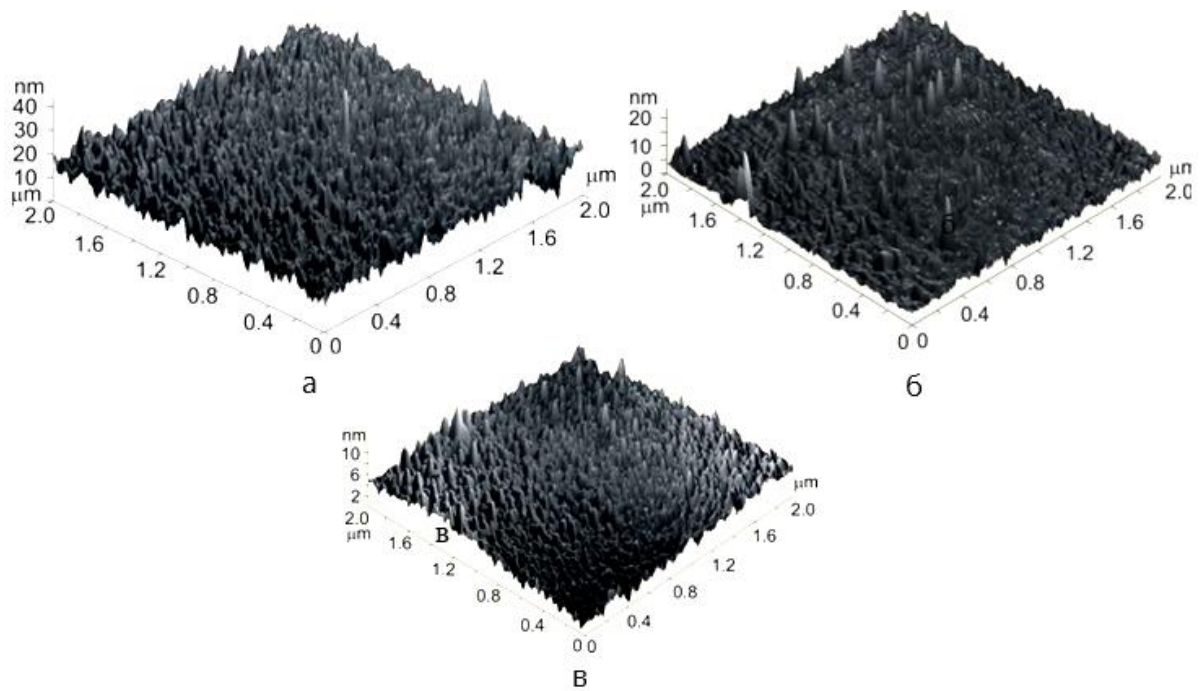


Рис. 3.3. 3D АСМ зображення поверхні нанокompозитного покриття (Ti-Hf-Si)N: а - вихідне; б – відпалене при 800 °С; в - відпалене при 1000 °С

Візуально поверхня покриття після відпалу при 800 °С характеризується великою кількістю аномальних емісій у порівнянні з поверхнями, зображеними на рис. 3.3 а та рис. 3.3 в. Це узгоджується з результатами статистичного аналізу гістограм рельєфу $Z(X, Y)$.

Вплив температури на покриття системи (Ti-Hf-Si)N суттєво змінює морфологію поверхні. Відпал при 1000 °С зменшує шорсткість сформованого покриття і сприяє підвищенню твердості покриття. На рис. 3.4 наведено графік максимального значення рельєфу $Z(X, Y)$ поверхні покриттів (Ti-Hf-Si)N (суцільна лінія А) та середнього значення рельєфу $Z(X, Y)$ (суцільна лінія В)

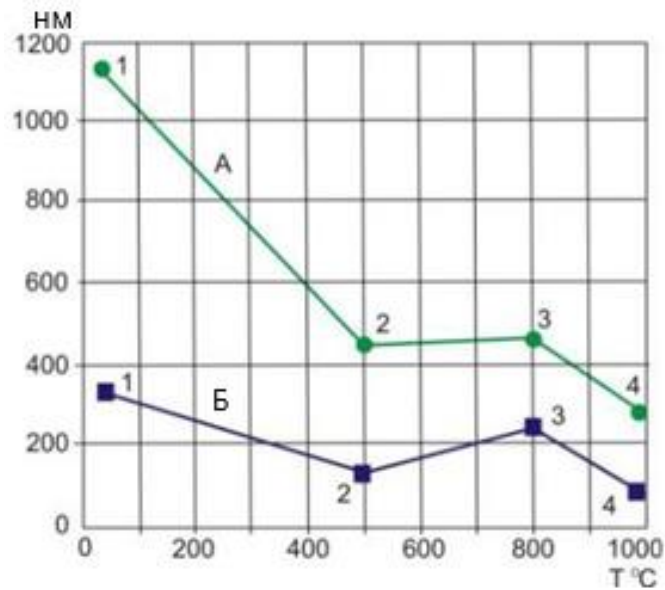


Рис. 3.4. Максимальні значення рельєфу $Z(X, Y)$ поверхні покриття (Ti-Hf-Si)N (ламана лінія А) та середні значення рельєфу $Z(X, Y)$ (ламана лінія Б), визначені для вихідного зразка покриттів (точка 1) та відпалених зразків покриттів за температур 500 °C (точка 2), 800 °C (точка 3) та 1000 °C (точка 4)

З графіка випливає, що термічний вплив на зразки покриттів (Ti-Hf-Si)N призводить до зменшення рівня аномальних виступів, тобто згладжує поверхню покриття. Це призводить до зменшення шорсткості поверхні покриттів і, як наслідок, до зменшення коефіцієнта тертя.

Термічний вплив на поверхню наноструктурованих покриттів суттєво змінює морфологію поверхні. Такі зміни призводять до еволюції структурних та фізико-механічних характеристик покриттів.

Представлено результати високотемпературних триботехнічних випробуваннях нанокристалічних композиційних покриттів. Проаналізовано результати термічного впливу на триботехнічні характеристики покриттів[73].

З результатів триботехнічних випробувань покриттів на основі системи (Ti-Hf-Si)N випливає, що зносостійкість покриттів зростає зі збільшенням температури випробувань від 300 °C до 500 °C. Так, для системи з вмістом 40,0 ат. % Ti, 9,0 ат. % Hf, 8,0 ат. % Si, 43,0 ат. % N фактор зносу покриття при температурі 300 °C становить $2,22 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$, а при температурі 500 °C – $1,49 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$. При цьому фактор зносу контртіла (Al_2O_3) при

цих температурах змінюється від $3,14 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) до $2,81 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$ ($500 \text{ }^\circ\text{C}$).

Для композиційних (Ti-Si-N) при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ фактор зносу покриттів $2,63 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$, фактор зносу контртіла $3,49 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$, коефіцієнт тертя $\mu = 0,82$, а при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ фактор зносу покриттів $1,95 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$, фактор зносу контртіла $2,75 \times 10^{-5} \text{ мм}^{-3} \times \text{Н}^{-1} \times \text{М}^{-1}$, коефіцієнт тертя $\mu = 0,69$.

3.2. Дослідження властивостей композиційних іонно-плазмових покриттів Ti-Si-N: Ti-Zr-Si-N

Твердість нанокристалічних покриттів TiN має значення $H = 26,6 \text{ ГПа}$, модуль пружності $E = 299 \text{ ГПа}$, а нанокompatитні покриття на основі твердих розчинів Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N високу твердість: для Ti-Si-N ($H = 38 \text{ ГПа}$, $E = 286 \text{ ГПа}$), для Ti-Zr-Si-N ($H = 40,8 \text{ ГПа}$, $E = 392 \text{ ГПа}$).

Методом магнетронного розпорошення мішені $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ та Ti-B-C отримані композиційні покриття [78]. На рис. 3.5 а та рис. 3.5 б представлені електронно-мікроскопічні зображення топографії поверхні $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, а також елементний склад покриття.

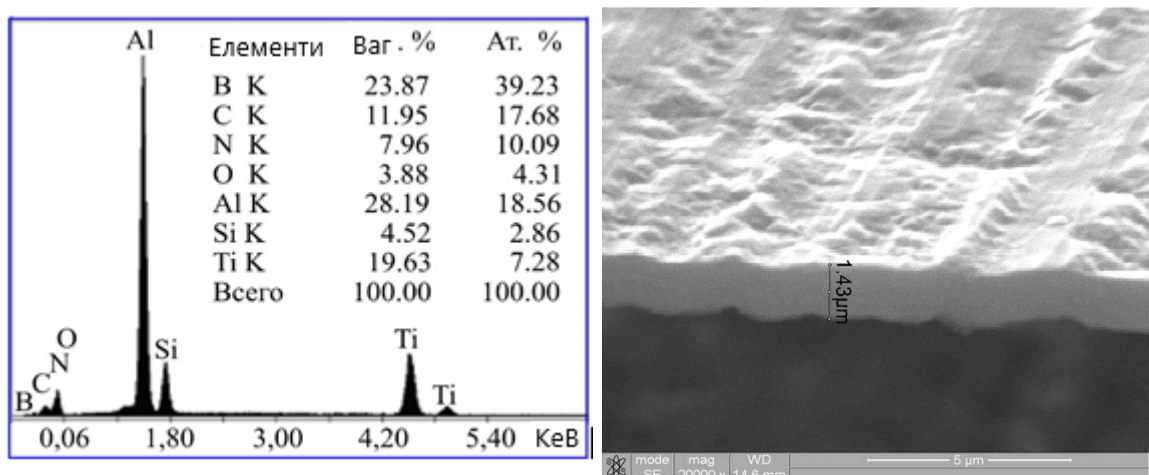


Рис.3.5. РЕМ зображення поверхні та енергодисперсійний спектр покриття на основі системи Ti, Al, B, Si та N, отриманої методом магнетронного розпилення при постійному струмі

З результатів мікроаналізу, в покритті (рис.3.5) присутні кисень та вуглець. Джерелом вуглецю у покритті є наявність у газовій фазі парів олії дифузійних та форвакуумних насосів. Вуглець може накопичуватися в об'ємі та на стінках вакуумної камери, тому для зменшення його концентрації необхідно застосовувати відповідні засоби, наприклад сорбційні пастки.

Результати досліджень свідчать, що в разі використання магнетрона (магнетронна схема) формується аморфноподібний структурний стан покриття $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$. Висока дисперсність обумовлена вмістом бору – сильного аморфізуючого елемента. Статистичний аналіз топографії поверхні доводить, що середня висота виступів становить 90 нм. Латеральні розміри виступів біля основи склали ~ 200 нм, а ширина виступу на половині висоти становить приблизно 70 нм. Отримані значення індексу в'язкопластичності 0,07 при твердості $H = 15,3$ ГПа забезпечують високі демпфуючі властивості такого покриття, а подібна до аморфної структура робить перспективним використання таких покриттів як дифузійних бар'єрів, як у вигляді самостійних елементів в якості шару в багатошарових зносостійких покриттів.

Проведено порівняльний аналіз трибологічних характеристик покриттів системи Ti-B-C (таблиця 3.1). Дослідження проводилися в умовах нерухомого контртіла при обертанні зразка з покриттям. Як контртіло використовувалися синтетичні кулі з Al_2O_3 і сталі Ac100Cr6 діаметром 6 мм. Навантаження на контртіло становило 0,3 Н, а лінійна швидкість обертання зразка 15 см/с. На рис. 3.6 і рис. 3.7 приводяться мікрофотографії доріжок тертя, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії.

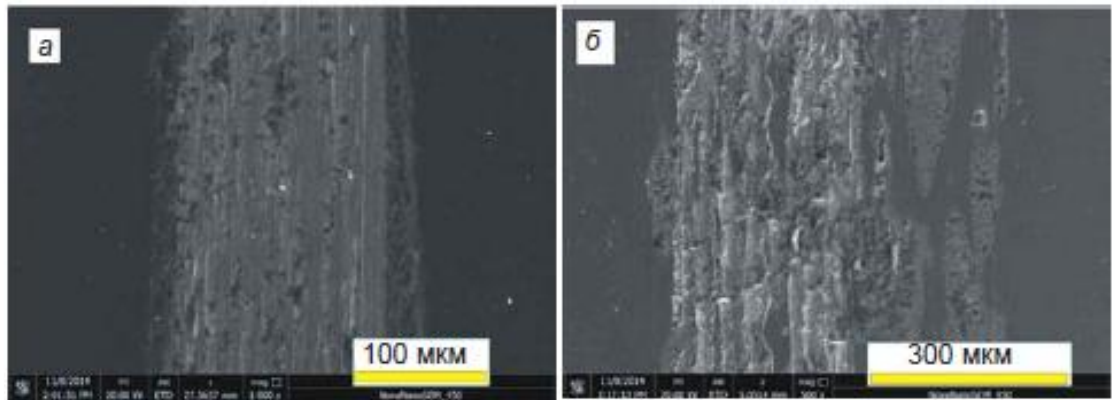


Рис.3.6. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ті-С-В, отриманого методом вакуумно-дугового осадження у парі з контртілом із Al_2O_3 (а) і з контртілом з Ас100Сr6 (б)

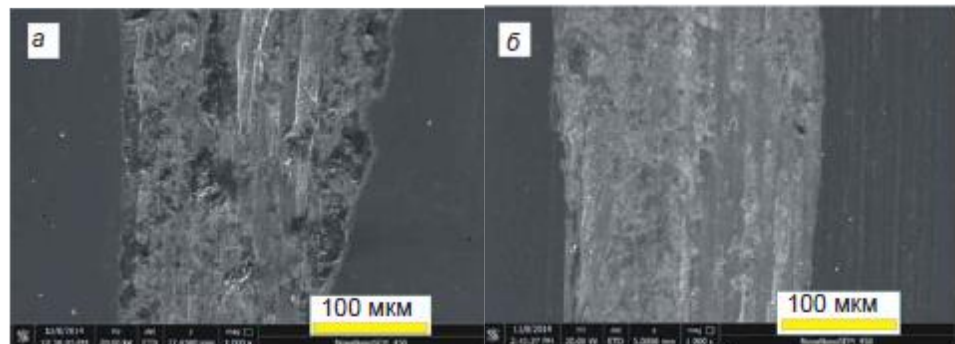


Рис. 3.7. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ті-С-В, отриманого методом магнетронного розпорошення в парі з контртілом з Al_2O_3 (а) і з контртілом з Ас100Сr6 (б)

Аналізуючи структуру доріжок, можна відзначити, що руйнування покриття обумовлене стиранням. Відшаровування покриттів не спостерігалось. Цей експериментальний факт вказує на досить високу адгезійну міцність покриття та підкладки. В таблиці 5.1 приведено результати дослідження триботехнічних характеристик покриттів Ті-В-С.

Таблиця 3.1

Швидкість зношування покриттів системи Ti-B-C і контртіла

Зразок	Матеріал контртіла	Швидкість зношування зразка, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$	Швидкість зношування контртіла, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
Магнетронне розпорошення	Al_2O_3	$6,228 \times 10^{-5}$	$5,16 \times 10^{-6}$
	Ac100Cr6	$4,879 \times 10^{-5}$	$4,169 \times 10^{-5}$
Вакуумно-дугове осадження	Al_2O_3	$2,932 \times 10^{-4}$	$1,683 \times 10^{-5}$
	Ac100Cr6	$2,058 \times 10^{-4}$	$1,816 \times 10^{-4}$

Виявлено, що, незважаючи на майже ідентичні коефіцієнти тертя для цих покриттів, швидкість зношування покриття, отриманого ВЧ магнетронним методом, порядком менша.

Висновки до розділу 3

Встановлено, що тугоплавкі сполуки на основі композиційних покриттів в умовах тертя в кисневому середовищі при температурах $300 \div 500$ °С практично не деформуються (низький рівень структурної активності), не руйнуються розтріскуванням і не схоплюються з контртілом. Покриття Zr-Ti-Si в процесі тертя при температурі 500 °С мають високу зносостійкість і низький коефіцієнт тертя ($\mu = 0,58$) порівняно з покриттями TiN ($\mu = 0,91$), Ti-Si-N ($\mu = 0,69$).

Визначена висока термічна стійкість композиційних покриттів на основі нітридів тугоплавких матеріалів легованих кремнієм, що відкриває гарні перспективи для використання їх у якості шарів для створення багатошарових систем, та для підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів при термобаричних навантаженнях.

Сформовано багатофазне композиційне термостійке покриття AlN-TiB₂-TiSi₂. Виявлено, що у випадку постійної напруги, що подається на мішень формується аморфноподібний структурний стан.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ (TiSi)N/NbN

Впровадження більшості відомих покриттів стримується тим, що сьогодні режими використання сучасного обладнання створюють на вузлах і деталях навантаження, значення яких значно перевищують допустимі межі для покриттів. Для розширення області використання покриттів необхідно значне підвищення їхніх властивостей (адгезія, корозійна стійкість, зносостійкість та термостійкість). Одним із найбільш ефективних способів розв'язання цієї проблеми є розробка багат шарових функціональних покриттів, характерною ознакою яких є різниця фізико-механічних і хімічних властивостей різних шарів у яких шари, що складаються з нітридів тугоплавких металів, мають товщину близько 20 – 30 нм [79 - 81].

У зв'язку з цим, об'єднання шарів нітридів наноконкомпозитного (TiSi)N і монофазного NbN в одному багат шаровому покритті дозволяє зберегти термостійкість, високу твердість такого комплексного покриття, за рахунок великої кількості сильно зв'язаних міжфазних меж, значно підвищити експлуатаційні властивості такого матеріалу. Сучасні іонно-плазмові технології осадження мають суттєві переваги в плані створення різноманітних покриттів функціонального призначення.

4.1. Хімічний склад та структура покриттів (TiSi)N/NbN

Багат шарові покриття формувалися з двох плазмових джерел шляхом випаровування катодів TiSi і Nb в азотній атмосфері (1 варіант, розділ 2, таблиця 2.2) [79, 80]. Як випаровуванні матеріали використовували катоди наступного складу (94% Ti, 6% Si) і ніобію Nb (98,2%). Перед осадженням підкладки були відполіровані та очищені, щоб забезпечити відмінну адгезію між тонкими плівками та сталевими підкладками зразки спочатку піддавали

бомбардуванню потоками іонів, які дуговим розрядом випаровували з мішеней. Негативний потенціал на підкладинках при цьому становив 1,0 кВ. При цьому формуються зони перемішування, що сприяють покращенню зчеплення підкладки з покриттям та ефективно впливають на механічні властивості покриття. зокрема у роботі [82] було показано, що в осаджених вакуумно-дуговим методом покриттях TiN/ZrN перехідні (дифузійні) зони сприяють закриттю поверхневих мікротріщин у підкладці, що призводить до часткового зміцнення її поверхні та посилення адгезійних властивостей. Товщина зони перемішування залежить від часу іонної обробки поверхні. Після цього величину потенціалу зменшували до -150 В і протягом 5 хвилин на поверхню підкладинок осаджували іони мішеней TiSi та Nb до формування проміжного шару (підшару) виявленого в роботах для покриттів TiN/ZrN, ZrN/CrN, (TiZr)N/(TiSiN) [82 - 84].

Морфологія поверхні покриттів представлена на рис. 4.1. Відзначено, що всі експериментальні шари мають добре виражену комірчасту поверхню. Присутня велика кількість неглибоких кратерів діаметром від 0,3 до 5 мкм. Тверді включення у вигляді крапель розподілені по поверхні неоднорідно і займають приблизно 15 % її площі. Діаметр крапель варіюється в межах 2 - 10 нм. Ці дефекти характерні для покриттів, отриманих методом катодного дугового випаровування. Краплі виникають внаслідок взаємодії плазми з твердим тілом у катодній плямі в результаті високого тиску плазми на розплавлений матеріал в межах катодної плями [85].

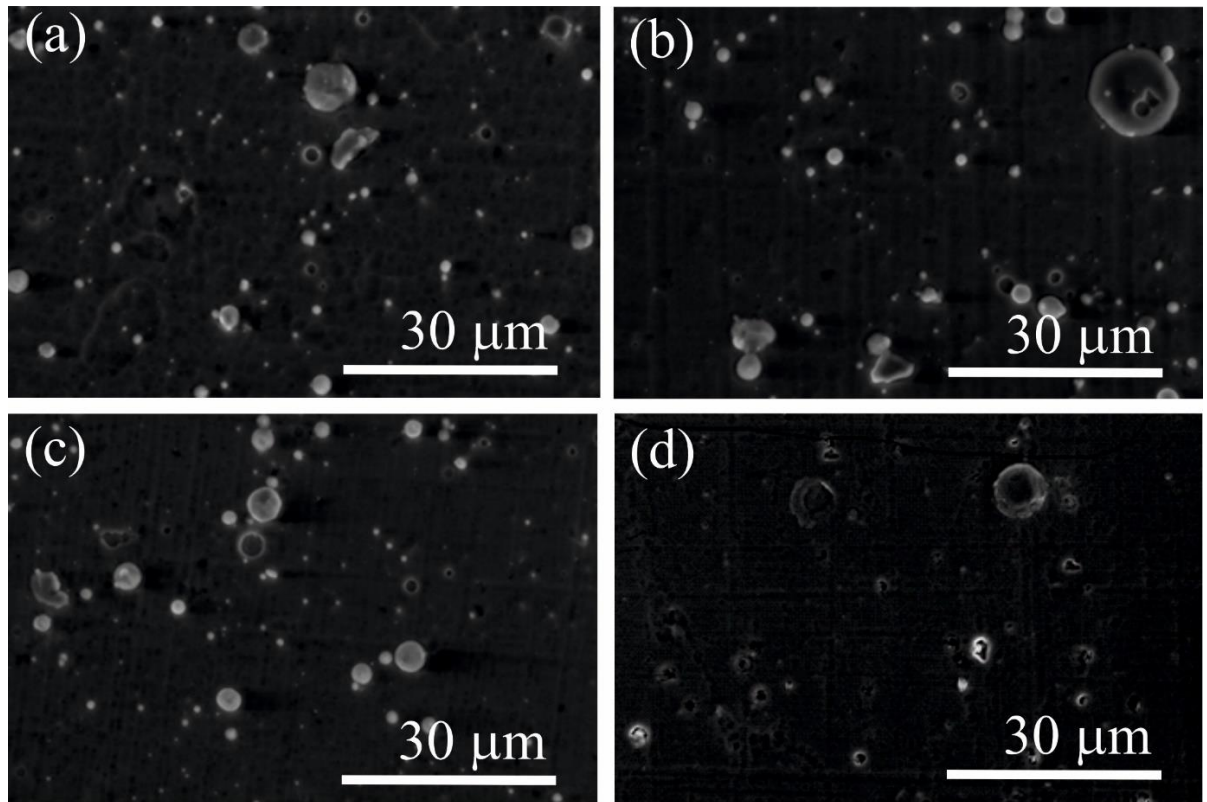


Рис. 4.1. SEM зображення поверхні шарів TiSiN/NbN $P_N = 0,13 \text{ Па}$,

a) $U_b = -110 \text{ В}$, b) $U_b = -200 \text{ В}$; $P_N = 0,53 \text{ Па}$, c) $U_b = -110 \text{ В}$, d) $U_b = -200 \text{ В}$

На рис. 4.2 показано зображення поперечного перерізу багат шарового покриття TiSiN/NbN (зразки №1, 2). Виявлено, що покриття рівномірно осаджується на сталеву підкладку, його структура щільна, без пір і тріщин. При більшому збільшенні спостерігається чітке періодичне розташування нанорозмірних шарів у ламінарній архітектурі. Можна відзначити, що товщина шарів NbN на 20 % більша за товщину шарів (TiSi)N. Поясненням такої поведінки може бути, з одного боку, менша швидкість випаровування катода TiSi, який складається в основному з тугоплавкої інтерметалідної сполуки TiSi₂, порівняно з чистим ніобієм. З іншого боку, менша товщина і більша щільність (TiSi)N також може бути пояснена меншою енергією утворення (TiSi)N порівняно з NbN. Структуру шарів NbN важче ущільнити іонним бомбардуванням, яке генерується напругою зсуву -110 В і -200 В, що подається

на підкладку під час виробництва покриттів. Таким чином, обидва явища призводять до утворення тонших, але щільніших шарів (TiSi)N.

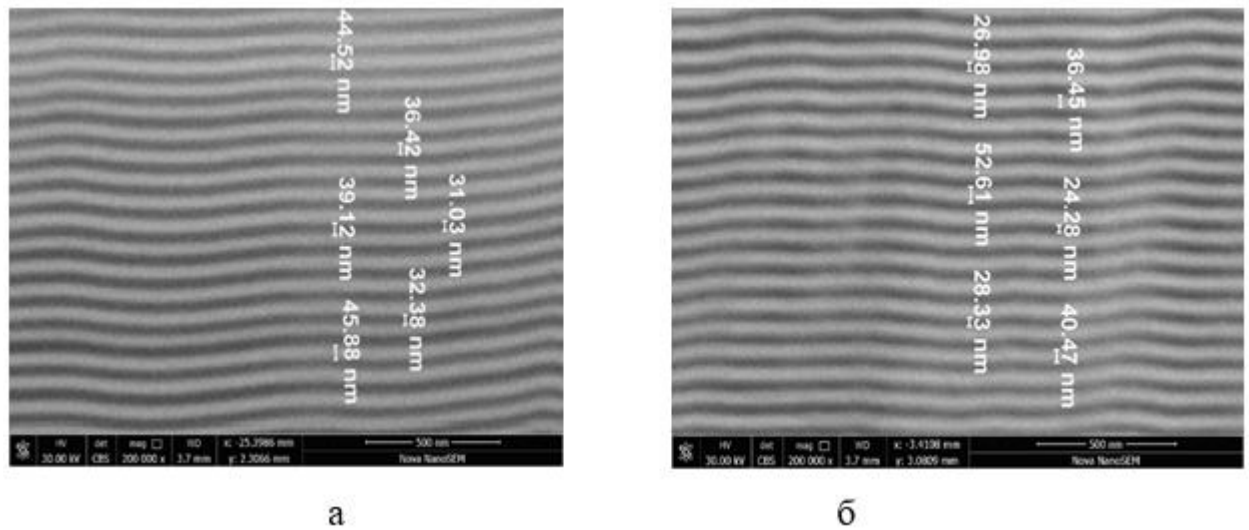


Рис. 4.2. Зображення поперечного перерізу багат шарового покриття TiSiN/NbN при $P_N = 0,13$ Па: а) $U_b = -110$ В; б) $U_b = -200$ В

Основні структурні параметри (загальна товщина покриттів Λ і товщина бішару (період модуляції) λ , виміряні на зображеннях поперечного перерізу PEM) та числові значення концентрації складових елементів (отримані в ході EDX-аналізу) досліджуваних покриттів наведено в табл. 4.1, з якої видно, що мультишари, отримані при вищому потенціалі зсуву (-200 В), мають меншу концентрацію Si (0,8-1,0 ат. %), ніж мультишари, отримані при меншому U_{zc} (-110 В). Система NbN кристалізується в кілька фаз [86] і в більшості випадків плівки NbN являють собою змішаний фазовий склад [87, 88].

Таблиця 4.1

Структурні параметри та хімічний склад мультишарів (TiSi)N/NbN

№ зразка	Товщина покриття δ , мкм	Товщина бішару λ , нм	N, ат.%	Si, ат.%	Ti, ат.%	Nb, ат.%
1	6,8	75	31,8	1,6	34,2	32,4
2	6,3	70	38,4	1,0	32,6	28,0
3	5,1	56	34,3	1,9	27,5	36,3
4	4,5	50	35,3	0,8	28,1	35,8

Твердість змішаних фаз залежить від власної твердості кожного компонента фази та морфології плівки. Якщо внутрішня твердість кожної фази пов'язана з енергією зчеплення і ковалентністю зв'язку, морфологія плівок контролюється за параметрами осадження; парціальний тиск азоту енергією осаджуваних частинок, а значить і температурою підкладки. Результати дослідження хімічного складу отриманого покриття показують, що спостерігається зменшення концентрації кремнію в покритті при збільшенні парціального тиску азоту до 0,53 Па. Враховуючи, що середня енергія іонів Ti становить 122 еВ (що значно перевищує середню енергію іонів Si (97 еВ) [89]), це призводить до збіднення нижнього шару плазми менш енергійними частинками при зіткненні атомів металу з нижнім шаром газу. З іншого боку, цьому процесу сприяє селективне розпилення кремнію в низькочастотному потоці катодних частинок, що узгоджується з опублікованими результатами [90] про те, що атомний вміст компонентів покриття відрізняється від співвідношення їх концентрації в катоді. Співвідношення концентрацій легких елементів (кремнію) нижче, ніж їх вміст у катоді. Згідно з [91], співвідношення концентрацій компонентів у покритті змінюється залежно від потенціалу зсуву на підкладці, тиску робочого газу в камері та наявності або відсутності фокусуєчого поля.

Результати дослідження хімічного складу (варіант 2, розділ 2, таблиця 2.3) багатошарових покриттів приведені в таблиці 4.2 [80].

Таблиця 4.2

Структурні параметри та хімічний склад мультишарів (TiSi)N/NbN

№ зразка	Елементний склад, ат.%			
	N	Ti	Si	Nb
A1	21,59	35,81	1,52	41,07
A2	24,33	35,57	1,37	38,73
B1	10,45	38,87	1,90	48,78
B2	18,47	41,23	1,42	38,68

На рис.4.3 наведено електронно-мікроскопічне зображення поперечного перерізу багатошарового покриття TiSiN/NbN (зразок B2)

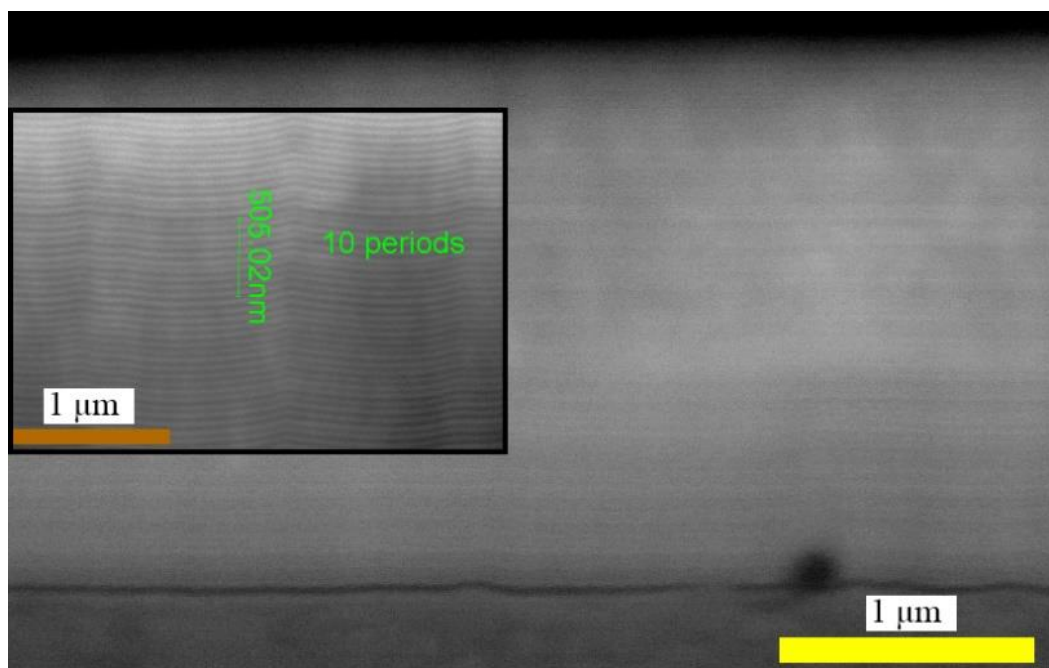


Рис. 4.3. Зображення бічних перерізів зразка B2 покриття (TiSi)N/NbN (PEM FEI Nova NanoSEM 450)

Як можна побачити з рис. 4.3, покриття, нанесене на сталеву підкладку складається з двофазних прошарків товщиною 7 – 8 нм, розподілені рівномірно і має щільну структуру без пор, тріщин та інших структурних дефектів.

4.2. Структурно-фазовий стан багат шарових покриттів

На рис.4.4 представлені рентгенограми досліджуваних покриттів (TiSi)N/NbN які створенні із 180 шарів. У зразках, отриманих при низьких значеннях потенціалу зсуву (-110 В), формуються дві фази: гранецентрований кубічний (ГЦК) нітрид титану TiN (просторова група № 225) і гексагональний щільноупакований (ГЦК) нітрид ніобію NbN- δ' (просторова група № 194).

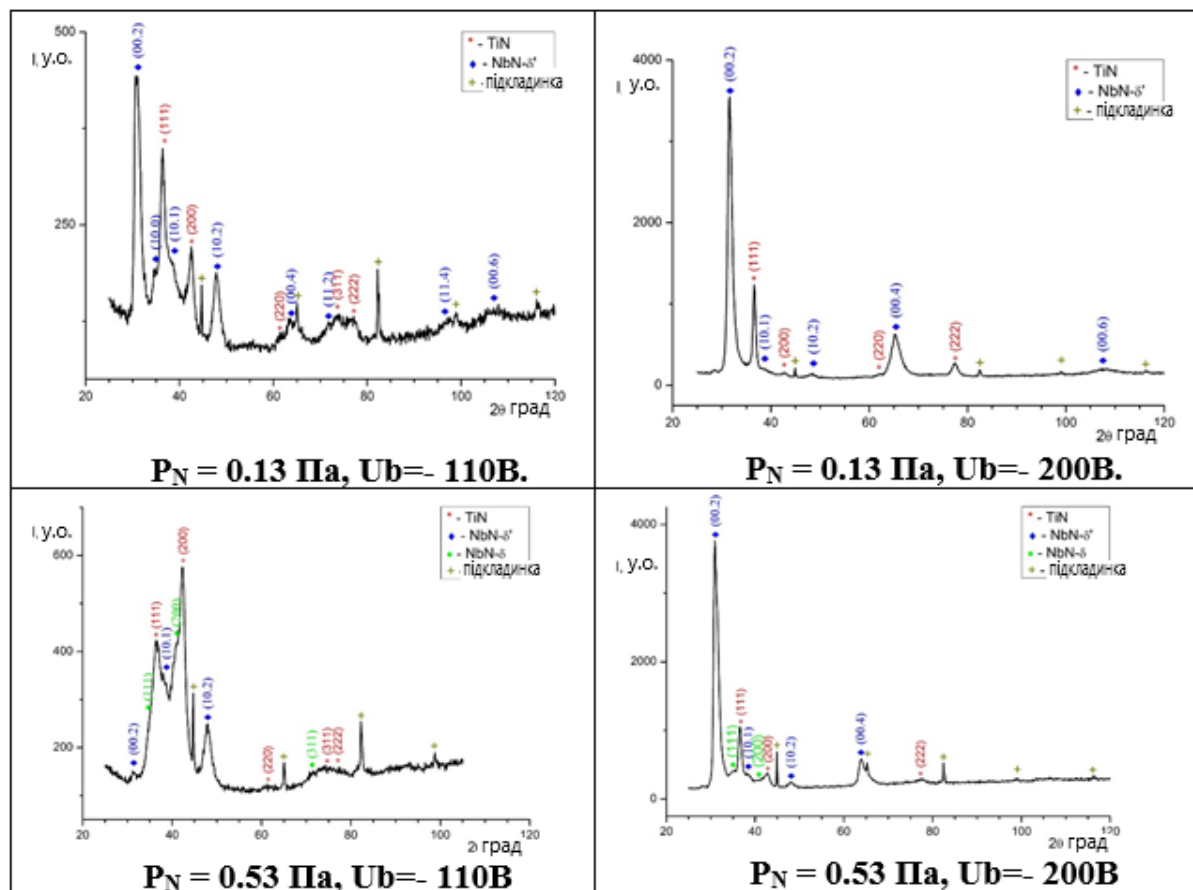


Рис.4.4. Ділянки дифрактометричних спектрів зразків з покриттями (TiSi)N/NbN

Інших фаз у діапазоні не виявлено. Аналіз інтенсивності та положення піків вказує на наявність текстури (111) в fcc-TiN і сильної текстури (00.2) в hcp-NbN- δ' для покриття, отриманого при тиску 0.13 Па (зразок 1). Збільшення тиску газу до 0,53 Па призводить до перерозподілу інтенсивності піків і зсуву їх положення, що свідчить про практично безтекстурний стан зразка 3. Збільшення потенціалу зсуву призводить до появи чітких високоінтенсивних

піків на дифракційних картинах, які свідчать про формування нанокристалічного стану в покриттях.

Для зразку, отриманого при низькому тиску 0,13 Па (зразок 2), формуються дві фази: fcc-TiN і hcp-NbN- δ' . Однак зі збільшенням тиску до 0,53 Па в покритті відбуваються структурно-фазові перетворення, що призводять до появи третьої фази - гранецентрованого кубічного (fcc) нітриду ніобію NbN (просторова група № 225) (зразок 4). Через складну структуру зразків на дифрактограмі є безліч дифракційних площин для різних фаз і відбувається перекриття деяких піків. Важливо, що не зареєстровано жодних відбиттів, пов'язаних з Si або SiN_x. Це означає, що Si або включений в ОЦК-TiN, або існує в аморфному стані. Це можна пояснити дуже низькою твердою розчинністю кремнію в TiN [92]. За даними літератури [93], межа розчинності SiN_x в TiN становить приблизно 7 мас. % і залежить від умов осадження.

Основні мікроструктурні параметри багат шарових покриттів TiSiN/NbN представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Мікроструктурні параметри покриттів

№ зразка	Фаза	параметри ґратки		L, нм
		a, нм	c, нм	
1	TiN	0,4256		14
	NbN- δ'	0,2973	0,5790	
2	TiN	0,4255		10
	NbN- δ'	0,2956	0,5659	
3	TiN	0,4256		
	NbN- δ'	0,2967	0,5706	
4	TiN	0,4250		8
	NbN- δ'	0,2967	0,5762	
	NbN- δ	0,4344		

Параметри решітки, отримані для експериментальних покриттів, дещо вищі, ніж у JCPDS для fcc-TiN ($a_0 = 0,4240$ нм). Це свідчить про те, що багат шарове покриття знаходиться в стиснутому залишковому стані. Середній

розмір кристалітів, розрахований методом Шеррера, змінюється в межах 8 - 14 нм.

На рис. 4.5 наведено фрагменти рентгенівських дифрактограм покриття TiSiN/NbN, отриманого при безперервному обертанні підкладки зі зразками зі швидкістю 8,0 об./хв при $P_N = 0,05$ Па та $P_N = 0,53$ Па та потенціалах зсуву -100 В та -200 В.

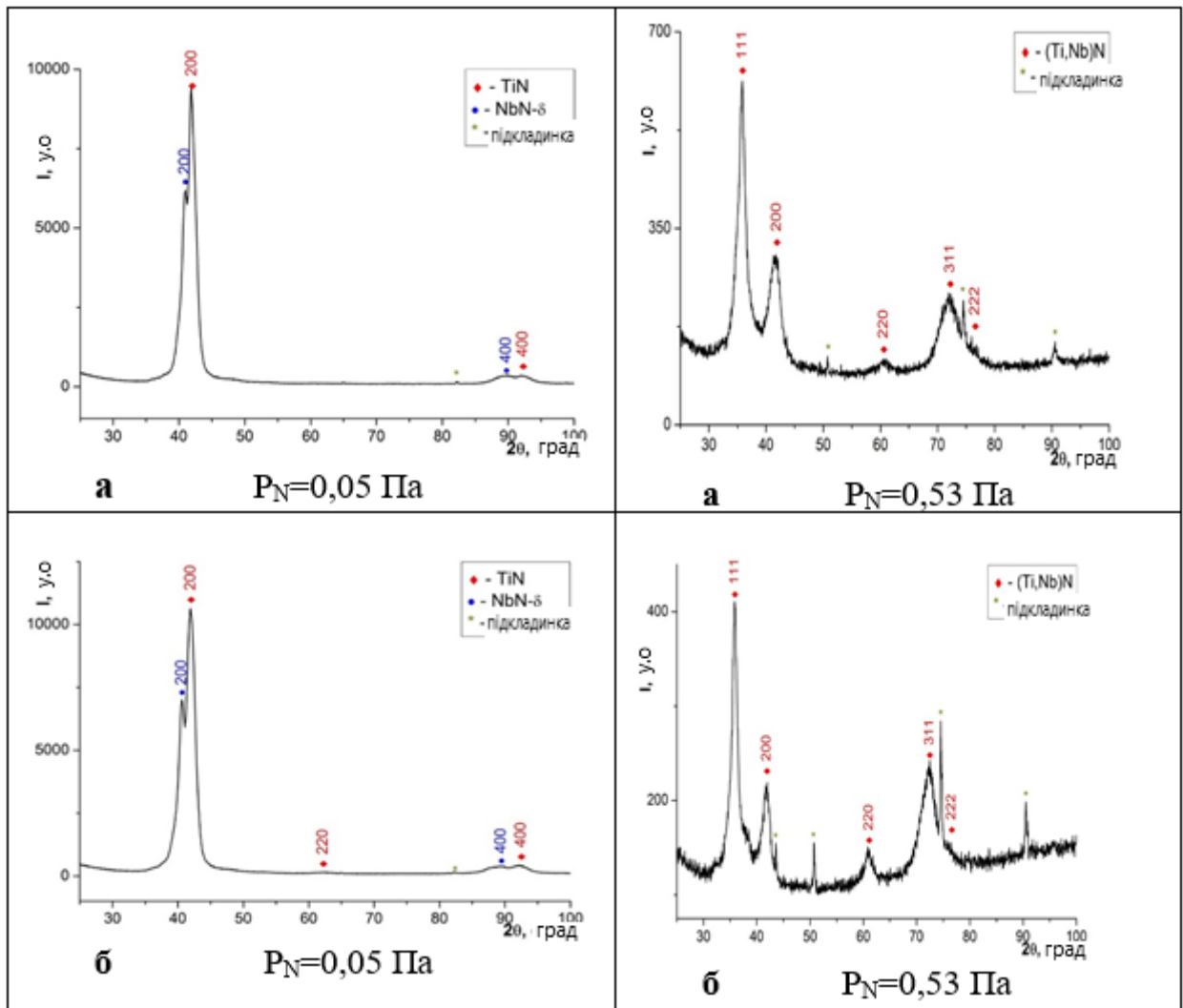


Рис. 4.5. Дифрактограма покриттів (TiSi)N/Nb)N при постійному потенціалі зсуву, $U_{зс}$, доданий до підкладки: а) -100 В; б) -200 В

На дифрактограмі зразків, отриманих при $U_b = -100$ В: $P = 0,05$ Па (рис.4.5 а) виявлено 2 фази: кубічні нітриди титану TiN і ніобію NbN- δ . Параметр решітки нітриду TiN становить $a = 4,270$ Å, розмір ОКР дорівнює $D = 6,6$ нм при рівні мікрореформацій $\epsilon = 3,91 \times 10^{-3}$. Параметр решітки нітриду

NbN- δ становить $a = 4,383\text{\AA}$, розмір ОКР становить $D = 8,1$ нм при рівні мікродеформацій $\varepsilon = 5,55 \times 10^{-3}$. Розподіл інтенсивності ліній обох фаз свідчить про наявність сильної текстури (200) у нітридах TiN і NbN- δ .

На дифрактограмі зразків, отриманих при $U_b = -200$ В: $P = 0,05$ Па (рис.4.5 б) виявлено також 2 фази: кубічні нітриди титану TiN і ніобію NbN- δ . Крім цього на дифрактограмі присутня додаткова лінія (під кутом $2\theta = 47,97^\circ$), яка, імовірно, відноситься до гексагонального нітриду ніобію NbN- δ (літературні параметри решітки: $a = 2,968\text{\AA}$; $c = 5,549\text{\AA}$; ICDD PDF-2 # 65-3417). Параметр решітки нітриду TiN становить $a = 4,312\text{\AA}$, розмір ОКР дорівнює $D = 15,0$ нм при рівні мікродеформацій $\varepsilon = 5,60 \times 10^{-3}$. Параметр ґратки нітриду NbN- δ становить $a = 4,392\text{\AA}$, розмір ОКР становить $D = 18,2$ нм при рівні мікродеформацій $\varepsilon = 5,85 \times 10^{-3}$. Розподіл інтенсивності ліній нітридів TiN та NbN- δ свідчить про наявність сильної текстури (200) у цих фазах. Параметри решітки та субструктурні характеристики гексагонального нітриду NbN- δ визначити не вдалося, оскільки є тільки одна лінія цієї фази.

У зразку отриманому при $U_b = -100$ В: $P = 0,53$ Па (рис.4.5 а) виявлено тільки кубічний нітрид на основі титану і ніобію (Ti, Nb) N. Параметр решітки нітриду становить $a = 4,351\text{\AA}$, розмір ОКР дорівнює $D = 6,3$ нм при рівні мікродеформацій $\varepsilon = 1,82 \times 10^{-3}$. Інтенсивність ліній (111) і (311) завищена в порівнянні з нетекстурованим станом, тобто текстура в даному покритті комплексна (має декілька складових), що характеризується проміжним станом при трансформації (200) \rightarrow (111). У зразку (рис.4.5 б) отриманому при $U_b = -200$ В: $P = 0,53$ Па аналогічно зразку (4.5 а) виявлено лише кубічний нітрид на основі титану та ніобію (Ti,Nb)N. Параметр решітки нітриду становить $a = 4,335\text{\AA}$, розмір ОКР дорівнює $D = 6,3$ нм при рівні мікродеформацій $\varepsilon = 1,38 \times 10^{-3}$.

Гранецентрована структура (fcc), дуже близька до структури TiN, визначена для всіх плівок на основі трьох дифракційних піків у площинах (111), (220) та (222). Атоми Nb розчиняються у ґратах TiN з утворенням твердого розчину заміщення (TiNb)N. Основне правило Юм-Розері говорить,

що ізоморфізм елементів при температурах, що лежать далеко від точки плавлення, проявляється при різниці атомних діаметрів не більше 15% (радіус атома: титану 0,147 нм; ніобію 0,146 нм; кремнію 0,132 нм), а також велику роль відіграє структурний чинник, який можливий лише в тому випадку, якщо компоненти мають схожу будову. Виходячи з цього, утворення твердого розчину заміщення (TiNb)N вигідніше порівняно з утворенням твердого розчину (TiSi)N.

4.3. Механичні властивості багат шарових покриттів (TiSi)N/NbN

Збільшення твердості при переході до багат шарової архітектури пов'язане з кількома додатковими ефектами. Найбільш ефективним механізмом блокування дислокацій в багат шарових системах є ефект Келера. У багат шаровому покритті для переміщення дислокацій через структуру покриття потрібні надзвичайно високі напруження зсуву через різні модулі зсуву шарів [94]. У випадку покриття TiSiN/NbN збільшення твердості також зумовлене утворенням нанорозмірної фази NbN, яка додатково перешкоджає руху дислокацій. Крім того, невідповідність кристалічних решіток між кристалічними шарами TiSiN і NbN ефективно сприяє зміцненню за рахунок змінних полів напружень і деформацій, викликаних деформаціями пружної когерентності. Багат шарова архітектура сприяє зменшенню розмірів зерен і збільшенню об'ємної частки атомів, розташованих на межі поділу шарів, тим самим запобігаючи поширенню дислокацій. Ця залежність виконана в нанометровому діапазоні розмірів кристалітів (від ≥ 10 до 100 нм). Передбачається, що при подрібненні зерен, розмір яких менший за критичний, відбувається ковзання меж зерен або обертання зерен. Цим можна пояснити зменшення твердості матеріалу з дуже малим розміром зерен. Досягнення надтвердого стану в наноструктурованих покриттях можливе в разі створення структури з нанозернами без дислокацій або з невеликою їх кількістю, і цей фактор є більш важливим, ніж розмір міжатомних зв'язків у кристалічній решітці [95]. Як було встановлено в роботі [96], джерела поширення дислокацій

не можуть діяти в нанозернах з розмірами менше 10 нм, оскільки такі нанозерна вільні від дислокацій, а наявні дислокації нестабільні – наприклад, виштовхуються в аморфну матрицю і зникають, а сама аморфна матриця пристосовується до невідповідностей кристалічних ґраток випадково орієнтованих нанокристалітів. Враховуючи утворення аморфної фази SiN_{34} , багат шарові покриття TiSiN/MeN можуть мати нанокомпозитну структуру і запускати вищеописаний механізм зміцнення.

Індентування є найбільш точним методом визначення твердості і модуля Юнга, який теоретично і експериментально підтверджений і стандартизований для вивчення фізико-механічних властивості матеріалів з дрібнодисперсною структурою. Результати вимірювання твердості покриттів TiSiN/NbN наведено в таблиці 4.4

Таблиця 4.4.

Механічні характеристики покриттів $(\text{TiSi})\text{N/NbN}$

№ зразка	Твердість H, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	H/E*	H ³ /E* ²
B1	20,7	311	0,066	0,091
B2	22,3	329	0,067	0,1
A1	27,9	348	0,08	0,17
A2	34,4	412	0,083	0,23

Зразки, отримані при високому значенні тиску робочого газу (0,53 Па), мають вищу твердість (>27 ГПа) і вищий модуль Юнга (>340 ГПа). Водночас збільшення потенціалу зсуву до -200 В призводить до формування покриття з найкращими механічними властивостями, що характеризуються $H = 34,4$ ГПа і $E = 412$ ГПа. Зокрема, це пов'язано з фазовим складом цього зразка, який має складну природу, оскільки крім рефлексів фаз кубічного нітриду титану та ніобію встановлено формування дифракційного рефлексу, який, ймовірно, притаманний гексагональному $\delta\text{-NbN}'$. Добре відомо, що відношення H/E^* (пружна деформація руйнування) та H^3/E^{*2} (опір пластичній деформації) є важливими характеристиками функціональних покриттів на додаток до значень твердості та індукованого модуля Юнга [97].

Розраховані значення відношень H/E^* та H^3/E^{*2} досліджуваних зразків багат шарових покриттів свідчать про те, що високе значення H/E^* ($\geq 0,1$) пов'язане зі зменшенням контактного тиску, оскільки прикладене навантаження розподіляється на великій площі. Тому такі матеріали з високими значеннями H/E^* демонструють високу зносостійкість і можуть бути рекомендовані для промислового застосування [98, 99].

Адгезійна міцність є ще однією важливою характеристикою покриттів [100]. Для визначення адгезійної міцності використовували метод скрайбування. Зразки А1 та А2, синтезовані за однакового азотного тиску ($P_N = 0,53$ Па), але з різними потенціалами зсуву $U_b = -100$ і -200 В відповідно були протестовані (див. Таблицю 4.5).

Таблиця 4.5.

Результати адгезійних випробувань зразків А1 і А2 з покриттям системи (TiSi)N/NbN.

№ зразка	Навантаження на L_c , Н					Потенціал зсуву, U_b , В
	L_{c1}	L_{c2}	L_{c3}	L_{c4}	L_{c5}	
А1	4,75	9,82	16,51	33,77	44,26	-100
А2	15,02	27,3	30,42	43,99	49,76	-200

У процесі випробувань покриттів вдалося визначити граничні значення критичного руйнівного навантаження. За результатами випробувань покриття, синтезованого при $U_b = -200$ В і $P_N = 0,53$ Па (зразок А₂), когезійне руйнування починається при мінімальному навантаженні $L_{c1} = 15,02$ Н (рис. 4.6), а для покриття, отриманого при $U_b = -100$ В і $P_N = 0,53$ Па (зразок А₁), руйнування починається при навантаженні $L_{c1} = 4,75$ Н (див. табл. 4.5). Цей результат свідчить про високу когезійну міцність зразка А₂. При навантаженні $L_{c2} = 27,3$ Н спостерігається незначне відшарування покриття на краях подряпин (див. рис. 4.6, зразок А₂), що корелює зі збільшенням інтенсивності амплітуди акустичної емісії (АЕ).

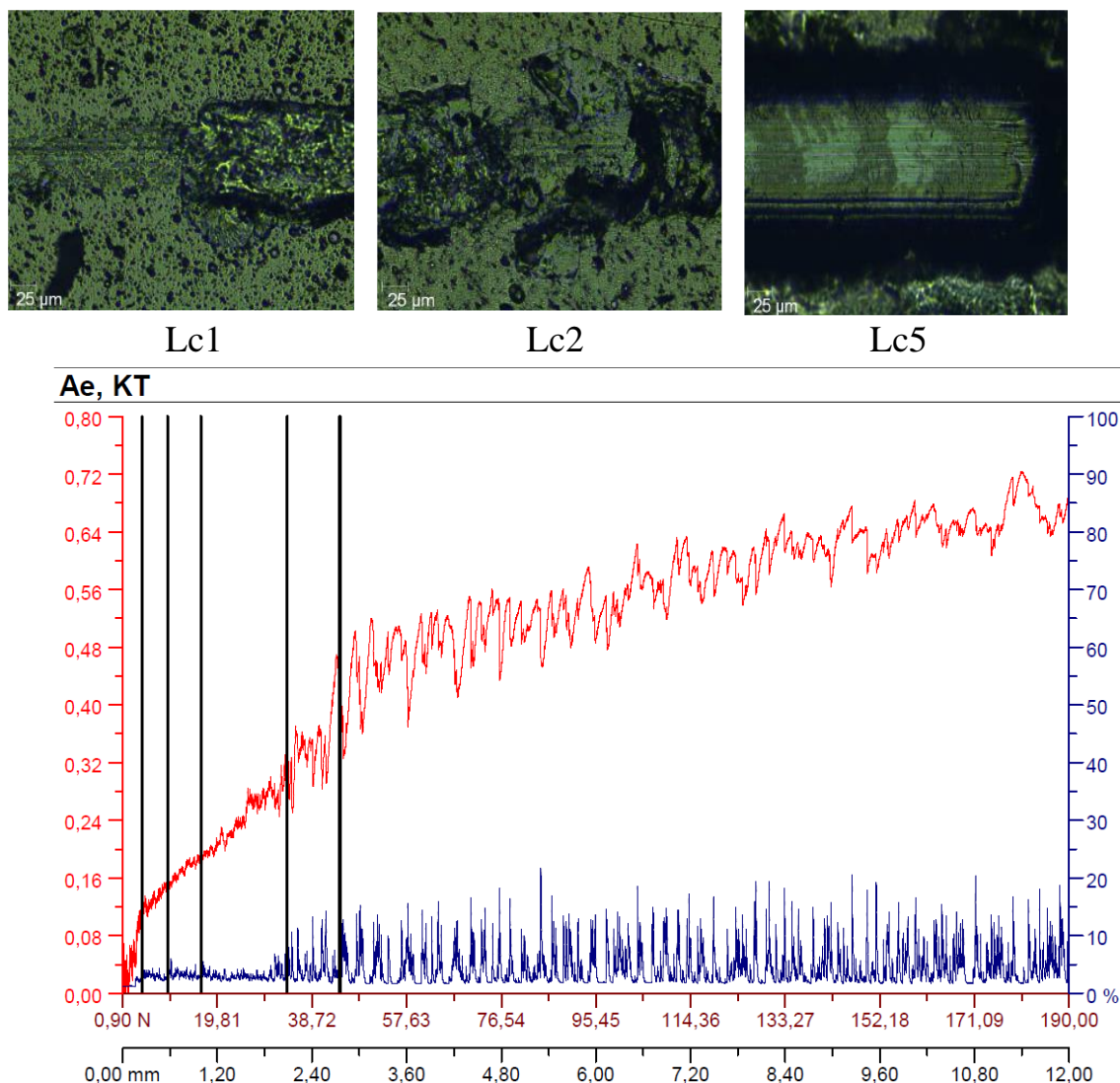


Рис. 4.6. Усреднені значення коефіцієнта тертя (ліва шкала) та амплітуди акустичної емісії (права шкала) залежно від довжини проходу та прикладеної сили при динамічному заглибленні алмазного індентора в поверхню покриття отриманого при $U_b = -200$ В і $P_N = 0,53$ Па

Порівняльний аналіз показав, що зразки покриттів TiSiN/NbN при подряпинах зношуються, але не відшаровуються, тобто руйнуються за когезійним механізмом, пов'язаним з пластичною деформацією та утворенням втомних тріщин в матеріалі покриття. Вони показали високу адгезійну міцність і відносно низький ступінь розшарування. Постійне зростання коефіцієнта тертя зі збільшенням навантаження може бути пов'язане з поступовою

деградацією покриття, що призводить до утворення продуктів зносу у вигляді частинок, які складаються з твердих нітридів і призводить до стирання покриття (рис.4.6, зразок А2).

Аналогічні результати отримано для покриття TiSiN/NbN, сформованого при $U_b = -100$ В і $P_N = 0,53$ Па. Різні режими осадження покриття, використані в дослідженні, відповідають різним значенням АЕ в залежності від навантажень.

Висновки до розділу 4

1. В результаті дослідження багатошарового покриття TiSiN/NbN, синтезованого методом вакуумно-дугового осадження в режимі безперервного обертання підкладки, визначено вплив параметрів осадження, таких як потенціал зсуву та тиск робочого газу, на структурно-фазовий склад, механічні та адгезійні характеристики покриття.
2. Встановлено, що збільшення потенціалу зсуву від -100 до -200 В при стабільному тиску робочого газу 0,53 Па призводить до збільшення параметрів кристалічних ґраток TiN і δ -NbN, розмірів кристалітів і рівня мікронапружень, а також до формування переважаючого росту текстури в площині (200). Зниження тиску робочого газу до 0,05 Па призводить до формування в покритті кубічної нітридної фази на основі нітридів титану та ніобію (Ti, Nb)N. Текстура таких зразків є складною (має декілька складових) і характеризується проміжним станом при трансформації кристалографічних площин (200) в (111). Розмір ОКР ґратки становить близько 6,3 нм, а рівень мікродеформацій змінюється в межах $(1,82 - 1,38) \times 10^{-3}$.
3. Максимальні значення механічних параметрів, зокрема твердості отримано для зразка, синтезованого за потенціалу зсуву -200 В і тиску робочого газу 0,53 Па, які складають: твердість 34,4 ГПа, модуль Юнга 412 ГПа, відношення $H/E^* = 0,083$ і відношення $H^3/E^{*2} = 0,23$.
4. Випробування адгезійної міцності вказують на когезійний механізм руйнування покриття, який пов'язаний з пластичною деформацією та

утворенням втомних тріщин у матеріалі. Навантаження, що призводить до пластичного стирання зразка, становить понад 49,76 Н, що свідчить про високий ступінь міцності покриття та високі адгезійні властивості контакту між покриттям і основою.

РОЗДІЛ 5

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОСАДЖЕННЯ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ (TiSi)N/CrN

Покриття на основі CrN добре відомі своєю більш високою пластичністю і в'язкістю руйнування, нижчим коефіцієнтом тертя і відмінною стійкістю до окислення та корозії в порівнянні з покриттями TiN, які широко використовуються в різних сферах [101, 102]. Більш низькі коефіцієнти тертя покриттів CrN забезпечують кращу зносостійкість ніж покриття TiN в умовах сухого ковзання; крім того, їх висока ударна в'язкість запобігає зародженню та розповсюдженню тріщин в ерозійних середовищах. З цих причин покриття CrN використовувалися для захисту ріжучих інструментів при обробці сплавів на основі міді, алюмінію та титану [103] і стали успішною альтернативою покриття TiN для захисту інструментів для лиття під тиском. Однак покриття CrN знайшли обмежене застосування в інших галузях через їх відносно низьку твердість порівняно з TiN [104]. Останнім часом практично всі одношарові покриття дедалі менше задовольняють потреби промисловості та не завжди витримують вимоги до збільшення терміну їхньої експлуатації. Перспективними є нанокompatитні покриття на основі нітридів тугоплавких металів, які складаються з нанокристалічного нітриду зокрема TiN, введеного в аморфний Si₃N₄ [3, 73, 105] і мають високі фізико-механічні властивості. Крім того, аморфна фаза відіграє роль кисневого бар'єру, що уповільнює окиснення [3]. Однак між плівкою TiSiN і підкладкою існувала висока залишкова напруга, що викликає погану адгезію [106]. У той же час покриття на основі CrN зазвичай використовуються як тверде захисне покриття на інструментальних сталях для промислового застосування через його високу адгезійну міцність, хімічну стабільність і стійкість до високотемпературного окислення.

Тому в даному розділі дослідження покриття CrN використовували як проміжні шари для формування періодичної структури TiSiN/CrN. Таке

багатошарове покриття з шарами нанометрової товщини дозволяє досягти більш високої твердості, а також в'язкості руйнування в порівнянні з одношаровими покриттями за рахунок меж розділу, які перешкоджають руху дислокацій і різниці в модулі пружності шарів.

5.1. Вплив потенціалу зсуву та тиску азотної атмосфери на структуру та властивості багатошарових (TiSi)N/CrN покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження

Покриття були отримані методом вакуумно-дугового осадження. Формування покриттів здійснювалося з двох джерел (94 ат.% Ti, 6 ат. % Si) і Cr(99,9%) при безперервному обертанні закріплених на підкладках зразків зі швидкістю 8 об/хв, час осадження становив 1,5 год. Як матеріал зразків (18×18×3 мм) використовувалася нержавіюча сталь марки 12X18H9T. Були сформовані 3 серії зразків при різному тиску реакційного газу при потенціалі зсуву $U_b = -200$ В. Проведено оцінки товщини шарів, що осаджуються [107, 108]. Розрахунки проведені на основі теоретичної моделі, яка була описана в роботі [109], в якій при осадженні покриття на підкладку, що обертається, в процесі осадження поверхня виробу проходить по черзі зони безпосередньо біля діючих випарників, і зони, в яких осадження на підкладку не відбувається в результаті дії геометричних факторів. Отримано узагальнене рішення для оцінки товщини осаджуваного шару, що включає залежності від величини тримача із зразками (r) при даному радіусі R , а також від кута α , оскільки кутові величини у зазначених зонах та швидкості конденсації у довільній точці також будуть змінюватися (рис. 5.1).

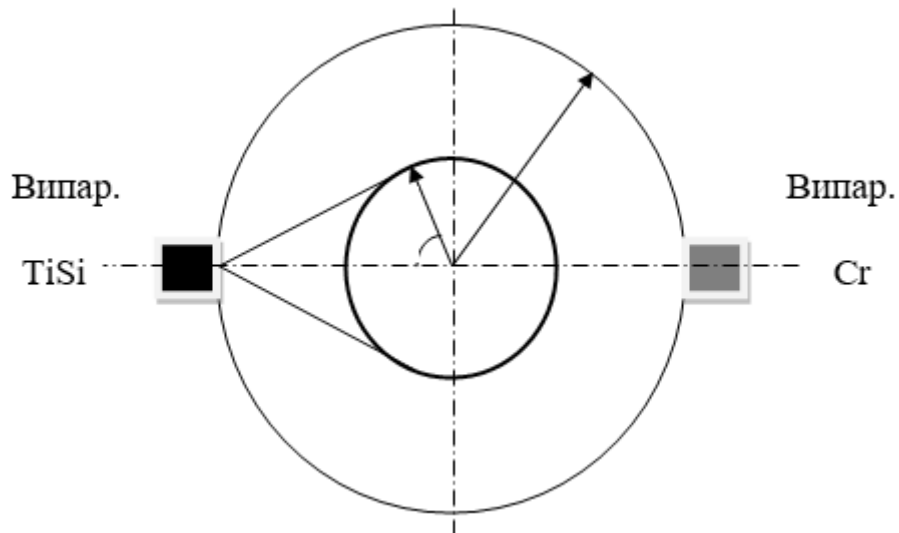


Рис.5.1. Схема осадження багатошарового покриття (TiSi)N/CrN з двох випарників на підкладку, що обертається [107].

У табл. 5.1 наведено результати розрахунку швидкостей осадження і товщини шарів покриття, що наноситься при одному обертанні тримача, для систем (TiSi)N/CrN.

Таблиця 5.1

Швидкості осадження вакуумно-дугових покриттів при осадженні на підкладку, що обертається.

Матеріал	R, мм	r, мм	r'	$\alpha_{кр}$, град	ω , об/хв	V_0 , нм/с	$h_{1об}$, нм
(TiSi)	200	125	0,625	51	8	0,69	3,21
Cr						0,75	3,49

Фізико-технологічні параметри осадження, а також елементний склад отриманих покриттів приведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Технологічні параметри осадження та склад покриттів

№	покриття	I _д , А	P _N , Па	U _б , В	Елементний склад покриттів. ат.%			
					Ti	Si	Cr	N
а	(TiSi)N/CrN	110/90	0,08	100	52,05	0,89	21,13	25,93
б		100/80	0,08	200	41,39	0,94	28,80	28,87
в		100/80	0,3	200	38,54	1,02	17,40	43,04
г		100/80	0,6	200	30,15	0,53	17,21	52,11

Результати аналізу елементного складу покриття (табл. 5.2) свідчить, що в покритті присутні в основному елементи, що входять до складу катода. Зі збільшенням потенціалу зсуву кількість титану та хрому зменшується.

На рис. 5.2 наведено зображення поперечного перерізу покриття (TiSi)N/CrN отриманого методом вакуумно-дугового осадження.

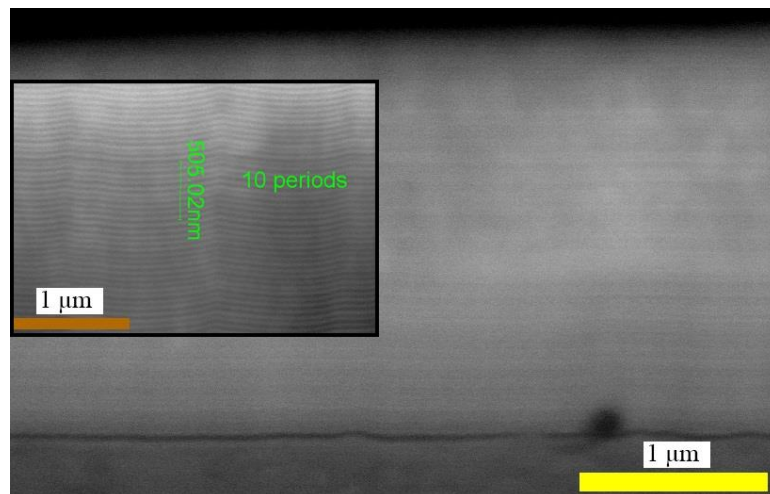


Рис.5.2. Фотографія поперечного перерізу покриття (TiSi)N/CrN, отриманого при $U_b = -100 \text{ V}$ і $P_N = 0,3 \text{ Pa}$

Невисокий вміст Si у покритті не привів до розшарування з утворенням SiN_x фази [45], що було підтверджено відсутністю піків, які відповідають цій фазі, на дифракційних спектрах (рис. 5.3). Вміст азоту, як і очікувалося, є мінімальним у разі отримання покриттів за найнижчого тиску $P_N = 0.08$ Па, а тому, як показав аналіз рентгенівських дифракційних спектрів (рис. 5.3), проявляється у зв'язаному вигляді формування двох фаз з сильним нітридоутворюючим титаном (з розчиненим кремнієм), утворюючи нітрид $\text{Ti}(\text{Si})\text{N}$ з кращою орієнтацією кристалітів з віссю [111] нітриду хрому CrN з віссю [111] (рис. 5.3, спектр 1).

З періодами решітки $0,4244$ нм (TiSiN) розмір ОКР становить $24,1$ нм та $0,4101$ нм для CrN , ОКР – $26,8$ (що проявляється на дифракційному спектрі 1 рис. 5.3) у вигляді двох рефлексів з відповідним положенням).

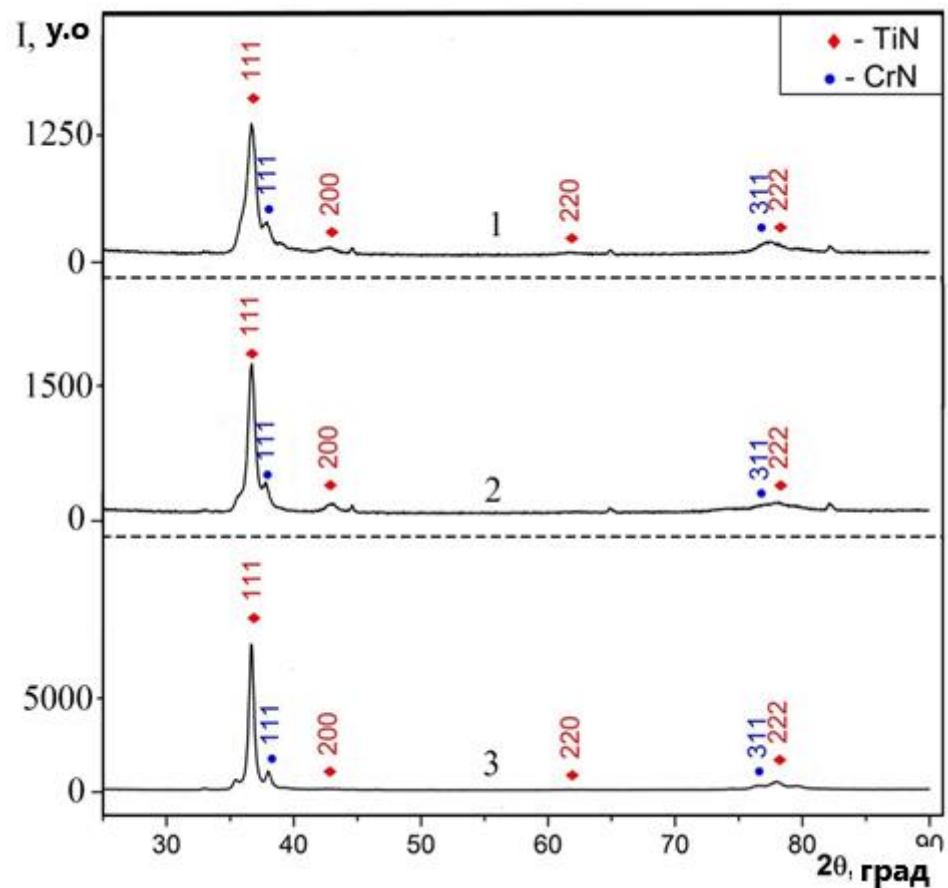


Рис. 5.3. Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ отриманих при $U_b = -200\text{В}$: 1 – $P_N = 0,08$ Па; 2 – $P_N = 0,3$ Па; 3 – $P_N = 0,6$ Па

Також на спектрах проявляються фази α -Ti і Cr, де вміст азоту настільки малий, що утворення нітридних фаз на їх основі стає неможливим. При збільшенні тиску азоту $P_N = 0,6$ Па за збереження того ж типу текстури [111] змінюється період решітки TiN $a = 0,4240$ нм, розмір ґратки ОКР становить $D = 12,9$ нм. Період ґрат нітриду CrN становить $a = 0,4109$ нм, розмір ґратки ОКР становить $D = 13,7$ нм. (рис. 5.3, спектр 3). Розподіл інтенсивності ліній свідчить про наявність текстури (111) у нітридах TiN та CrN. Таким чином, при утворенні тонких шарів матеріалу, які наносяться (близько 7 нм), що відповідає безперервному переміщенню підкладки від одного джерела до другого шляхом обертання підкладкотримача, при осадженні значно вища температура утворення нітриду титану (табл. 5.3) призводить до перерозподілу атомів азоту при низькому тиску, при осадженні від шарів Cr до Ti (процес також посилюється присутністю цих шарів Si), що супроводжується формуванням TiSiN і CrN. І тільки при великому тиску 0,6 Па, коли TiSiN насичується, йде утворення TiN і CrN.

Таблиця 5.3

Ентальпії утворення (ΔH) з двох бінарних нітридів металів деяких силіцидів на основі базових елементів [110,111].

ΔH	TiN	TiSi ₂	Si ₃ N ₄	CrN	CrSi ₂
кДж/ моль	-337,7	-171,0	-750	-123,2	-77,4

Відомо, що крім твердості та наведеного модуля Юнга важливою характеристикою функціональних покриттів є співвідношення H/E^* (пружна деформація руйнування) та H^3/E^{*2} (опір пластичної деформації). Співвідношення H^3/E^{*2} визначає рівень опору покриття пластичної деформації. Також індекс пластичності дозволяє оцінити деформацію контактуючих поверхонь [112, 113]. Результати розрахунків співвідношення H/E^* і H^3/E^{*2} для багатошарових покриттів, що розглядаються, представлені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Механичні характеристики багат шарових покриттів TiSiN/CrN

№серії	P_N , Па	U_b , В	Твердість H, ГПа	модуль пружності E, ГПа	H/E*	H ³ /E* ²
а	0,08	100	22,1	209	0,1	0,22
б	0,6	200	31,1	298	0,1	0,33
в	0,3	200	28,2	275	0,1	0,28
г	0,08	200	24,5	305	0,08	0,15

Розраховані значення H/E^* та H^3/E^{*2} для всіх отриманих покриттів демонструють високі показники значення опору пластичної деформації зразка. Велика величина відношення H^3/E^{*2} свідчить про стійкість покриття до тріщиноутворення та їх поширення. Необхідно відзначити, що максимальне значення твердості (31,1 ГПа) притаманне серії TiSiN/CrN отриманої при $P_N = 0,6$ Па, $U_b = -200$ В для яких характерні досить низькі значення розміру ОКР $D = 12,9$ нм (TiSi)N а CrN (13,7 нм) і найбільш сильна текстура зростання (111). З позиції структурної інженерії цей стан відповідає наявності нітридних фаз (TiSi)N і CrN з ізоструктурними кристалічними ґратами типу NaCl в обох шарах.

Також слід відзначити, що шари з меншою твердістю (CrN) перешкоджають поширенню тріщин у твердих шарах (TiSi)N при роботі в умовах динамічних навантажень, оскільки менш тверді нітридні шари хрому мають високу в'язкість руйнування, стійкість до деформації, що робить їх перспективним для використання в якості зносостійких покриттів.

Для визначення адгезійної міцності покриття на поверхню наносилися подряпини алмазним індентором типу Роквелла при навантаженні, що безперервно наростало. Відповідно до роботи [114] при тестуванні на адгезійну міцність залежно від різних значень критичних навантажень відбувалось

одночасно кілька фізико-хімічних процесів при стиранні, проте тільки L_C безпосередньо пов'язане з адгезійним руйнуванням.

У процесі випробувань здійснювалась реєстрація фізичних параметрів при різних значеннях прикладеного навантаження по довжині подряпини.

На рис. 5.4 наведено фото подряпини на поверхні покриттів (TiSi)N/CrN при $P_N = 0,6$ Па; $U_b = -100$ V, а також зміна усереднених значень коефіцієнта тертя μ (ліва шкала) та амплітуди акустичної емісії (права шкала).

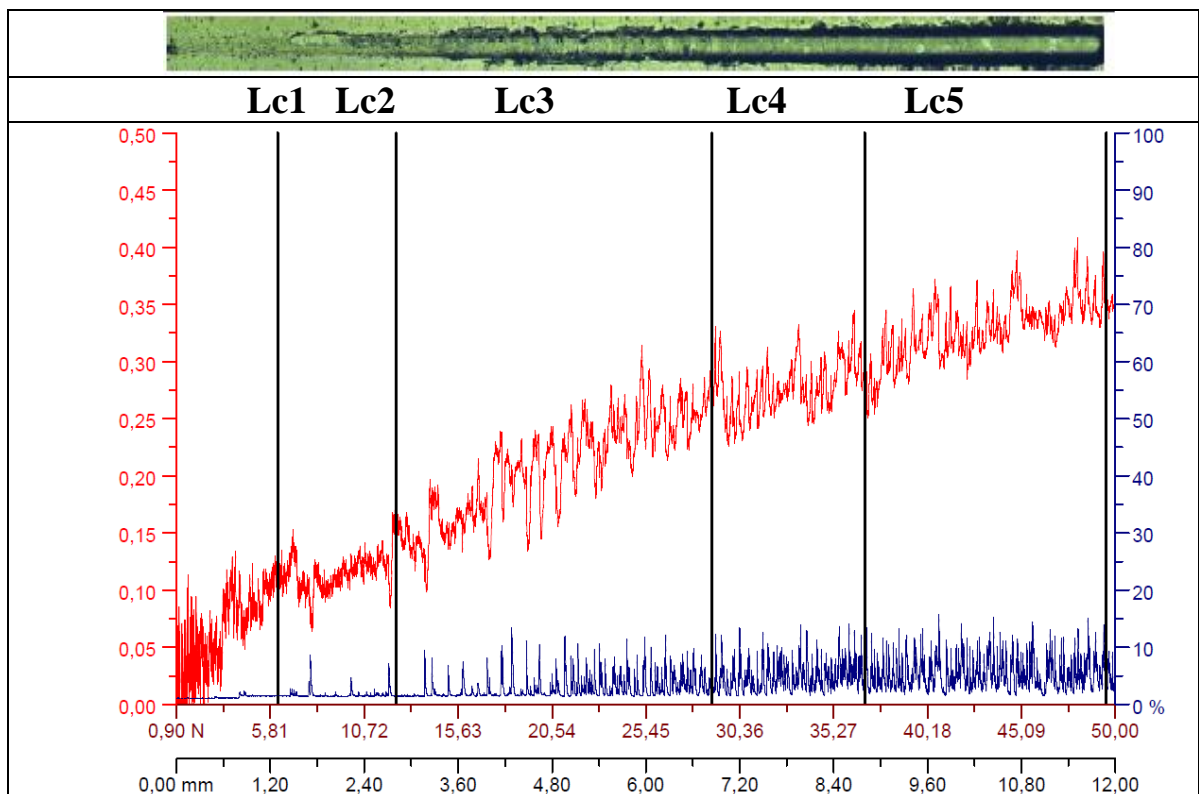


Рис. 5.4. Панорама подряпини на поверхні покриттів (TiSi) N/CrN та зміна усереднених значень амплітуди акустичної емісії та коефіцієнта тертя по довжині подряпин, отриманих вакуумно-дуговим методом

Для порівняння отриманих результатів використовувалися характеристики покриттів на основі систем (TiSi)N і CrN при тих же режимах, що і покриття (TiSi)N/CrN. Навантаження пов'язано не з руйнуванням покриття, а з наявністю дефектів на поверхні та у покриттях, отриманих вакуумно-дуговим методом. При збільшенні навантаження $P = 28,9$ Н (таблиця 5.5, L_{C3})

відбувається поява сколів по краях подряпини, що підтверджується незначним зростанням амплітуди акустичної емісії та коефіцієнта тертя; при цьому також зростає глибина проникнення індентора.

Отримані результати свідчать, що покриття на основі багатошарової системи (TiSi)N/CrN при скрайбуванні стираються, але не відшаровуються, тобто руйнуються за когезійним механізмом, пов'язаним з пластичною деформацією та утворенням тріщин втоми в матеріалі покриття.

Таблиця 5.5

Порівняльні результати адгезійних випробувань покриттів на основі систем (TiSi)N/CrN, (TiSi)N та CrN

Покриття	P_N , Па	$U_{b,V}$	L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}	L_{C4}	L_{C5}	μ
(TiSi)N/CrN	0,6	-100	6,19	12,4	28,9	36,89	49,54	0,35
(TiSi)N/CrN	0,6	-200	11,52	19,82	28,43	45,8	54,08	0,55
(TiSi)N	0,6	-100	9,54	12,48	18,36	48,86	45,33	0,55
CrN	0,6	-100	4,56	7,81	12,3	25,49	37,56	0,24

З боку покриття чиниться опір проникненню індентора, тому коефіцієнт тертя немонотонно зростає, а амплітуда сигналу АЭ трохи змінюється. Надалі зі збільшенням навантаження відбувається поява сколів та окремих луночок в покритті з обох боків подряпини (рис. 5.4, панорама подряпини), при цьому збільшується також глибина проникнення індентора. Утворення таких тріщин супроводжується зростанням амплітуди акустичної емісії та коефіцієнта тертя. Поява матеріалу підкладки на дні подряпини відмічена після досягнення навантаження $L_{C5} - 49,54$ Н (рис. 5.4 та табл. 5.5).

5.2. Вплив відпалу на фізико-механічні властивості багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN, отриманих методом катодного дугового осадження з газової фази

У цьому підрозділі представлено результати досліджень впливу температури відпалу на структурно-фазовий склад і механічні властивості багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, особливу увагу приділено зміні фізико-механічних властивостей покриттів [115].

Покриття наносили методом вакуумно-дугового осадження з двох випарників при безперервному обертанні підкладки зі зразками зі швидкістю 8 об/хв. Отримано 3 серії зразків покриття.

Катод зі сплаву TiSi (94 ат. %Ti та 6 ат. %Si) і катод на основі Cr марки X-99 (Cr 99,99 %) були використані як матеріали для випаровування. Як матеріал підкладки використовували сталь 12X18H9T (європейський аналог сталі SUS321) розміром 18x18x2,5 мм. Технологічні параметри осадження покриттів наведено в таблиці 5.6. Всі експериментальні покриття мають товщину шару (TiSi)N 3,2 нм і CrN 3,5 нм. Таким чином, товщина одного бішару в покритті становила 6,7 нм. Отримані покриття відпалювали у вакуумній печі VHT 8/22-GR при температурах 400 °C і 700 °C у вакуумі (0,003 ÷ 0,004) Па протягом 40 хв.

Таблиця 5.6

Фізико-технологічні параметри осадження покриттів (TiSi)N/CrN

Параметри	(TiSi)N/CrN		
	Серія		
	1	2	3
Катодні струми дуги TiSi/Cr I_d , А	110/90	110/90	110/90
Катодний струм фази TiSi/Cr I_{ph} , А	0,5/0,8	0,5/0,5	0,5/0,5
Негативний потенціал зсуву U_b , В	-100	-100	-200
Робочий тиск P_N , Па	0,6	0,2	0,6
Температура підкладки T , °С	250	250	250
Час осадження t , година	1,5	1,5	1,5
Примітки	Безперервне обертання підкладки		

Еволюція мікроструктури покриттів TiSiN з додаванням нанорозмірних шарів CrN проілюстрована на рис. 5.5.

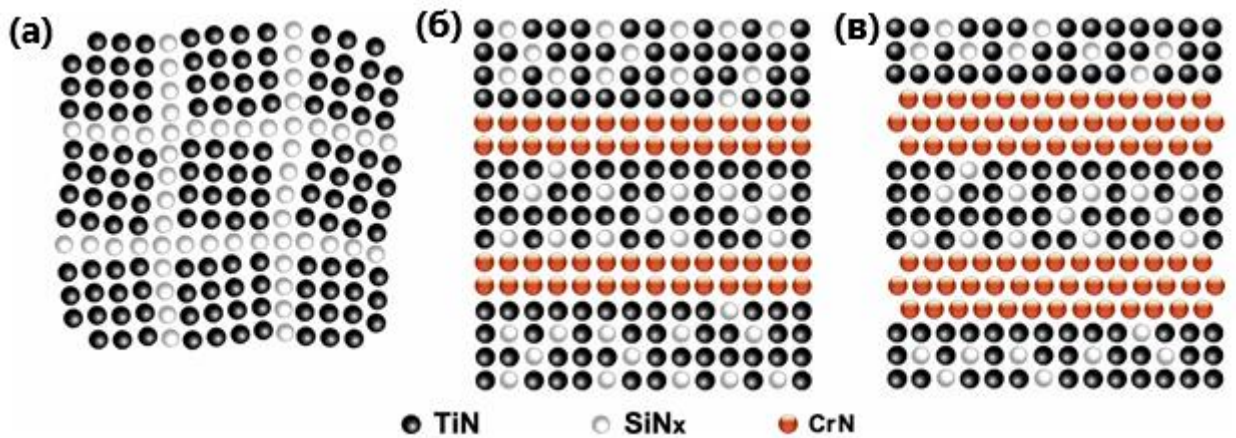


Рис. 5.5. Візуальне моделювання еволюції мікроструктури покриттів TiSiN після впровадження наномультитарів CrN різної товщини: (а) без наномультитарів CrN, (б) з наномультитарами CrN, (в) з збільшенням товщини наномультитарів CrN.

Як показано на рис. 5.5 а, покриття TiSiN має нанокompозитну структуру з нанокристалітами TiN, оточеними міжфазною фазою SiN_x. S. Veprek [116] припустив, що коли елемент Si додається до покриття TiN, SiN_x може

покривати кристали TiN через термодинамічну несумісність, що змушує новоприбулі TiN-утворюючі частинки повторно зароджуватися. В результаті всередині покриття $TiSiN_x$ формується нанокompatитна структура з нанокристалітів TiN, оточених фазою SiN. Згідно з нашими останніми дослідженнями [117, 118, 75], коли покриття TiSiN проявляє ефект надтвердості, між сусідніми нанокристалітами TiN може кристалізуватися міжфазна фаза SiN_x , яка може координувати дезорієнтацію між нанокристалітами і рости когерентно з ними, як показано на рис. 5.5 а.

При введенні наночарів CrN в покриття TiSiN, оскільки товщина і відстань між наночарами CrN мають той же порядок величини, що і середній розмір кристалітів TiN в TiSiN, нанокompatитна структура в покритті TiSiN легко трансформується в твердий розчин TiSiN. В результаті, наночарова структура TiSiN/CrN може бути сформована шляхом почергового осадження шарів TiSiN і CrN. Оскільки TiSiN і CrN мають кубічну структуру з центральним центром, шари CrN мають тенденцію до епітаксійного росту з шарами TiSiN, як показано на рис.5.5 б, для зменшення міжфазної енергії покриттів [119 - 121]. Як наслідок, покращується кристалічність покриття.

Зі збільшенням товщини шару CrN когерентна межа розділу може бути порушена через збільшення енергії деформації внаслідок різних параметрів ґратки шарів TiSiN і CrN. Як наслідок, структура епітаксійного росту між двома шарами може бути порушена, як показано на рис. 5.5 в, що призводить до деградації кристалічності.

У таблиці 5.7 наведено результати досліджень елементного складу покриттів.

Таблиця 5.7

Хімічний склад багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN (до відпалу)

Покриття	Серія	Елементний хімічний склад, ат. %			
		N	Ti	Si	Cr
(TiSi)N/CrN	1	53,41	26,08	0,83	19,67
	2	50,43	33,71	0,55	15,28
	3	52,11	30,15	0,53	17,21

Всі покриття мають дещо підвищений стехіометричний склад, що підтверджується співвідношенням металевих та азотних елементів $(Ti + Si + Cr)/N$. Видно, що максимальну кількість кремнію має плівка, отримана при від'ємному потенціалі зсуву $U_b = -100$ В і робочому тиску $P_N = 0,6$ Па. При збільшенні потенціалу зсуву до -200 В концентрація кремнію падає в кілька разів. Очевидно, це пов'язано з переважним розпиленням легких атомів кремнію з поверхні зростаючого покриття в результаті іонного бомбардування. Чим вищий потенціал зсуву і нижчий тиск газу в камері, тим сильніший цей ефект. Зі збільшенням від'ємного потенціалу зсуву концентрація хрому також зменшується, тоді як концентрація титану зростає.

Для отримання інформації про елементи в поверхневих шарах покриття використовували мас-спектрометрію вторинних іонів (SIMS). На рис. 5.6 показано репрезентативний мас-спектр позитивних іонів багат шарового покриття (TiSi)N/CrN. Загальний час напилення – 300 хвилин.

Аналіз результатів свідчить про наявність у спектрах позитивних іонів, зокрема, Ti, Cr, Si (на 28 - 30 хвилині з невеликою інтенсивністю), TiN, CrN, Ti₂, TiCr, Ti₂N, TiN₂₂ (ймовірно TiSi, оскільки їх практично неможливо розрізнити), а також Ti₃N, Ti₃(N₂)(Si), Ti₃(N₃)(SiN). У спектрі негативних іонів ідентифікується присутність SiN, TiN, CNI(Cr, Cr₂), які є максимальними на початку розпилення, потім зменшуються та досягають плато через 45 - 60 хвилин. Інтенсивність вторинного іонного струму для зв'язків TiN і Ti_x

відносно невелика в перші п'ять хвилин напilenня, потім різко зростає, проходить максимум і незабаром (через 45 - 60 хвилин) досягає плато.

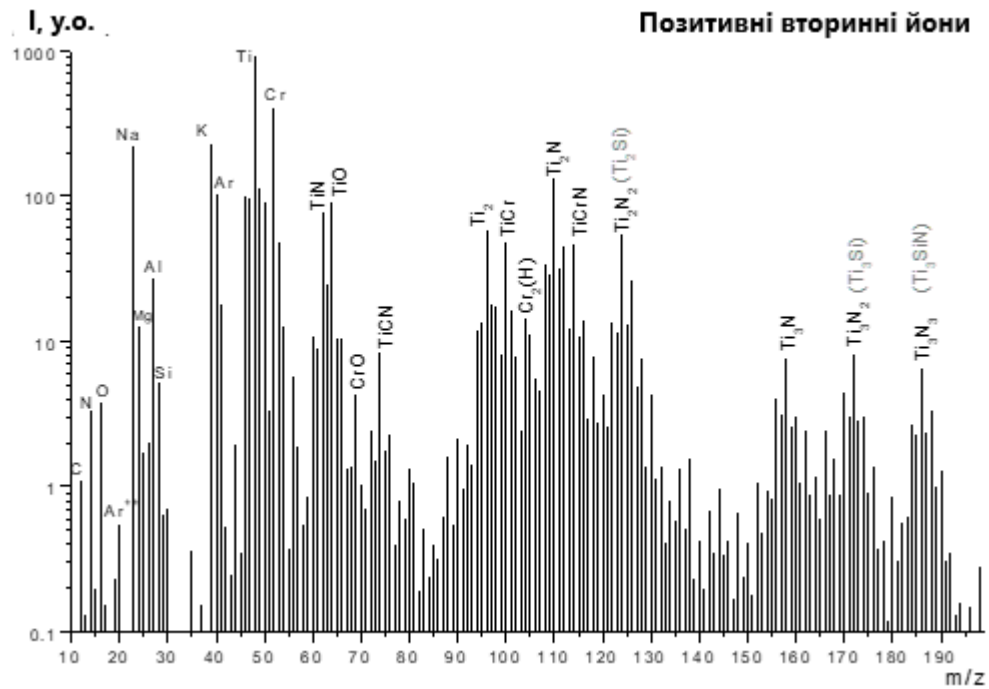


Рис. 5.6. Зображення спектра позитивних вторинних іонів в поверхні зразка (TiSi)N/CrN

На рис. 5.7 і рис. 5.8 наведено рентгеноструктурні спектри багатшарових покриттів (TiSi)N/CrN серій 1 і 2, отримані при від'ємному потенціалі зсуву $U_b = -100$ В і тисках робочого газу $P_N = 0,6$ Па і $P_N = 0,2$ Па, відповідно, до і після відпалу.

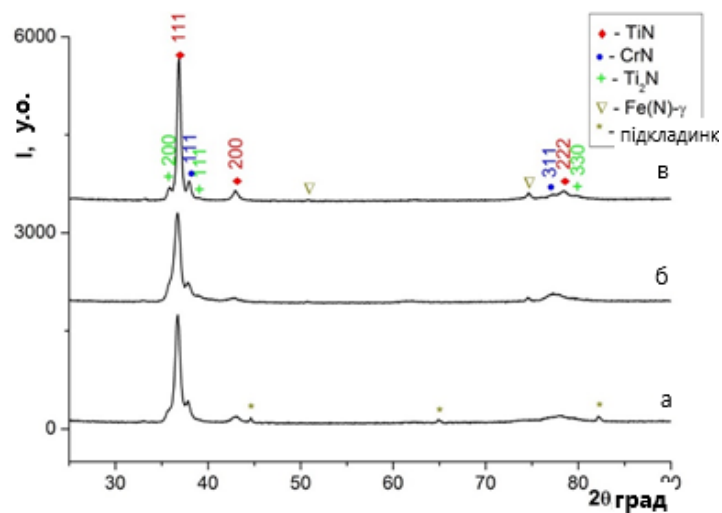


Рис. 5.7. Ділянки рентгенівських спектрів (TiSi)N/CrN покриття серії 1: а) у вихідному стані; б) після відпалу при 400 °С; в) після відпалу при 700 °С

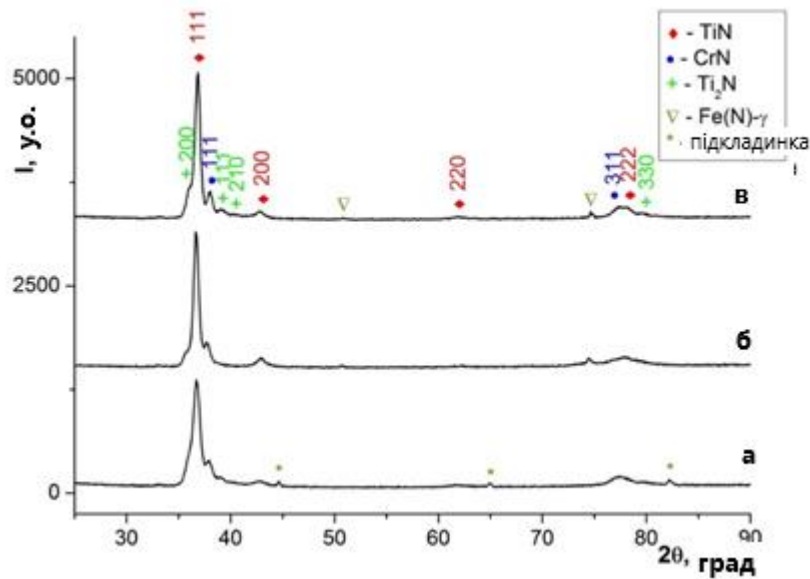


Рис. 5.8. Ділянки рентгенівських спектрів (TiSi)N/CrN покриття серії 2:

а) у вихідному стані; б) після відпалу при 400 °С; в) після відпалу при 700 °С

Дифрактограми багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN у вихідному стані (рис. 5.7) показують формування трьох основних нітридних фаз, зокрема, кубічного TiN (JCPDS 38-1420) і тетрагонального Ti₂N (JCPDS 23-1455), що виходять з шарів TiSiN, та кубічного CrN (JCPDS 65-2899) – з шарів CrN. Для цих покриттів присутність тетрагонального нітриду титану призводить до формування високого рівня мікрореформацій $\varepsilon = 7,5 \times 10^{-3}$. Основною кристалічною фазою експериментальних покриттів є TiN з кубічною структурою B1 (типу NaCl). Оскільки експериментальні покриття були отримані в умовах обмеженої рухливості адатомів (температура осадження низька, зокрема, 250 °С), дифузія Si з утворенням фази Si-N, що оточує зерна TiN, ускладнена. Тому утворення Si-N не було виявлено за допомогою РФА. Прикладання від'ємного потенціалу зсуву до підкладки під час осадження призводить до формування сильної осьової структури в покриттях з (111) віссю в напрямку, нормальному до поверхні, також збільшує кількість дефектів кристалічної структури та підвищує стискаючі напруження. Крім того,

найсильніший пік (111) виникає через кристалічність і більшу кількість фази TiN порівняно з CrN.

Параметр ґратки TiN в покритті (TiSi)N/CrN серії 1 становить $a = 0,4240$ нм, розмір ОКР – $D = 16,3$ нм. Параметр ґратки CrN становить $a = 0,4121$ нм, розмір ОКР – $D = 14,8$ нм. Параметри ґратки Ti₂N становлять $a = 0,5023$ нм і $c = 0,3037$ нм, розмір ОКР – $D = 15,4$ нм. Розподіл інтенсивностей ліній свідчить про наявність текстури в покритті. Так, кристаліти TiN і CrN переважно орієнтовані (111), їх кристалографічні площини паралельні поверхні зразка. У нітриді Ti₂N виявлено утворення інтенсивного піку від кристалографічної площини (200). Розмір ОКР дещо збільшується.

Параметр ґратки TiN в покритті (TiSi)N/CrN серії 2 становить $a = 0,4237$ нм, розмір ОКР – $D = 12,9$ нм. Параметр ґратки CrN становить $a = 0,4109$ нм, розмір ОКР – $D = 13,7$ нм. Параметри ґратки Ti₂N становлять $a = 0,4996$ нм і $c = 0,3051$ нм, розмір ОКР – $D = 15,6$ нм. Розподіл інтенсивностей ліній вказує на наявність домінуючої текстури [111] в TiN і CrN та текстури [200] в нітриді Ti₂N.

Після відпалу при 400 °С фазовий склад багат шарового покриття (TiSi)N/CrN серії 1 не змінився (рис. 5.7 б). Для всіх ідентифікованих фаз спостерігається незначне збільшення розміру ОКР, зокрема, $D = 17,9$ нм для TiN та $D = 14,7$ нм для CrN. Текстура покриття зберігається. Параметри ґратки кубічних нітридів TiN і CrN дещо збільшилися порівняно з початковим станом, зокрема, $a = 0,4244$ нм для TiN і $a = 0,4122$ нм для CrN. Однак параметри ґратки Ti₂N зменшилися до значень $a = 0,5016$ нм і $c = 0,3040$ нм. Слід також зазначити, що у вихідному стані зразка присутні лінії від підкладки (Fe- α ферит). Після відпалу лінії фериту зникають, але з'являються лінії аустеніту Fe- γ . Це свідчить про дифузію азоту з покриття в підкладку. Оскільки максимальна розчинність азоту у фериті Fe- α становить лише 0,4 ат. %, а максимальна розчинність азоту в аустеніті Fe- γ значно більша і становить близько 10,5 ат. %, то дифузія азоту в підкладку призводить до фазового

перетворення $\text{Fe-}\alpha \rightarrow \text{Fe-}\gamma$ в приповерхневому шарі. Рівень мікродеформації багат шарового покриття $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ серії 1 після відпалу при $400\text{ }^\circ\text{C}$ зменшується до значення $\varepsilon = 7,32 \times 10^{-3}$.

Підвищення температури відпалу багат шарового покриття $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ серії 1 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ також не призводить до зміни фазового складу покриття (рис. 5.7 в). Для всіх ідентифікованих фаз продовжується незначне збільшення розміру ОКР, але зміни текстури не спостерігається. На відміну від відпалу при нижчій температурі ($400\text{ }^\circ\text{C}$), відпал при $700\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до ще більшого зменшення параметрів ґратки всіх фаз (менше, ніж у вихідному стані). Зокрема, параметр ґратки TiN становить $a = 0,4223\text{ нм}$, розмір ОКР – $D = 21,4\text{ нм}$. Параметр ґратки CrN становить $a = 0,4104\text{ нм}$, розмір ОКР – $D = 24,6\text{ нм}$. Параметри ґратки Ti_2N становлять $a = 0,5013\text{ нм}$ і $c = 0,3036\text{ нм}$, розмір ОКР – $D = 23,8\text{ нм}$. Як і при відпалі при $400\text{ }^\circ\text{C}$, в рентгенівському дифракційному спектрі аустеніту присутні $\text{Fe-}\gamma$ лінії. Зменшення параметрів решітки може свідчити про зменшення макронапружень у покритті.

Після відпалу багат шарового покриття $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ серії 2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ фазовий склад не змінився (рис. 5.8 б). Для всіх ідентифікованих фаз спостерігається незначне збільшення розміру ОКР, зберігається текстура та покращується її рівень. Параметри ґратки всіх нітридів дещо збільшилися порівняно з початковим станом, зокрема, $a = 0,4243\text{ нм}$ для TiN , $a = 0,4130\text{ нм}$ для CrN та $a = 0,5022\text{ нм}$ і $c = 0,3053\text{ нм}$ для Ti_2N . Як і в попередньому покритті серії 2, в покритті серії 3 під час відпалу відбувається дифузія азоту з покриття в підкладку, що, в свою чергу, також призводить до фазового перетворення $\text{Fe-}\alpha \rightarrow \text{Fe-}\gamma$.

Підвищення температури відпалу багат шарових покриттів $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ серії 2 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ також не призводить до суттєвої зміни фазового складу (рис. 5.8 в). Для всіх ідентифікованих фаз розмір ОКР дещо збільшується, в той час як зміни домінуючої текстури не спостерігається. На відміну від відпалу при $400\text{ }^\circ\text{C}$, відпал при $700\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до зменшення параметрів ґратки всіх фаз, що може свідчити про релаксацію макронапружень у покритті. Так,

параметр ґратки TiN становить $a = 0,4226$ нм, розмір ОКР – $D = 17,9$ нм. Параметр ґратки CrN становить $a = 0,4098$ нм, розмір ОКР – $D = 17,6$ нм. Параметри ґратки Ti₂N становлять $a = 0,4982$ нм і $c = 0,3033$ нм, розмір ОКР – $D = 17,9$ нм. Подібно до відпалу при 400 °С, після відпалу при 700 °С на рентгенівському спектрі присутні Fe- γ лінії аустеніту.

На рис. 5.9 наведено рентгеноструктурні спектри багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN серії 3, отримані при тиску робочого газу $P_N = 0,6$ Па та від'ємному потенціалі $U_b = -200$ В, до та після відпалу.

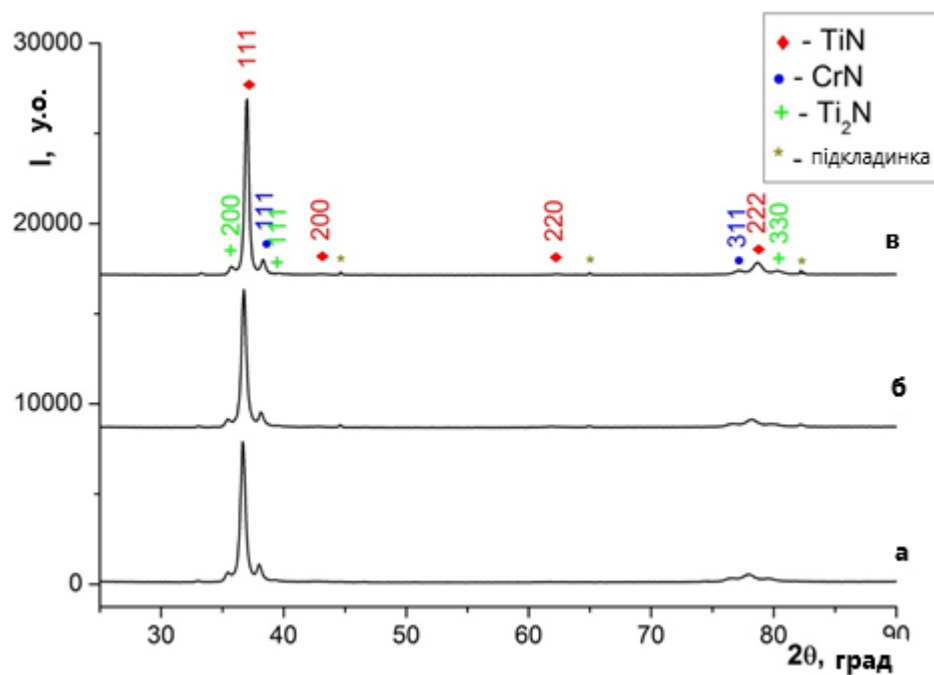


Рис. 5.9. Ділянки рентгенівських спектрів (TiSi)N/CrN покриття серії 3:

а) у вихідному стані; б) після відпалу при 400 °С; в) після відпалу при 700 °С

На дифракційних спектрах багат шарового покриття серії 3 (TiSi)N/CrN у вихідному стані (рис. 5.9 а) ідентифіковано утворення деревовидних основних фаз, зокрема, кубічних нітридів титану TiN і хрому CrN та тетрагонального нітриду титану Ti₂N.

Після відпалу багат шарового покриття (TiSi)N/CrN серії 3 при 400 °С (рис. 5.9 б) та при 700 °С (рис. 5.9 в) його фазовий склад не змінився, але збільшився ступінь кристалізації. На відміну від попередніх зразків, у цьому

зразку спостерігається послідовне зменшення параметрів ґратки для всіх ідентифікованих фаз.

Після відпалу при 700 °С параметр ґратки TiN становить $a = 0,4210$ нм, розмір ОКР – $D = 30,3$ нм. Параметр ґратки CrN становить $a = 0,4067$ нм, розмір ОКР – $D = 28,7$ нм. Параметри решітки Ti₂N становлять $a = 0,5025$ нм і $c = 0,2956$ нм, розмір ОКР – $D = 27,6$ нм. Ще однією особливістю цього покриття є те, що на рентгенівських знімках після відпалу були присутні феритні лінії, тобто дифузія азоту з покриття в підкладку була відсутня (пригнічена).

Елементний склад багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN усіх серій після відпалу порівняно з початковим елементним хімічним складом представлено в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8

Хімічний склад багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN (початковий, відпал)

Серія	Склад, ат. % початковий				Склад, ат. % відпал при 400 °С				Склад, ат. % відпал при 700 °С			
	N	Ti	Si	Cr	N	Ti	Si	Cr	N	Ti	Si	Cr
1	53,41	26,08	0,83	1	53,41	26,08	0,83	1	53,41	26,08	0,83	1
2	50,43	33,71	0,55	2	50,43	33,71	0,55	2	50,43	33,71	0,55	2
3	52,11	30,15	0,53	3	52,11	30,15	0,53	3	52,11	30,15	0,53	3

Видно, що при температурі 400 °С суттєвих змін у складі покриття не відбулося. Після відпалу при 700 °С вміст Si у верхніх шарах покриття збільшився внаслідок інтенсивної дифузії кремнію з глибини покриття до поверхні. Водночас слід зазначити, що при 700 °С процес відпалу супроводжується зміною стехіометрії покриттів. Всі покриття набувають субстехіометричного складу, оскільки концентрація N зменшується з (50,43 ÷ 53,41) до (48,18 ÷ 49,16) ат. %.

Результати вимірювань механічних властивостей багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN до і після відпалу представлені в таблиці 5.9.

Таблиця 5.9

**Механічні властивості багат шарових покриттів (TiSi)N/CrN
до і після відпалу**

Серія	Твердість Н, ГПа			Модуль Юнга Е, ГПа		
	до	400 °С	700 °С	до	400 °С	700 °С
1	27,8±0,42	29,1±0,44	28,8±0,43	311±4,7	297±4,5	309±4,6
2	26,5±0,4	27,4±0,41	26,9±0,4	309±4,6	299±4,5	289±4,3
3	31,1±0,47	32,8±0,5	30,9±0,46	298±4,5	311±4,7	301±4,5
	Н/Е*			Н ³ /Е* ²		
1	0,089	0,097	0,089	0,22	0,27	0,25
2	0,08	0,091	0,09	0,20	0,23	0,23
3	0,1	0,1	0,1	0,33	0,36	0,32

Очевидно, що всі експериментальні покриття є досить твердими (27,8 ÷ 31,1) ГПа у вихідному стані. Відпал покриттів при 400 °С збільшує твердість до (29,1 ÷ 32,8) ГПа. Подальше підвищення температури відпалу до 700 °С дещо знижує твердість покриттів до (28,8 ÷ 30,9) ГПа. Багат шарове покриття (TiSi)N/CrN серії 3, отримане при від'ємному потенціалі зсуву $U_b = -200$ В і тиску робочого газу $P_N = 0,6$ Па, має найкращі механічні властивості як у вихідному стані, так і після відпалу. Твердість покриття і модуль Юнга мають максимальні значення 31,1 ГПа і 298 ГПа (32,8 ГПа і 311 ГПа при 400 °С і 30,9 ГПа і 301 ГПа при 700 °С), відповідно. Вища твердість покриттів серії 3 пояснюється вищим рівнем кристалічності шарів TiSiN у багат шаровій структурі (згідно з моделлю Патшайдера [122]). Дійсно, через вищу концентрацію Si в шарах TiSiN покриттів серій 1 і 2, відповідно, низький рівень кристалічності шарів TiSiN, очікуються нижчі значення твердості порівняно з кристалічними шарами TiSiN з покриття серії 3.

Одним з параметрів, що характеризують структурний стан матеріалів, є критерій в'язкопластичності або пружний опір деформації Н/Е* [123-125]. У цій роботі експериментальні покриття демонструють високе значення Н/Е*, яке наближається до 0,1 (табл. 5.9, початковий стан і після відпалу), таким чином наближаючись до максимально можливого значення. Це свідчить про те, що

покриття (TiSi)N/CrN мають високу стійкість до пластичної деформації та розтріскування в результаті розподілу навантаження по великій площі. Крім того, вони матимуть хорошу ударну в'язкість при збереженні високої твердості.

Експерименти доводять, що стійкість покриття до розтріскування зростає зі збільшенням співвідношення H^3/E^2 . Ця характеристика покриття пропорційна величині опору синтезованого покриття пластичній деформації [126 – 128]. Значення H^3/E^2 досліджуваних покриттів є досить високими як у вихідному стані ($0,20 \div 0,33$), так і після відпалу при $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,23 \div 0,36$) та при $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,23 \div 0,32$), що свідчить про їхню досить високу стійкість до механічних навантажень без та під впливом температури.

5.3. Мікроструктура та механічних властивостей багатофазних та багатошарових покриттів на основі (TiAlZrNbY)N шляхом композиційного та структурного дизайну

Нові багатофункціональні покриття можуть бути розроблені на основі багатофазного підходу. Багатофазні нанокompatитні покриття мають тенденцію бути щільними і дрібнозернистими, оскільки стовпчастий ріст зерен переривається зародженням іншої фази [129]. Наявність великої кількості міжфазної області в багатошарових структурах може підвищити твердість і зносостійкість. Багатокомпонентні покриття з різними металевими та неметалевими легуючими елементами поєднують переваги окремих компонентів, що призводить до подальшого розвитку характеристик покриття. Потенціал для створення нових багатофункціональних покриттів дуже великий, використовуючи матеріали з високими трибологічними властивостями як окремі шари багатошарових покриттів, а також використовуючи багатокомпонентні покриття. Нітриди титану на основі фази γ -TiAl розглядаються для високотемпературних застосувань, особливо як термобар'єрні покриття для титанових сплавів [130]. Властивості TiAlN, які

роблять їх привабливими як покриття, включають видатну стійкість до окислення, низьку щільність і мікроструктурну стабільність при підвищених температурах, що впливають з природи їхньої кристалічної структури. Ефективність традиційного покриття TiAlN може бути додатково покращена шляхом додавання до його складу деяких перехідних металів, зокрема, цирконію (Zr) [131], ніобію (Nb) [132] і ітрію (Y) [133]. Додавання Zr до TiAlN-матриці призводить до подальшої стабілізації структури. Три металеві компоненти мають різні атомні радіуси та різні електронні конфігурації, що призводить до поведінки, яка спостерігається в матеріалах, загартованих у твердому розчині. Введення Nb в TiAlN значно підвищує зносостійкість і змінює переважний механізм зношування матеріалу з адгезійного зношування з втомним зношуванням (активне розтріскування) на абразивне з втомним зношуванням в результаті утворення в кристалічній структурі ГЦК ґратки твердих площин (111). Включення Y в TiAlN-матрицю призводить до значного подрібнення зерен і більш рівноосьової структури завдяки безперервному процесу зародження.

Мета цього дослідження була двоякою. По-перше, вивчити структуру покриття (TiAlZrNbY)N, включаючи дослідження його багатофазного складу, розподіл елементів у наночастицях покриття та функціональні властивості. По-друге, розглянути зміну структури та властивостей при формуванні багатошарових мультифазних покриттів (TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY та (TiAlZrNbY)N/CrN.

Експериментальні покриття наносили методом реактивного катодно-дугового випаровування в установці "Булат-6". В якості основної мішені використовували багатокомпонентний катод $Ti_{0,46}Al_{0,20}Zr_{0,19}Nb_{0,07}Y_{0,08}$. Катод Cr з чистотою 99,6 % використовувався як додаткова мішень у разі осадження багатошарового покриття. Як матеріал підкладок використовували пластини з нержавіючої сталі AISI304. Розмір підкладок становив 18x18x2,5 мм. Для того, щоб забезпечити максимальну адгезію між тонким покриттям і сталеву підкладкою, останні були відполіровані і очищені ультразвуком протягом 7

хвилин в ацетоні і в етанолі перед установкою на подвійний обертовий тримач підкладки.

Таблиця 5.10

Технологічні параметри осадження покриттів

Покриття	T, °C	I _d , A	U _b , B	PN, Па	t, г
(TiAlZrNbY)N	250	110	-110	0,4	1,0
(TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY	250	110	-110	0,4/0,03	1,0
(TiAlZrNbY)N/CrN	250	100/90	-200	0,5	1,0

Мікрофотографії поверхні експериментальних покриттів наведено на рис. 5.10. Зі збільшенням потенціалу зсуву розміри крапель та їхня густина зменшуються для багатошарової системи покриттів (TiAlZrNbY)N/CrN (рис. 5.10 в). Збільшення енергії бомбардування зі зростаючим потенціалом зсуву призводить до збільшення рухливості адатомів, а також до зростання стискаючих напружень.

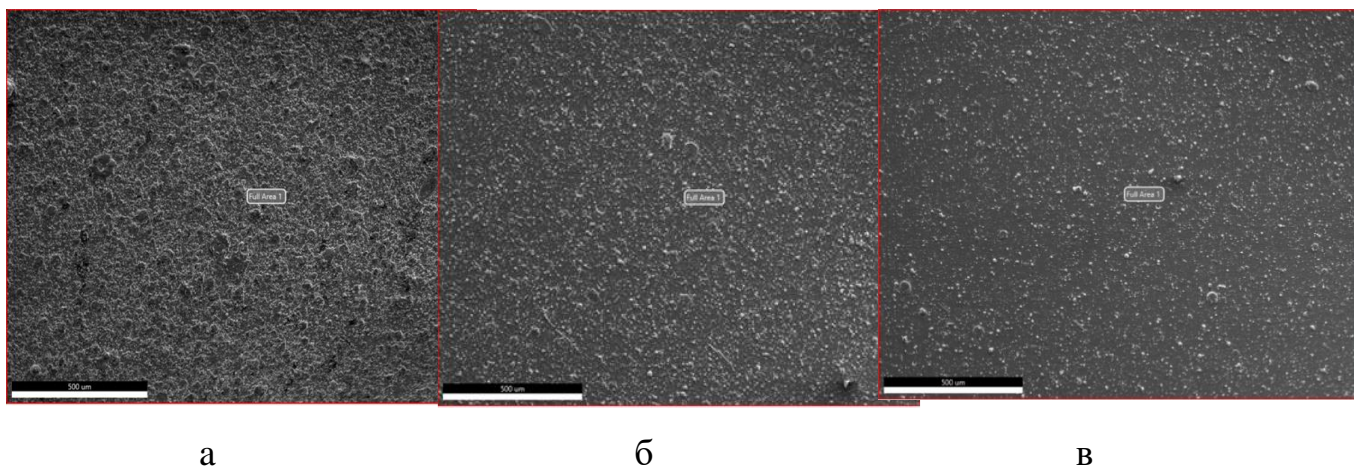


Рис. 5.10. СЕМ зображення поверхні та елементний склад покриттів (TiAlZrNbY)N (а), (TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY (б) та (TiAlZrNbY)N/CrN (в)

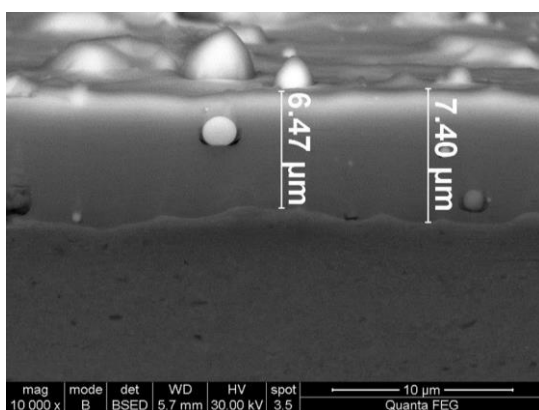
Таблиця 5.11

Елементний склад покриттів

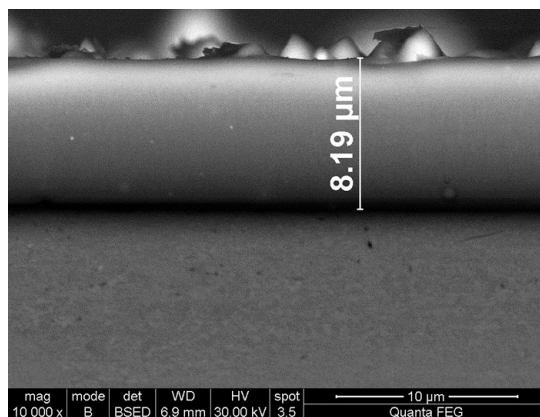
Покриття	Концентрація елементів ,ат%						
	N	Ti	Al	Zr	Nb	Y	Cr
а	33,2	29,8	4,8	17,8	7,8	6,6	
б	33,8	35,6	4,5	16,3	6,5	3,3	
в	22,6	36,3	0,8	12,5	6,5	1,8	21,8

Це сильно впливає на ріст і розвиток крапель, а особливо на їхнє втручання в ріст нітриду, що лежить на них. Ми припускаємо, що зі збільшенням рухливості адатомів, зародження і ріст нітридних фаз на краплях сприяють утворенню більш щільної і компактної морфології. Таким чином, при аналізі морфології поверхні можна побачити, що вона стає більш гладкою зі збільшенням потенціалу зсуву. Багатошарова архітектура не має значного впливу на розмір і кількість генерованих частинок. Атомні концентрації всіх елементів на поверхні осаджених покриттів показано в табл. 5.11. Загалом, збільшення напруги зсуву від -100 В до -200 В призводить до помітного зменшення концентрації атомів N. Можливим поясненням цього явища є те, що N, який є найлегшим елементом у покриттях, набагато легше повторно розпилюється з покриттів при вищій напрузі зсуву. Тим часом, захоплені додаткові атоми N можуть існувати в нерівноважних ділянках через нерівноважний процес осадження при реактивному катодному дуговому випаровуванні [133, 134]. Посилений ефект іонного бомбардування, спричинений збільшенням напруги зсуву, може надати атомам N більше енергії, щоб вони могли вилетіти з поверхні. Крім того, з усіх багатоелементних мішеней тільки концентрація атомів Al різко зменшується при напрузі зсуву -200 В, що можна пояснити тим, що Al має найменшу вагу і відносно високий вихід розпилення в багатоелементній мішені. При вищій напрузі зсуву перший

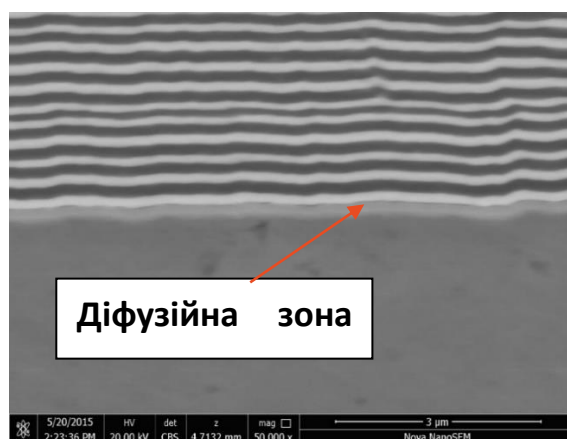
фактор полегшує розсіювання атомів Al високоенергетичними іонізованими частинками під час польоту від мішені до підкладки, тоді як другий сприяє переважному повторному розпиленню атомів Al з плівок високоенергетичними іонізованими частинками. Мікроструктура по всій товщині покриття, а також товщина були визначені шляхом дослідження зображень поперечного перерізу, представлених на рис. 5.11. Очевидно, що покриття мають щільну мікроструктуру, яка простягається від підкладки до поверхні, і не спостерігається жодних тріщин чи проміжків. Зокрема, покриття $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$ має компактну та краплинну структуру, тоді як структура багат шарового покриття $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ змінюється на безструктурну.



а



б



в

Рис. 5.11. СЕМ зображення поперечного перерізу покриттів $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$ та $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ (б, в) дифузійної зони покриття - підкладка

Вважається, що правильне збільшення напруги зсуву може інтенсифікувати іонне бомбардування і підвищити рухливість адатомів, що запобігатиме утворенню крапельної фази, тим самим сприяючи ущільненню плівки. Крім того, як показано на рис. 5.11, зміна мікроструктури покриттів супроводжується зменшенням їх товщини приблизно на 15 %. Перш за все, основним механізмом, що викликає зменшення товщини покриттів, є повторне розпилення, тобто прискорення потоку іонів при збільшенні струму мішені та збільшення кількості іонів, що надходять до поверхні підкладки в плазмі. Таким чином, зміна кількості джерел струму дуги з двох (110/100 А) на одне джерело 110 А під час осадження активує механізм повторного розпилення і призводить до зменшення загальної товщини покриття. Також на рис. 5.11 в зображена дифузійна зона між підкладкою і покриттям за рахунок іонного бомбардування поверхні зразків металевими іонами Cr та TiAlZrNbY [85].

Рентгенограми експериментальних покриттів показані на рис. 5.12. Через малу товщину осаджених покриттів структурна інформація про підкладку також представлена в їх рентгенограмах. Причому дифракційні піки, що представляють фази підкладки, збільшуються зі зменшенням напруги зсуву, оскільки товщина стає меншою при меншій нарузі зсуву. Очевидно, що тільки один набір з чотирьох дифракційних піків у площинах (111), (200), (220) і (222), що відповідають гранецентрованої кубічній (ГЦК) структурі типу NaCl, існує у всіх досліджуваних покриттях. Рентгенограми покриттів TiAlZrNbYN і (TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY вказують на очікувану основну кубічну структуру (у порівнянні зі стандартними положеннями піків кубічного TiN, кубічного AlN і кубічного ZrN [135]) рис. 5.12 а.

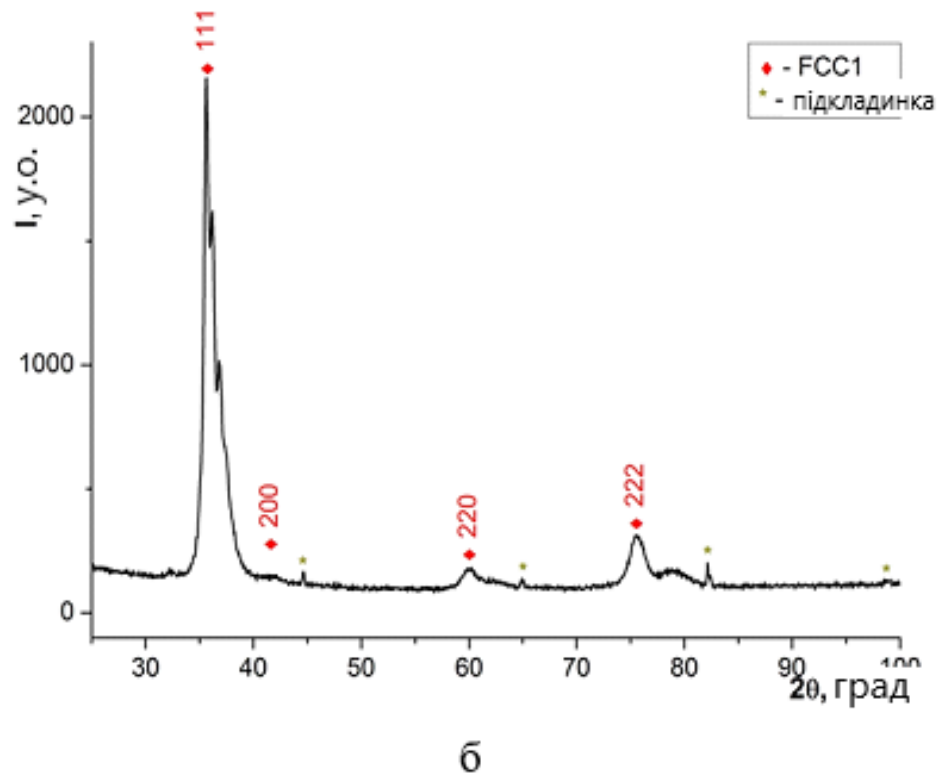
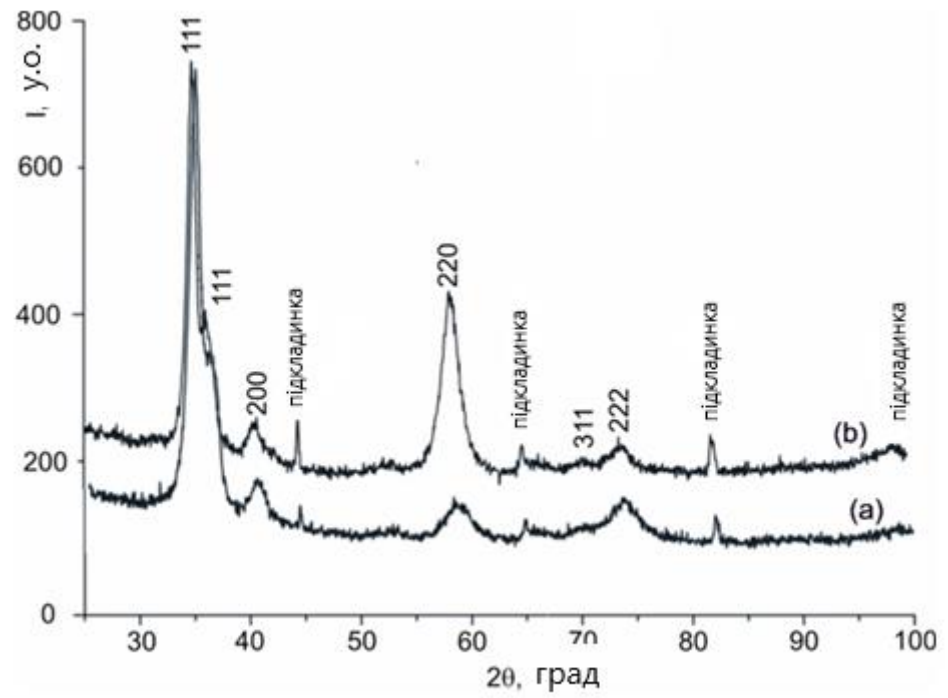


Рис. 5.12. Рентгенограми покриттів $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$ (зразок а), $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{TiAlZrNbY}$ (зразок б) (а) та $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ (в)

Крім того, для цих зразків можна виявити незначний внесок додаткової фази (див. підвищений фон XRD між кутами $2\theta \sim 30$ і ~ 35 град. на рис. 3 а), що

свідчить про утворення додаткової вюрцитної та нанокристалічної фаз, і узгоджується з попередніми повідомленнями [136-138]. Майрхофер та ін. [139] показали, що параметри ґратки гексагональної вюрцитної структурованої фази AlN зменшуються зі збільшенням вмісту Ti. Отже, плече піку при 2θ між $\sim 32^\circ$ і $\sim 35^\circ$ можна віднести до утворення твердого розчину на основі $Al_xTi_{1-x}N$ поряд з кубічним твердим розчином $Ti_{1-x}Al_xN$. Відповідні спостереження були також описані в роботах [140 - 144] за допомогою рентгеноструктурного аналізу та в [141 - 144] за допомогою методу досліджень SAED.

Для багат шарового покриття (TiAlZrNbY)N/CrN вміст Al становить менше 1,0 ат. %, тому рентгенограма вюрцитної фази не виявляється. Слід зазначити, що інтенсивність піку (111) кубічної фази зростає, в той час як інтенсивність (200) та інших піків поступово зменшується. Це чітко показує, що зі збільшенням потенціалу зсуву утворення кубічної фази стимулюється. Одне з основних можливих пояснень цього ефекту, який часто спостерігається дослідниками [145, 146], ґрунтується на більшій питомій густині кубічної фази по відношенню до вюрцитної фази. Отже, коли стискаючі напруження зростають, внаслідок збільшення енергетичного бомбардування зі зростаючим потенціалом зсуву, перевага надається фазі з більшою питомою густиною. Це добре узгоджується з комп'ютерними моделюваннями, які показують, що зі збільшенням стискаючих напружень кубічна фаза є кращою за гексагональну фазу типу вюрциту [147].

Через досить широкі та перекриваючі піки рентгенограм кристалічних фаз, визначення розмірів їх кристалітів є надзвичайно складним і дає велику похибку. Однак, оцінки Вільямсона-Холла показують, що розміри кристалітів експериментальних покриттів становлять ~ 12 нм для (TiAlZrNbY)N, 10 нм для (TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY і 6 нм для (TiAlZrNbY)N/CrN. Тут домінуючим фактором для малого розміру кристалітів є конкурентний дво-/багатофазний ріст, а не енергія частинок, що вдаряються під час росту. У цьому випадку потенціал зсуву має сильніший вплив на фазові фракції, ніж на розмір їх зерен.

Для експериментальних покриттів виявлено досить високі значення мікротвердості, а саме: 30,2 ГПа для $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$, 34,5 ГПа для $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{TiAlZrNbY}$ і 36,7 ГПа для $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$. Як видно з наведених вище результатів, напруга зсуву має значний вплив на кристалічну мікроструктуру, розмір зерен і морфологію поперечного перерізу покриттів. Тому в цьому дослідженні вважається, що еволюція твердості цих покриттів є результатом взаємодії між цими структурними факторами, а також фазової еволюції. Покриття $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$ та $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{TiAlZrNbY}$, які містять значно більшу кількість Al, ніж покриття $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$, демонструють нижчі значення твердості, що пов'язано з наявністю фази вюрциту. Отримане збільшення твердості з 30,2 ГПа до $\sim 36,7$ ГПа в основному базується на супутньому збільшенні частки кубічної фази в покритті $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ (рис. 5.12 б). Покриття з кубічною структурою $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, як правило, набагато твердіші та жорсткіші, ніж їхні аналоги з вюрцитною структурою [148, 149].

Дані критичних навантажень (L_{C1-5}), отримані в результаті скретч-тесту, представлені в таблиці 5.12. Відзначемо, що багатошарове покриття $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ демонструє кращу адгезійну стійкість, демонструючи руйнування покриття при найбільшому навантаженні 66,77 Н.

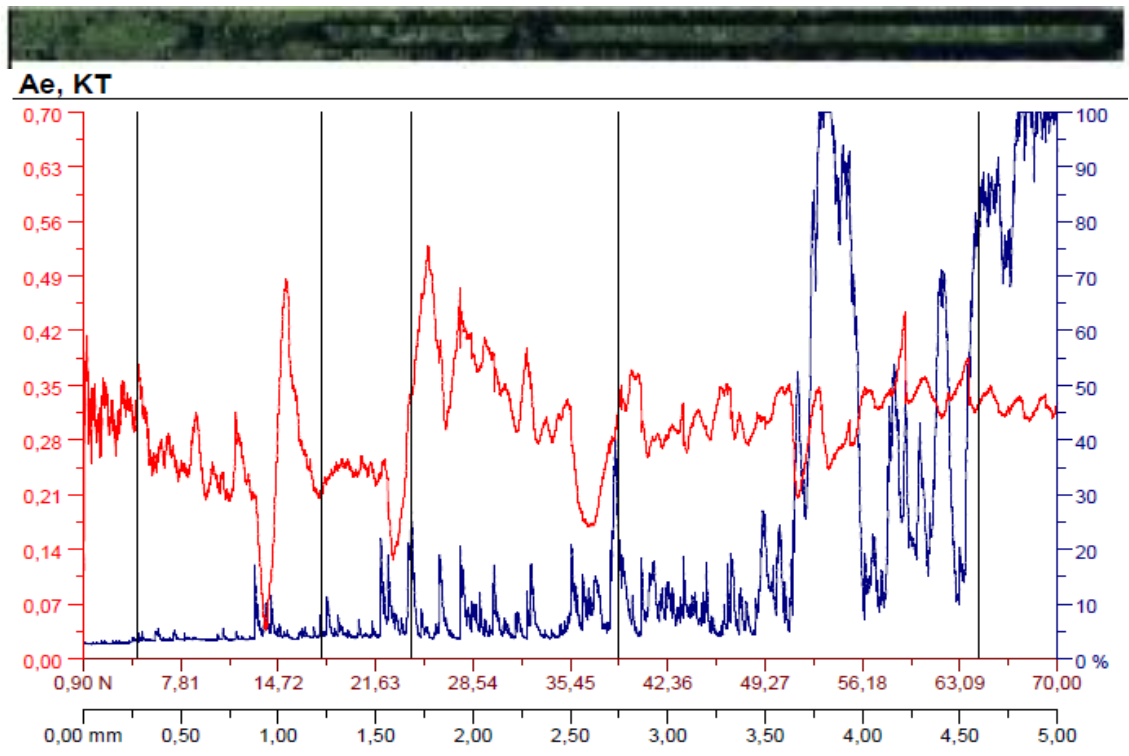
Таблиця 5.12

Критичні навантаження покриттів

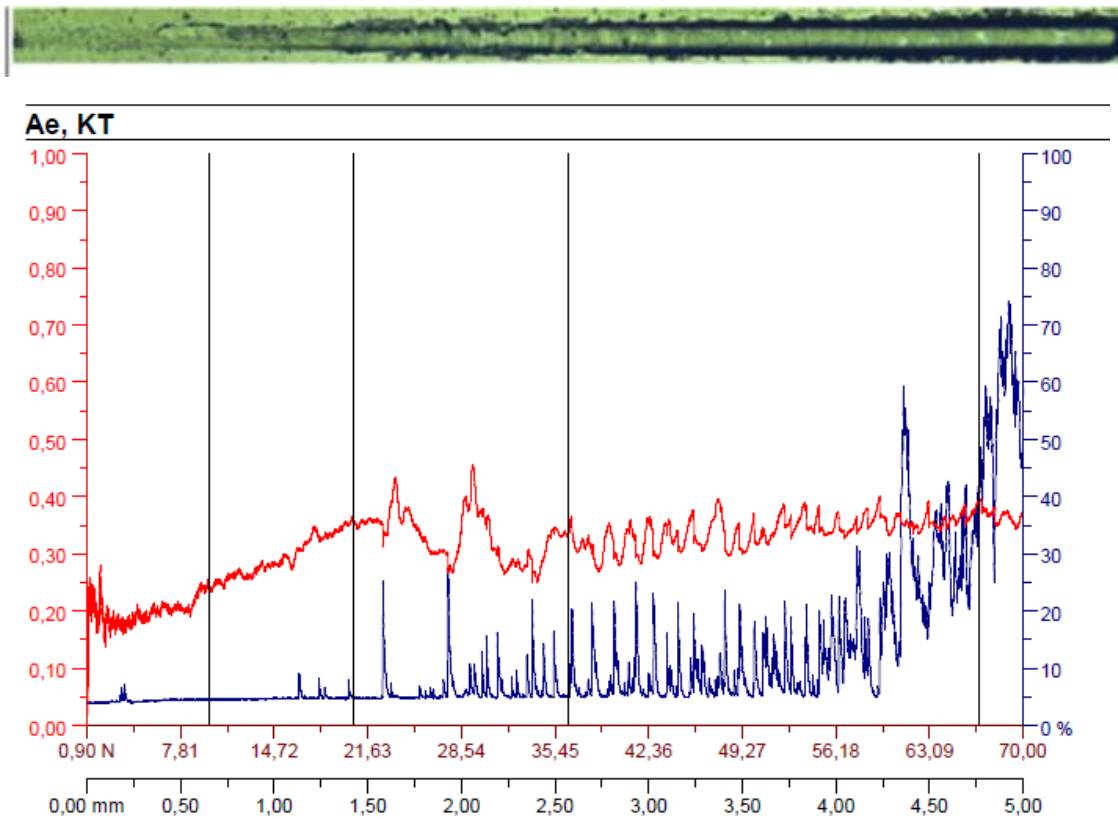
Покриття	Навантаження, Н				
	L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}	L_{C4}	L_{C5}
$(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$	3,24	15,37	21,86	30,13	56,15
$(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{TiAlZrNbY}$	4,64	17,75	24,14	38,91	64,41
$(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$	9,86	20,62	36,46	66,77	-

На рис. 5.13 представлено зображення повних слідів мікроподряпин та зареєстрована еволюція коефіцієнта тертя (КТ) та акустичної емісії (АЕ) по глибині в залежності від прикладеного навантаження при проведенні скретч-тесту. Поява флуктуацій коефіцієнта тертя та сигналів акустичної емісії при низьких навантаженнях (менше L_{C1}) пов'язана з наявністю дефектів на поверхні експериментальних покриттів. При збільшенні навантаження до L_{C2} відбувається утворення відколів по краях подряпини. Це підтверджується незначним піковим зростанням амплітуди акустичної емісії та коефіцієнта тертя, а також збільшенням глибини проникнення індентора. Після цієї точки всі сигнали акустичної емісії та коефіцієнта тертя стають більш «шумними», що свідчить про те, що пошкодження стає суцільним і починається повне відшарування покриття. Поява матеріалу підкладки в нижній частині подряпини відзначається при навантаженні більше 56 Н.

Поступове збільшення коефіцієнта тертя для покриття $(TiAlZrNbY)N/CrN$ вказує на те, що існує висока сила зчеплення між покриттям і підкладкою, що призводить до покращення зносостійких характеристик. Значні коливання коефіцієнта тертя, що спостерігаються для покриття $(TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY$, можна пояснити його структурою. Наявність шару металевої сполуки $TiAlZrNbY$ може призвести до значних коливань коефіцієнта тертя (зазубреність).



а



б

Рис. 5.13. Повна доріжка подряпини та графіки зміни середніх значень коефіцієнта тертя (ліва шкала, червона лінія) та амплітуди акустичної емісії АЕ (права шкала, синя лінія) вздовж подряпини для покриттів $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{TiAlZrNbY}$ (а) та $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}/\text{CrN}$ (б)

Початкове підвищення фізичних властивостей експериментальних покриттів можна пояснити наступним чином: (I) Попередніми дослідженнями встановлено, що нітридні покриття з переважною орієнтацією (111) зазвичай демонструють найвищі властивості завдяки геометрично-зміцнювальному ефекту [150]. Інтенсивність піку (111) поступово зростає, а потім стає домінуючою при напрузі зсуву -200 В (рис. 5.12 б). Очікується, що в цьому випадку міцність буде максимальною. (II) Безперервне зменшення розміру зерна з 12 нм до 6 нм призводить до значного ефекту подрібнення-зміцнення зерна. На основі ефекту Холла-Петча [151], зі зменшенням розміру зерна активність дислокацій обмежується межами зерен і запобігає поширенню тріщин вздовж меж зерен, тим самим покращуючи фізичні властивості покриттів. (III) Згідно з результатами, представленими на рис. 5.12 а, мікроструктура покриттів на основі $(\text{TiAlZrNbY})\text{N}$ трансформується від щільної та дефектної до компактної та бездефектної зі збільшенням напруги зсуву. Цей процес ущільнення значно зменшує порожнечі між зернами, що призводить до гранично-зміцнюючого ефекту [22] і, таким чином, сприяє підвищенню твердості та зносостійкості.

Висновки до розділу 5

1. Досліджено вплив параметрів вакуумно-дугового осадження на склад, структуру та властивості багатошарових нітридних покриттів системи $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$. Показано, що незалежно від парціального тиску азоту в покритті формується двох фазна система типу NaCl в обох шарах з кристалічною ГЦК ґраткою з переважною орієнтацією кристалітів з віссю [111] паралельно до підкладки.
2. Встановлено, що у багатошаровому покритті $(\text{TiSi})\text{N}/\text{CrN}$ наночарова періодична структура шарів рівна, плоска і не містить видимих дефектів, а межі їх розділу виразні. Розмір кристалографічного зерна $(\text{TiSi})\text{N}$ є найменшим (12, нм), а для $(\text{Cr})\text{N}$ – 13,7 нм серед зразків серії. Така система структури

забезпечує максимальне значення твердості та модуля Юнга ($H = 31,1$ ГПа, $E = 298$ ГПа). Різниця в структурі та властивостях багатошарових покриттів насамперед обумовлена відмінностями енергетичної дії іонів Ti, Si, Cr на радіаційно-стимульовані процеси формування шарів покриття.

3. Адгезійна міцність покриттів на основі (TiSi)N/CrN отримана при $P_N = 0,6$ Па, $U_b = -100$ В вище на 10 % порівняно з покриттями сформованими при $U_b = -200$ В. Коефіцієнт тертя $\mu = 0,35$ покриття на основі (TiSi)N/CrN при потенціалі зсуву $U_b = -100$ В порівняно з покриттям на основі (TiSi)N $\mu = 0,55$ значно нижче, а в порівнянні з покриттям CrN ($\mu = 0,24$) – вище.

4. Отримані покриття на основі (TiAlZrNbY)N показали високі фізичні властивості. Міцність зчеплення найкращого покриття (TiAlZrNbY)N/CrN, з точки зору критичного навантаження, перевищувала 66 Н, твердість 36 ГПа, а коефіцієнт тертя був нижчим за 0,45.

5. Рентгеноструктурний аналіз виявив формування основної однофазної кубічної структури з незначною фазою вюрциту для покриттів з високим вмістом Al. Оцінки Вільямсона-Холла показали, що розмір кристалітів експериментальних покриттів коливається в межах 6 – 12 нм.

6. Виявлено високі значення мікротвердості, а саме: 30,2 ГПа для (TiAlZrNbY)N, 34,5 ГПа для (TiAlZrNbY)N/TiAlZrNbY і 36,7 ГПа для (TiAlZrNbY)N/CrN.

ВИСНОВКИ

Результати досліджень, отримані при виконанні роботи, дозволили вирішити задачу створення покриттів на основі багатофазних і багатоелементних систем, структурно-фазові властивості яких покращують експлуатаційні характеристики різних виробів, що експлуатуються в умовах високих температур, у тому числі ріжучого інструменту.

За результатами досліджень можна зробити такі узагальнюючі висновки:

1. Вперше проведено комплексне дослідження впливу розмірного фактору на фізико-механічні властивості функціональних покриттів (TiSi)N/NbN.
2. Зразки, отримані при високому значенні тиску робочого газу (0,53 Па), мають вищу твердість (>27 ГПа) і вищий модуль Юнга (>340 ГПа). Водночас збільшення потенціалу зсуву до -200 В призводить до формування покриття з найкращими механічними властивостями, що характеризуються $H = 34,4$ ГПа і $E = 412$ ГПа, відношення H/E^* - 0,083 і відношення H^3/E^{*2} - 0,23. Дані параметри викликають збільшення у параметрі ґратки більше ніж на 2%, що є досить великою величиною.
3. Показано що у багатошаровому покритті (TiSi)N/CrN наночарова періодична структура шарів рівна, плоска і не містить видимих дефектів, а межі їх розділу виразні. Розмір кристалографічного зерна (TiSi)N є найменшим (12,9 нм), а для (Cr)N - 13,7 нм найбільший серед зразків серії. Максимальне значення твердості та модуля Юнга було досягнуто для серії зразків Б. $H = 31,1$ ГПа, $E = 298$ ГПа.
4. Адгезійна міцність покриттів на основі (TiSi)N/CrN отримана при $P_N = 0,6$ Па, $U_b = -100$ В вища на 10% порівняно з покриттями отриманими при $U_b = -200$ В. Коефіцієнт тертя покриття на основі (TiSi)N/CrN ($\mu=0,35$) при потенціалі зсуву $U_b = -100$ В порівняно з покриттям на основі (TiSi)N ($\mu = 0,55$) значно нижче, а для покриття CrN ($\mu = 0,24$) вище.
5. Показано, що нанорозмірна структура досліджуваних плівок зберігається при критичній для даної підкладки температурі відпалу (700oC)

, при цьому міцність зменшується менше ніж на відсоток. Досягнуте високе значення $H/E \approx 0,1$ вказує на високу ударну в'язкість покриттів при збереженні високої твердості.

- б. Отримані багатокомпонентні покриття на основі $(TiAlZrNbY)N$ показали високі фізичні властивості. Міцність щеплення найкращого покриття $(TiAlZrNbY)N/CrN$, з точки зору критичного навантаження, становила 66,77 Н, твердість - 36 ГПа, а коефіцієнт тертя був нижчим за 0,45.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bunshah R.F. Handbook of hard coatings deposition technologies, properties and applications. William Andrew Publishing, 2001. P. 560.
2. Pogrebnjak A.D., Ivasishin O.M., Beresnev V.M. Arc-evaporated nanoscale multilayer nitride-based coatings for protection against wear, corrosion, and oxidation. *Uspehi Fiziki Metallov*. 2016. Vol. 17, No. 1. P. 1 – 28.
3. Cavaleiro A. Nanostructured Coatings. Springer-Verlag, 2006. P. 648.
4. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
5. Кузмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс, 2008. 244 с.
6. Никитин М.М. Магнетронное распыление: эволюция схем напыления. *Физика и химия обработки материалов*. 2011. No. 2. С. 27–36.
7. Аксенов И.И., Аксенов Д.С., Андреев А.А., Белоус В.А., Соболев О.В. Вакуумно-дуговые покрытия. технологии, материалы, структура, свойства. ННЦ ХФТИ, 2015. 379 с.
8. Аксенов И.И. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. К.: «Наукова думка», 2012. 726 с.
9. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.
10. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000. Vol. 56. P. 159-172.
11. Сладковский И.В. Направления развития магнетронных распылительных систем. Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2007. No. 2(18). 112-121 с.
12. Лисенков А.А. Вакуумно-дуговые источники плазмы. С-П.: Энергоатомиздат, 2000. 208 с.
13. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Х.: ННЦ ХФТИ, 2005. 312 с.

14. Аксенов Д.А. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор. ВАНТ, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2007. Т. 90/(2). 190-203 с.
15. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия. Х.: НИЦ ХФТИ, 2010. 317 с.
16. Holleck H., Schier V. Multilayer pvd coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 76–77. P. 328-336.
17. Abadias G., Michel A., Tromas C. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202. P. 844–853.
18. Андриевский Р.А. Формирование структуры и микротвердость многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов Ti, Zr, Nb и С. ФизХОМ. 1992. No. 2. 99-103 с.
19. Helmersson U., Todorova S., Barnett S. A., Sundgren J.-E. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness. *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 62. P. 481–484.
20. Yashar P.C., Sproul W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum*. 1999. Vol. 55(3-4). P. 179-190.
21. Yao S.H. Evaluation of TiN/AlN nano-multilayer coatings on drills used for micro-drilling. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 197. P. 351-357.
22. Ziebert C., Ulrich S. Hard multilayer coatings containing TiN and/or ZrN: A review and recent progress in their nanoscale characterization. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 2006. Vol. 24. P. 554.
23. Pogrebnyak A., Ivashchenko V., Bondar O., Beresnev V., Sobol O., Zaleski R., Jurga S., Goy E., Konarski P., Postolnyi B. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing : Structure, properties, first-principles calculations. *Materials Characterization*. 2017. Vol. 134. P. 55–63.
24. Pogrebnyak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN

- multilayered systems. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2015. No. 48. P. 222–228.
25. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Бондар О.В., Abadias G., Chartier P., Постольный Б.А., Андреев А.А., Соболев О.В. Влияние толщины наноразмерного слоя на структуру и свойства многослойных покрытий TiN/MoN. ПЖТФ. 2014. Т. 40, No. 5. 59-66 с.
26. Maksakova O.V., Simoės S., Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Kravchenko Ya.O., Koltunowicz T.N., Shaimardanov Zh.K. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol.776. P. 679 – 690.
27. Maksakova O.V., Pogrebnjak O.D., Beresnev V.M. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr. *Uspehi Fiziki Metallov*. – 2018. Vol.19, No. 1. P. 25 – 48.
28. Maksakova O.V., Simoės S., Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Kravchenko Y.O., Beresnev V.M., Erdybaeva N. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings. *Materials Characterization*. 2018. Vol.140. P. 189 – 196.
29. Sobol O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Stolbovoy V.A., Meylekhov A.A., Postelnyk A.A., Dolomanov A.V. Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc-multilayer coating ZrN/CrN. БАИТ. 2016. No.1(101). P. 134-139.
30. Maksakova O.V., Pogrebnjak O.D., Beresnev V.M. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr. *Uspehi Fiziki Metallov*. – 2018. Vol.19. No. 1. P. 25 – 48.
31. Beresnev V.M., Klimenko S.A., Sobol' O.V., Grankin S.S., Stolbovoi V.A., Turbin P.V., Novikov V.Y., Meilekhov A.A., Litovchenko S.V., Malikova L.V. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo₂N/CrN vacuum-arc multilayer coatings. *Journal of Superhard Materials*. 2016. Vol.38, No 2. P.114-122.

32. Beresnev V.M., Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Grankin S.S., Stolbovoi V.A., Turbin P.V., Meilekhov A.A., Arsenko M.Y. Structure engineering in vacuum-arc-deposited coatings of the MoN-CrN system. *Technical Physics Letters*. 2016. Vol.42, No. 5. P.532-535.
33. Grankin S.S., Beresnev V.M., Sobol O.V., Nyemchenko U.S., Stolbovoy V.A., Turbin P.V., Meylehov A.A., Arsenko M.Ju. Mechanical properties of multilayered coatings MoN/CrN obtained by means of vacuum-arc deposition method. *East Eur. J. Phys.* 2015. Vol.2. No.3. P.22-25.
34. K. Smyrnova, M. Sahul, M. Haršáni, A. Pogrebnjak, V. Ivashchenko, V. Beresnev, V. Stolbovoy, M. Kusý, Ľ. Čaplovič, Mária Čaplovičová, Ľ. Vančo, L. Satrapinskyy. Nanolayer design, microstructure, and properties of the perspective nanocomposite coatings based on WN: experimental study and molecular dynamics simulation. *Nanomaterials*. 2022. No 12(3). P. 395.
35. Sandu C.S., Benkahoul M., Sanjinés R., Lévy F. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, No. 6. P. 2897-2903.
36. Sandu C.S., Sanjinés R., Benkahoul M., Medjani F., Lévy F. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. No. 7. P. 4083-4089.
37. Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. No. 21. P. 5063-5073.
38. Barshilia H.C., Deepthi B., Arun Prabhu A.S., Rajam K.S. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. No. 1-2. P. 329-337.
39. Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. Superhard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ composite materials. *J. Vac.Sci. Technol.* 1996. Vol. 14. P. 46-51.

40. Zhang C.H., Lu X.C., Wang H., Luo J.B., Shen Y.G., Li K.Y. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252, No. 18. P. 6141-6153.
41. Karankova P., Veprek-Heijman M.J.G., Zindulka O., Veprek S. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ coatings prepared by plasma CVD and PVD: A comparative study of their properties. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 163-164. P. 149-156.
42. Li Z., Miyake S., Kumagai M., Saito H., Muramatsu Y. Structure and properties of Ti-Si-N films deposited by dc-magnetron cosputtering on positively biased substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 42. P. 7510-7515.
43. Zhang R.F., Veprek S. On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti-Si-N-system *J. Materials Science and Engineering A*. 2006, Vol. 424. P. 128-137.
44. Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films. In: *Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, properties and Performance*, Ch. 5. 2007. London: Imperial College Press. P. 281-328.
45. Musil J., Zeman P. Hard amorphous a-Si₃N₄/MeN_x nanocomposite coatings with high thermal stability and high oxidation resistance. *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 127. P. 31-36.
46. Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476, No. 1. P. 1-29.
47. Pogrebnjak A.D. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties. In Books "Nanocomposites – New Trends and Developments", Ch. 6. InTech. 2012. P. 123-160.
48. Beresnev V.M., Sobol' O.V., Lytovchenko S.V., Pogrebnnyak A.D., Srebnyuk P.A., Novikov V.Yu., Kolesnikov D.A., Meilekhov A.A., Postel'nik A.A., Nemchenko U.S. Effect of Bias Voltage and Nitrogen Pressure on the Structure and Properties of Vacuum-Arc (Mo+Ti6%Si)N coatings. *Technical Physics*. 2017. Vol. 62, No 5. P. 795-798.

49. Beresnev V.M., Klimenko S.A., Sobol O.V., Litovchenko S.V., Pogrebnjak A.D., Srebnyuk P.A., Kolesnikov D.A., Meilekhov A.A., Postelnik A.A., Nemchenko U.S. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Usp. Fiz. Met.* 2019. No. 1. P. 25—48.
50. Pogrebnjak A., Smyrnova K., Bondar O. Nanocomposite Multilayer Binary Nitride Coatings Based on Transition and Refractory Metals: Structure and Properties. *Coatings*. 2019. Vol. 9. P. 155.
51. Farid Movassagh-Alanagh, Meisam Mahdavi Improving wear and corrosion resistance of AISI 304 stainless steel by a multilayered nanocomposite Ti/TiN/TiSiN coating. *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 18, P.100-428.
52. Manokhin A., Klymenko S., Beresnev V., Zakiev V., Klymenko S. To the Question of the Mechanism of the Effect of Coating on the Durability of Tools from PCBN. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2020. P.206-215.
53. Kravchenko Y.O., Goy E., Peplinska B., Iatsunskyi I., Zaleski K., Kempinski M., Beresnev V.M., Pshyk A.V., Pogrebnjak A.D. Micro-mechanical Investigation of $(Al_{50}Ti_{50})N$ Coatings Enhanced by ZrN layers in The Nanolaminate Architecture. *Applied Surface Science*. 2020. Vol.5. No. 43. P. 147-573.
54. Манохін А. С., Клименко С. А., Береснев В. М., Столбовой В. О., Клименко С. Ан., Мельнійчук Ю. О., Найденко А. Г., Рижов Ю. Е., Depu Li, Hongshun Wang Інтенсивність зношування різальних інструментів, оснащених PсBN із наночаровими захисними покриттями. *Сверхтвердые материалы*. 2020. No. 6, 74-84 с.
55. Lytovchenko S V., Beresnev V. M., Klymenko S. A., Mazilin B. O., Kovaleva M. G., Manohin A. S., Horokh D. V., Kolodiy I. V., Novikov V. U., Stolbovoy V. A., Doshchekina I. V., Gluhov O. V. Effect of Surface Pre-Treatment on Adhesive Strength of Multi-Component Vacuum-Arc Coatings. *East European Journal of Physics*. 2020. No.4. P.119-126.
56. Wan Q., Yang B., Liu H.D., Chen J., Zhang J. Microstructure and adhesion of MeN/TiSiN (Me = Ti, Cr, Zr, Mo, Nb_xAl_{1-x}) multilayered coatings

- deposited by cathodic arc ion plating. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 497. P. 143602.
57. Vereschaka A., Grigoriev S., Chigarev A., Milovich F., Sitnikov N., Andreev, N. Sotova C., Bublikov Ju. Development of a Model of Crack Propagation in Multilayer Hard Coatings under Conditions of Stochastic. *Force Impact Materials*. 2021. Vol. 14. P.260.
58. Sheng-Min Yang , Yin-Yu Chang , Dong-Yih Lin , Da-Yung Wang , Weite Wu Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 2176.
59. Jiansong Yi , Ji Xiong, Zhixing Guo, Tianen Yang , Junbo Liu, Qianbing You , Ding Fang , Ze Yu , Shaoxuan Gou, Sitao Chen. Growth, mechanical properties, and tribological performance of TiAlN/NbN and NbN/TiAlN bilayer coatings. *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. P.6208-6217.
60. Dongsen Geng , Ruikai Zeng , Zhengtao Wu , Qimin Wang. An investigation on microstructure and milling performance of arc-evaporated TiSiN/AlTiN film. *Thin Solid Films* .2020. Vol. 709. P.138243.
61. Yin-Yu Chang, Bao-Yu Chang, Chi-Sheng Chen Effect of CrN addition on the mechanical and tribological performances of multilayered AlTiN/CrN/ZrN hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol.433. P. 128107.
62. Руденко В.П., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Картмазов К.Г. Система управления нанесением сверхтвердых нанослойных вакуумно-дуговых покрытий. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2010. Т. 6/1(48). 66-69 с.
63. Богомолова Н.А. Практическая металлография . Москва. Высшая школа. 1978. 272 с.
64. Углов, В.В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: учебное пособие. Минск: БГУ. 2007. 164 с.
65. Уманский, Л.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия: Металлургия. 1982. 632 с.

66. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. - М.: МИСИС. 2002. 360 с.
67. Анищик В.М. Дифракционный анализ. В.М. Анищик, В.В. Поднарядов, В.В. Углов. Минск: Белорусский госуниверситет. 2002. 169 с.
68. URL: <https://finfocus.fi/media/tuoteliitteet/31/FALCON%20500%20series.pdf> (дата звернения 14.03.2023)
69. URL: <https://www.shimadzu.com/an/products/materials-testing/hardness-testing/index.html> (дата звернения 04.03.2023)
70. URL: https://www.hellopro.fr/documentation/doc_societe/217239_c02a6223096114b0a4e62023a7e32e57.pdf (дата звернения 14.03.2023)
71. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1986. Vol. A4. P. 3007-3014.
72. Vercammen K. A. Comparative study of state of the art diamond-like carbon films. K. Vercammen, H. Haefke, Y. Gerbig, A. Van Hulsel, E. Pflüger, J. Meneve. *J. Surface & Coatings Technology*. 2000. Vol. 133-134. P. 466-472.
73. Zhang X.D., W.J. Meng, W. Wang, L.E. Rehn, P.M. Baldo, R.D. Evans Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 177-178. P. 325-333.
74. Martin P.J., Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film deposited by vacuum arc deposition. *Surf. & Coat. Technol.* 2005. Vol. 200. P. 2228-2235.
75. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties. In Books "Nanocomposites. New Trends and Developments". Ch. 6. InTech. 2012. P. 123-160.
76. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Литовченко С.В., Иванов О.В. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумской государственный университет. 2012. 683 с.

77. Turbin, P.V., Beresnev, V.M., Horokh, D.V. Properties Evolution of Ion-plasma Coatings on the Base of Transition Metal Nitrides. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12. No. 5. Art. 05031.
78. Turbin, P.V., Horokh, D.V. Thermal effects on the surface morphology of an ion-plasma coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12. No. 4. Art. 04031.
79. Wei Li, Ping Liu, Peter K. Liaw Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. *Materials Research Letters*. 2018. Vol. 6. No. 4 . P.199-229.
80. Horokh D. V., Beresnev V. M., Lytovchenko S.V., Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Shvets U.S. Microstructure and High-hardness Effect in TiSiN/NbN Nanomultilayers: Experimental Research. *Int. research and practice conf. "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP-2021, 5-11 sept 2021*. Odessa. Ukraine 2021.
81. Horokh D.V., Maksakova O.V., Klimenko S.A., Lytovchenko S.V., Beresnev V.M., Glukhov O. V. The Influence of the bias potential answorking gas pressure on the properties of the ion-plasma multilayer coating TiSiN/NbN. *Journal of Superhard Materials*. 2022. Vol. 44. No. 6. P. 413–420.
82. Horokh D. V., Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Chyshkala V. O., Maksakova O.V., Stolbovoy V.A., Mazilin B.O. Influence of vacuum-arc deposition conditions on the structural phase state and mechanical characteristics of (TiSi)N/NbN coatings. *Int. research and practice conf. "Materials Science of Refractory Compounds", MSRC-2021, 25-28 May 2021.: abstr. Kyiv, Ukraine 2021*. P. 68.
83. Pogrebnjak A., Ivashchenko V., Bondar O., Beresnev V., Sobol O., Załeski K., Jurga S., Coy E., Konarski P., Postolnyi B. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: structure, properties, first-principles calculations. *Materials Characterization*. 2017. Vol. 134. P. 55 – 63.

84. O.V. Maksakova, S. Simoëš, A.D. Pogrebnjak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings. *Materials Characterization*. 2018. Vol. 140. P. 189 – 196.
85. Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Mazilin B. O., Horokh D. V., Stolbovoy V. A., Kolesnikov D. A., Kolodiy I. V., Zhanyssov S. Adhesion strength of TiZrN/TiSiN nanocomposite coatings on a steel substrate with transition layer. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12. No. 4. Art. 04030.
86. Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Klymenko S. A., Mazilin B. O., Kovaleva M. G., Manohin A. S., Horokh D. V., Kolodiy I. V., Novikov V. U., Stolbovoy V. A., Doshchechkina I. V., Gluhov O. V. Effect of surface pre-treatment on adhesive strength of multi-component vacuum-arc coatings. *East European Journal of Physics*. 2020. No. 4. P. 119–126.
87. Holleck H. Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle. Materialkundlich-Technische Reihe, Nr. 6 (Hrsg. G. Petzow). Gebrüder Borntraeger, Berlin — Stuttgart. 1984. P. 295 .
88. Oya G., Onodera Y., Transition temperatures and crystal structures of single-crystal and polycrystalline NbN_x films. *J. Appl. Phys.* 1974. Vol.45. P. 1389.
89. Oya G., Onodera Y., Phase transformations in nearly stoichiometric NbN_x. *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 4. P. 2833.
90. Maksakova, O.V., Zhanyssov, S., Plotnikov, S.V., Konarski, P., Budzynski, P., Pogrebnjak, A.D., Beresnev, V.M., Mazilin, B.O., Makhmudov, N.A., and Kupchishin, A.I., Microstructure and tribomechanical properties of multilayer TiZrN/TiSiN composite coatings with nanoscale architecture by cathodic-arc evaporation. *J. Mater. Sci.*. 2021. Vol. 56. P. 5067–5081.
91. Yushkov, G.Yu., Anders, A., Oks, E.M., and Brown, I.G., Ion velocities in vacuum arc plasmas. *J. Appl. Phys.*. 2000. vol. 88. P. 5618.

92. Zhang, S., Wang, H.L., Ong, S.E., Sun, D., and Xuan, L.B., Hard yet tough nanocomposite coatings – present status and future trends. *Plasma Processes Polym.* 2007. Vol. 4. P. 219–228.
93. Pshyk A., Kravchenko Y., Coy E., Kempniński M., Iatsunskyi I., Załęski K., Pogrebniak A., and Jurga S. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 350. P. 376–390.
94. Somiya S., Yoshimura M., Shinohara N. Reactions and phase relations in the system Ti-Si-N between 1400 C and 1650 C under 1 atm. N₂. *Rep. of the Res. Lab. of Engin.Mater.* Tokyo Inst. of Techn.. 1981. Vol. 6. P. 106–117.
95. Yashar P.C. and Sproul W.D., Nanometer scale multilayered hard coatings. *Vacuum.* 1999. Vol. 55. P. 179–190.
96. Sheinman, E., Superhard coatings from nanocomposites. Review of foreign publications. *Met. Sci. Heat Treat.* 2008. Vol. 50, No. 11-12. P. 600–605.
97. Veprek, S. and Reiprich, S., A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 268. No. 1–2. P. 64–71.
98. Paldey, S. and Deevi, S.C., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. *Mater. Sci.Eng. A* .2003. Vol. 342. P. 58–79.
99. Musil, J. and Jirout, M., Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5148–5152.
100. Leyland, A. and Matthews, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior. *Wear.* 2000. Vol. 246. No. 1–2. P. 1–11.
101. Ou Y.X., Lin J., Tong S., Sproul W.D., and Lei M.K.. Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 293. P. 21–27.

102. Cai F., Huang X., Yang Q., Wei R., Nagy D. Microstructure and tribological properties of CrN and CrSiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol.205. P.182-188.
103. Вакуумно-дуговые покрытия. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. Харьков: НИЦ ХФТИ.. 2010. 318 с.
104. Navinšek B., Panjan P., Milošev I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 1997. Vol 97. P.182-191.
105. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий УФН. 2009. Т. 179, No. 1. С. 35-64.
106. Zeman H. Physical and mechanical properties of sputtered Ti-Si-N films with a high (> 40 at. %) content of Si. H. Zeman, J. Musil, P. Zeman *J. Vac. Sci. Technol.* 2004. Vol. A22(3). P. 646-664.
107. Yang Sh.-Min, Chang Yi.-Yu., Lin D.-Yi., Wang Da-Yu., Wu W. Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process. *Surface & Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 2176–2181.
108. Beresnev V.M., Maksakova O.V., Lytovchenko S.V., Klymenko S.A., Horokh D.V., Manohin A.S., Mazilin B.O., Chyshkala V.O., Stolbovoy V.A. Correlating Deposition Parameters with Structure and Properties of Nanoscale Multilayer (TiSi)N/CrN Coatings. *East European Journal of Physics*. 2022. No.2. P. 112-117.
109. Горох Д. В., Мазілін Б. О. Литовченко С. В., Береснев В. М., Оценка возможности применения плазменных покрытий для защиты элементов энергетических устройств. *XV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 13–15 листоп. 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. 42 с.
110. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Картмазовов Г.Н., Андреев А.А. Слоистые Ti-Cr-N-покрытия, получаемые методом

- вакуумно-дуговой осаждения ВАНТ. 2007. No. 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационной материаловедение (90), 203-214 с.
111. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения: справочник. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М.: *Металлургия*. 1976. 560 с.
112. Самсонов Г.В. Силициды. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, П.В. Гельд. М.: *Металлургия*. 1979. 272 с.
113. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н.А. Мамека *Материаловедение. М: Наука и Технологии*. 2007. No. 11. 26-31 с.
114. Shtansky D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Kiriuhancev F.V., Moore J.J. Localized deformation of multicomponent thin films. *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 420-421. P. 330-337.
115. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1986. Vol. A4. P. 3007-3014.
116. Horokh D. V., Maksakova O. V. , Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Klimenko S. A., Grudnitsky V. V., Doshchekina I. V., Glukhov O. V. Influence of annealing on the physical and mechanical properties of (TiSi)N/CrN multilayer coatings produced by cathodic arc physical vapour deposition. *High Temperature Material Processes*. 2023. Vol. 27. No. 4. P. 1-14.
117. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H.-D., Nesladek P., Dollinger G., Bergmaier A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥ 105 GPa. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 133-134, P. 152-159.

118. Maksakova O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr. *Uspehi Fiziki Metallov*. 2018. Vol.19. No. 1. P. 25 - 48.
119. Maksakova O. V., Zhanyssov S., Plotnikov S. V., Konarski P., Budzynski P., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Mazilin B. O., Makhmudov N. A., Kupchishin A. I. Microstructure and tribomechanical properties of multilayer TiZrN/TiSiN composite coatings with nanoscale architecture by cathodic-arc evaporation. *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 5067-5081.
120. Beresnev V. M. M., Lytovchenko S. V., Maksakov O. V., Pogrebnyak A. D., Horokh D. V. Shvets U.S. Microstructure and High-hardness Effect in TiSiN/NbN Nanomultilayers: Experimental Research Procedures of 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP - 21). Odesa, Ukraine. Sept.5-11. 2021. P. 9568502.
121. Kim I.W., Li Q., Marks L.D., Barnett S.A. Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 892-894.
122. Li W., Liu P., Zhu X.D., Pan D., Zhang K., Ma F.C., Liu X.K. Effect of Si content on microstructural evolution and superhardness effect of TiN/CrAlSiN nanomultilayered films. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 650. P. 592-597.
123. Patscheider J., Zehnder T., and Diserens M. Structure–Performance Relations in Nanocomposite Coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 146–147. P. 201–208.
124. Firstov S.A. Gorban V.F., Pechkovsky E.P., Mameka N.A. Relationship between strength characteristics of materials and indicators of automatic indentation. *Materialovedenie*. - M: Science and Technology. 2007. No. 11. 26-31 c.
125. Patscheider J. Nanocomposite hard coatings for wear protection. *MRS Bull.* 2003. Vol. 28. P. 180-183.
126. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and negative bias sensing indentation experiments. *J.*

- Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1564-1583.
127. Musil J., Kunc F., Zeman Z., Poláková H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 154. No. 2-3. P. 304-313.
128. Veprek S., Reiprich S., Li S.Z. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si₃N₄ system. *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66. P. 2640-2642.
129. Firstov S.A. Features of deformation and fracture of micro- and nanocrystalline materials. *Progressive Materials and Technologies: In 2 Vols.* 2003. T. 2. P. 610-629.
130. Horokh D. V., Maksakova O. V., Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Klimenko S. A., Grudnitsky V. V., Doshchechkina I. V., Glukhov O. V. Influence of annealing on the physical and mechanical properties of (TiSi)N/CrN multilayer coatings produced by cathodic arc physical vapour deposition. *High Temperature Material Processes.* 2023.
131. R. Rachbauer, S. Massl, E. Stergar, D. Holec, D. Kiener, J. Keckes, J. Patscheider, M. Stiefel, H. Leitner, and P.H. Mayrhofer. Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. P. 023515.
132. Mayrhofer P. H., Rachbauer R., and Holec D. Influence of Nb on the phase stability of Ti-Al-N. *Scripta Mater.* 2010. Vol. 63. P. 807–810.
133. Rachbauer R., Holec D., Lattemann M., Hultman L. and Mayrhofer P. H. Electronic origin of structure and mechanical properties in Y and Nb alloyed Ti-Al-N thin films. *Int. J. Mater. Res.* 2011. Vol. 102. P. 735–742.
134. Pogrebnjak A., Maksakova O., Kozak C., Koltunowicz T. N., Grankin S., Bondar O., Eskermesov D., Drozdenko A., Petrov S., and Erdybaeva N. Physical and mechanical properties of nanostructured (Ti-Zr-Nb)N coatings obtained by vacuum-arc deposition method. *Prz. Elektrotechniczny.* 2016. Vol. 2016. No. 8. P. 180–183.
135. Beresnev V. M., Sobol O. V., Grankin S. S., Nemchenko U. S., Novikov V. Yu., Bondar O. V., Belovol K. O., Maksakova O. V. and Eskermesov D. K.

- Physical and mechanical properties of (Ti–Zr–Nb)N coatings fabricated by vacuum-arc deposition. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7. P. 388–394.
136. Saladukhin I. A., Abadias G., Michel A., Zlotski S. V., Uglov V. V., Tolmachova G. N. and Dub S. N. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN coatings. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 538. P. 32–41.
137. Martan J. and Beneš P. Thermal properties of cutting tool coatings at high temperatures. *Thermochim. Acta*. 2012. Vol. 539. P. 51–55.
138. Holec D., Rachbauer R., Chen L., Wang L., Luef D. and Mayrhofer P. H. Phase stability and alloy-related trends in Ti–Al–N, Zr–Al–N and Hf–Al–N systems from first principles. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1698–1704.
139. Mayrhofer P. H., Music D. and Schneider J. M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti_{1-x}Al_xN. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 094906.
140. Chen L., Moser M., Du Y. and Mayrhofer P. H. Compositional and structural evolution of sputtered Ti–Al–N. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 6635–6641.
141. Moser M., and Mayrhofer P. H. Yttrium-induced structural changes in sputtered Ti_{1-x}Al_xN thin films. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 357–360.
142. Moser M., Mayrhofer P. H., Székely L., Sáfrán G. and Barna P. B. Influence of bipolar pulsed DC magnetron sputtering on elemental composition and microstructure of Ti–Al–Y–N thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 148–155.
143. Székely L., Sáfrán G., Kis V., Horváth Z. E., Mayrhofer P. H., Moser M., Radnóczy G., Misják F. And Barna P. B. Crossover of texture and morphology in (Ti_{1-x}Al_x)_{1-y}Y_yN alloy films and the pathway of structure evolution. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 257. P. 3–14.
144. Franz R., Lechthaler M., Polzer C. and Mitterer C. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 2337–2345.

145. Franz R., Lechthaler M., Polzer C. and Mitterer C. Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2447–2453.
146. Holec D., Rovere F., Mayrhofer P. H. and Barna P. B. Pressure-dependent stability of cubic and wurtzite phases within the TiN-AlN and CrN-AlN systems. *Scr. Mater.* 2010. Vol. 62. P. 349–352.
147. Chen L., Paulitsch J., Du Y. and Mayrhofer P. H. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 954–2960.
148. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Prog. Mater. Sci.* 2006. Vol. 51. P. 1032–1114.
149. Qi Z. B., Sun P., Zhu F. P., Wang Z. C., Peng D. L. and Wu C. H. The inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surf. Coat. Tech.* 2011. Vol. 205. P. 3692–3697.
150. Veprek S. The search for novel, superhard materials. *J. Vac. Sci. Technol A.* 1999. Vol. 17. P. 2401–2420.
151. Xu Y., Li G. and Xia Y. Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr highentropy alloy nitride films deposited by HiPIMS. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 523. P. 146529.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Turbin, P.V., **Horokh, D.V.** Thermal effects on the surface morphology of an ion-plasma coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 4. Art. 04031.
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04031)
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів.)
2. Turbin, P.V., Beresnev, V.M., **Horokh, D.V.** Properties Evolution of Ion-plasma Coatings on the Base of Transition Metal Nitrides. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 5. Art. 05031
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05031](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05031)
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів)
3. Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., **Horokh D. V.**, Mazilin B. O., Stolbovoy V. A., Kolodiy I. N., Kolesnikov D. A., Grudnitsky V. V., Srebniuk P. A., Glukhov O. V. Tribotechnical properties of (TiZr)N/(TiSi)N multilayer coatings with nanometer thickness. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, Iss. 5. Art. 05037.
[https://doi.org/10.21272/jnep.11\(5\).05037](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05037)
(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні триботехнічних випробувань зразків з покриттями, а також аналізі результатів, написанні статті)

4. Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Mazilin B. O., **Horokh D. V.**, Stolbovoy V. A., Kolesnikov D. A., Kolodiy I. V., Zhanyssov S. Adhesion strength of TiZrN/TiSiN nanocomposite coatings on a steel substrate with transition layer. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 4. Art. 04030.
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04030](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04030).
(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні випробувань зразків з покриттями на адгезійну міцність, аналізі результатів, написанні статті)
5. Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Klymenko S. A., Mazilin B. O., Kovaleva M. G., Manohin A. S., **Horokh D. V.**, Kolodiy I. V., Novikov V. U., Stolbovoy V. A., Doshchekina I. V., Gluhov O. V. Effect of surface pre-treatment on adhesive strength of multi-component vacuum-arc coatings. *East European Journal of Physics*. 2020. Iss. 4. P. 119–126.
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-15>
(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні випробувань зразків з покриттями, аналізі результатів, написанні статті)
6. Beresnev V.M., Maksakova O.V., Lytovchenko S.V., Klymenko S.A., **Horokh D.V.**, Manohin A.S., Mazilin B.O., Chyshkala V.O., Stolbovoy V.A. Correlating Deposition Parameters with Structure and Properties of Nanoscale Multilayer (TiSi)N/CrN Coatings. *East European Journal of Physics*. 2022, No.2. P. 112-117.
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-2-14>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті)

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science

7. **Horokh D.V.**, Maksakova O.V., Klimenko S.A., Lytovchenko S.V., Beresnev V.M., Glukhov O. V. Influence of the Bias Potential and Working Gas Pressure on the Properties of the TiSiN/NbN Ion Plasma Multilayer Coating. *Journal of Superhard Materials*, 2022, Vol. 44, No. 6, pp. 413–420
<https://doi.org/10.3103/S1063457622060041>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті)
8. **Horokh D. V.**, Maksakova O. V. , Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Klimenko S. A., Grudnitsky V. V., Doshchekina I. V., Glukhov O. V. Influence of annealing on the physical and mechanical properties of (TiSi)N/CrN multilayer coatings produced by cathodic arc physical vapour deposition. *High Temperature Material Processes*. 2023, Vol. 27, Iss. 4, P.1-14
<https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2022046618>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів по вимірюванню твердості зразків з покриттям, інтерпретації результатів, написанні статті)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

9. **Горох Д. В.**, Мазілін Б. О. Литовченко С. В., Береснев В. М., Оценка возможности применения плазменных покрытий для защиты элементов энергетических устройств. *XV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 13–15 листоп.

2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 42.

(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні аналізу літературних даних, інтерпретації результатів, постерна доповідь)

10. **Horokh D. V.**, Beresnev V. M., Lytovchenko S.V., Maksakova O.V., Pogrebnyak A.D., Shvets U.S. Microstructure and High-hardness Effect in TiSiN/NbN Nanomultilayers: Experimental Research. *Int. research and practice conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP-2021, 5-11 sept 2021. : abstr. Odessa, Ukraine 2021.

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568502>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, написанні статті, доповідь)

11. **Horokh D. V.**, Beresnev V. M., Lytovchenko S. V., Chyshkala V. O., Maksakova O.V., Stolbovoy V.A., Mazilin B.O. Influence of vacuum-arc deposition conditions on the structural phase state and mechanical characteristics of (TiSi)N/NbN coatings. *Int. research and practice conf. "Materials Science of Refractory Compounds"*, MSRC-2021, 25-28 may 2021. : abstr. Kyiv, Ukraine 2021. P. 68

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, доповідь)

12. **Горох Д.В.**, Береснев В.М., Литовченко С.В., Чишкала В.О, Максакова О.В., Столбовой В.О, Мазілін Б.О., Шептуха О.Р. Багатошарові покриття (TiZr)N/WN, сформовані вакуумно-дуговим методом. *Int. research and practice conf. "High Purity Materials: Production, Application, Properties"*, 13-15 sept 2021, Kharkiv, Ukraine 2021. P. 19-20

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, аналізі літературних даних, проведенні експериментів, інтерпретації результатів, доповідь)

13. **Horokh D.V.**, Maksakova O.V., Beresnev V. M., Lytovchenko S. V. Improvement on the Microstructural and Nanomechanical Properties of (TiAlZrNbY)Nb-based Multiphase Coatings by Compositional and Structural Design. *Int. research and practice conf. "Nanomaterials: Applications and Properties"*, NAP-2022, 11-16 sept 2022, Kraków, Poland 2022. P. 03mtfc-28
(*Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів, написання тез.*)

ГОРОХ ДЕНИС ВАЛЕРІЙОВИЧ

Результат перевірки підпису

Підпис вірний

П.І.Б.

ГОРОХ ДЕНИС ВАЛЕРІЙОВИЧ

РНОКПП

3427613637

Організація (установа)

ФІЗИЧНА ОСОБА

Код ЄДРПОУ

Посада

Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для даних від Надавача)

14:06:45 11.12.2023

Сертифікат виданий

КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"

Серійний номер

5E984D526F82F38F04000000B59A3601D0B6A204

Тип носія особистого ключа

Захищений

Алгоритм підпису

dstu4145

Тип підпису

Кваліфікований

Формат підпису

CAAdES-T

Сертифікат

Кваліфікований