

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

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 багатошарових 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 багатошарових покриттів, а також зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Мета роботи полягає у визначенні умов формування нітридних багатошарових 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 $(\text{TiSi})\text{N/NbN}$, $(\text{TiSi})\text{N/CrN}$ 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 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 способом та зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними властивостями покриттів.

Предмет досліджень – елементний та фазовий склад, структурний стан, механічні властивості та триботехнічні характеристики багатошарових 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 %) 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