

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

Усі примірники дисертації є
ідентичними за змістом.
Голова спеціалізованої вченої ради
ФФ 64.051.037

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мазілін Богдан Олександрович

Гірка Ігор

УДК: 539.234/.216.2+621.793.18

ДИСЕРТАЦІЯ

**«СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМБІНОВАНИХ
НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ»**

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.



Б. О. Мазілін

Науковий керівник: Литовченко Сергій Володимирович, доктор технічних наук, професор

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Мазілін Б. О. **Структура та механічні властивості комбінованих нанокompозитних покриттів на основі керамічних матеріалів.** –

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, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню однієї з важливих **задач** сучасної прикладної фізики та фізики наноматеріалів, яка полягає у створенні фізико-технологічних основ формування плазмових нанокompозитних функціональних покриттів на основі керамічних сполук та визначенні зв'язків структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладка – покриття».

Метою роботи є визначення впливу фізико-технологічних параметрів осадження на формування функціональних покриттів на основі керамічних багатоелементних сполук, створених іонно-плазмовим випаровуванням матеріалів різного складу.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було розв'язати **такі завдання:**

1. Визначити вплив умов розпорошення та конденсації (склад та кількість катодів-мішеней, склад та тиск реакційного газу в камері, вид та рівень потенціалу на підкладинці, тривалість осадження) на синтез вакуумно-дугових та магнетронних покриттів різного ступеня складності: SiC-AlN, Al₂O₃ і Al₂O₃/ZrO₂, MoCN, TiZrN/TiSiN, (Ti,Al,Si)N.
2. Дослідити морфологію поверхні, визначити елементний і фазовий склад синтезованих покриттів на основі керамічних сполук.
3. Дослідити вплив структурно-фазового стану нанокompозитних покриттів на їхні фізико-механічні властивості (модуль пружності та твердість).

4. Вивчити адгезійну взаємодію покриттів з підкладинкою та визначити триботехнічні характеристики створених функціональних керамічних покриттів.

Об'єкт досліджень – комбіновані нанокompозитні функціональні покриття на основі керамічних матеріалів, сформовані в нерівноважних умовах з іонно-плазмових потоків.

Предмет досліджень – закономірності формування певних структурно-фазових станів при синтезі функціональних покриттів на основі керамічних матеріалів конденсацією з іонно-плазмових потоків, шляхи оптимізації структурно-фазового стану покриттів для підвищення фізико-механічних характеристик.

Методи формування та дослідження структурно-фазового стану та властивостей покриттів: вакуумно-дугове осадження, магнетронне розпорошення, плазмово-електролітне полірування поверхні, растрова електронна мікроскопія, оптична металографія, рентгенівські мікроаналіз, дифрактометрія та фотоелектронна спектроскопія, вимірювання мікротвердості, склерометрія, профілометрія, триботехнічні випробування, термічний вплив. При обробці експериментальних даних застосовували числові методи та методи математичної статистики.

Розвиток науки і техніки, удосконалення та інтенсифікація виробничих процесів, де застосовуються найсучасніші технології та обладнання, висувають все жорстокіші вимоги до матеріалів, які задіяні у конструкціях цього обладнання та реалізації цих технологій. Такий підхід обумовлений підвищенням вагомості економічних чинників виробництва, необхідності забезпечення екологічних вимог та ощадного використання ресурсів. Застосування спеціальних покриттів в останні десятиліття все частіше використовують для покращення та розширення експлуатаційних можливостей конструкційних та функціональних матеріалів. Оптимізовані спеціалізовані покриття, що призначені для застосування у конкретних умовах, можуть бути основою технічного прогресу у різних сферах.

Перехід матеріалознавства на новий ієрархічний рівень будови твердих тіл, а саме – перехід до нанорівня, до наноматеріалів та нанотехнологій, створив нові перспективи фундаментальним дослідженням та технологічним прикладним розробкам в цій сфері.

На теперішній час фізичні методи осадження, в тому числі з іонно-плазмових потоків, використовуються досить широко для формування захисних покриттів різного функціонального спрямування. Якщо дво- та трикомпонентні покриття на основі нітриду титану стали вже класичними, то технології створення багатокомпонентних, багатофазних та багатошарових покриттів, в тому числі з елементами наномасштабного рівня, розвиваються та досить активно удосконалюються.

Проведено дослідження процесів осадження конденсатних покриттів з іонно-плазмових потоків після випаровування та розпорошення катодів-мішеней, виготовлених з матеріалів різної природи (метали, сплави, кераміка, композити). Досліджено структурно-фазовий стан, архітектуру та властивості сформованих керамічних покриттів.

Вперше виявлено, що багатошарові покриття $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$ є композицією нанокристалів TiZrN та нанокристалів TiN , які вбудовані в аморфну матрицю SiN_x . Для багатошарових покриттів, утворених бішаровими композиціями $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$, зафіксовано зростання твердості з 24,5 ГПа до 38,2 ГПа при зменшенні періоду бішарової композиції з 85,9 нм до 20 нм. Модуль пружності покриттів змінювався аналогічно твердості, досягши для покриттів з періодом бішару 20 нм рівня 430 ГПа.

Вперше показано позитивний вплив попередньо сформованого підшару нітриду розпорошеного матеріалу мішені TiZr , TiCr , Cr , Ti на механічні властивості різних типів плазмових покриттів, що містять кремній. Формування підшару практично не змінює твердість, але призводить до підвищення опору механічному руйнуванню та зношуванню. Розроблено фізико-технологічну схему підвищення адгезійної міцності зв'язку покриття з підкладкою для покриттів типів $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$ та покриттів $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$.

Вперше у вакуумно-дугових багат шарових покриттях на основі нітриду $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ з підшаром мононітриду реалізовано надтвердий стан з твердістю 49,5 ГПа та стійкістю до зношення близько 185 Н. Фізичним фактором утворення надтвердого стану з твердістю 50,5 ГПа карбонітридних покриттів на основі молібдену є сумарний тиск 0,4 Па суміші реакційних газів $80\%\text{C}_2\text{H}_2+20\%\text{N}_2$.

Вперше отримано покриття на основі керамічних матеріалів $\text{SiC}-\text{AlN}$, $\text{AlN}-\text{TiB}_2-\text{TiSi}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ різного функціонального спрямування. Доведено, що підвищення механічних властивостей покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ забезпечує нанокристалічний стан з середнім лінійним розміром зерен менше 100 нм, при цьому покриття зберігає високі діелектричні властивості. Досягнутий рівень механічних характеристик та термічної стабільності покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ є достатнім для застосування таких покриттів як термобар'єри для захисту лопаток турбін авіаційних двигунів.

У сукупності отримані результати підтверджують висновок про те, що застосуванням обох апробованих методик осадження – вакуумно-дугового випаровування та магнетронного розпорошення – можливо створення функціональних керамічних покриттів з високими механічними та корозійними властивостями для застосування у різних сферах машинобудування.

З практичної точки зору досліджені у роботі комбіновані нанокompозитні покриття продемонстрували високий рівень механічних та інших фізико-хімічних властивостей, що робить ці покриття перспективними для захисту елементів обладнання та пристроїв різних сфер машинобудування, починаючи з перешкоджання зносу та руйнуванню металевому, металокерамічному та надтвердого керамічного різального інструменту до підвищення трибологічних характеристик пар тертя та створення термостійких покриттів авіаційно-ракетної техніки.

Визначенні в роботі зв'язки структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладка – покриття» розширили та поглибили знання про фізико-

технологічні чинники керування структурно-фазовим станом твердотільних композитів з функціональними покриттями.

Створені на різальному інструменті функціональні захисні багатоелементні нітридні покриття $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ з додатковим підшаром нітриду випробувані в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. Випробування продемонстрували підвищення стійкості інструменту з полікристалічного надтвердого матеріалу на основі кубічного нітриду бору при обробці загартованих сталей у 1,5 рази, що стало підставою для рекомендації впровадження розроблених покриттів у виробництво такого різального надтвердого інструменту.

Ключові слова: іонно-плазмові покриття, вакуумно-дугове випаровування, магнетронне розпорошення, нітридні сполуки, багат шарові покриття, нанокompозити, надтвердий стан, структура, твердість, адгезійна міцність.

ABSTRACT

Mazilin B. O. **Structure and mechanical properties of combined nanocomposite coatings on the basis of ceramic materials.** – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 105 – Applied physics and nanomaterials. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation work is devoted to solving one of the important problems of modern applied physics and physics of nanomaterials, which is to create a physical and technological basis for the formation of plasma nanocomposite functional coatings based on ceramic compounds and to determine the relationship of structural-phase state of the coatings to the mechanical and physical-chemical properties of the “metal substrate-coating” composites.

The aim of this work is to determine the influence of physical and technological deposition parameters on the formation of functional coatings based on multielement ceramic compounds created by ion-plasma evaporation of materials of different composition.

To achieve the formulated aim it was necessary to solve **the following tasks**:

1. To determine the influence of sputtering and condensation conditions (composition and number of target cathodes, composition and pressure of reaction gas in the chamber, type and level of potential on the substrate, deposition duration) on the synthesis of vacuum-arc and magnetron coatings of different complexity: SiC-AlN, Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂, MoCN, TiZrN/TiSiN, (Ti,Al,Si)N.
2. To study surface morphology and determine the elemental and phase composition of the synthesized coatings based on ceramic compounds.
3. To study the influence of the structural-phase state of nanocomposite coatings on their physical and mechanical properties (elastic modulus and stiffness).
4. To study the adhesive interaction of the coatings with the substrate and determine the tribotechnical characteristics of the created functional ceramic coatings.

The object of the research is combined nanocomposite functional coatings based on ceramic materials formed under nonequilibrium conditions from ion-plasma flows.

The subject of research is the regularities of formation of certain structural-phase states in the synthesis of functional coatings based on ceramic materials by condensation from ion-plasma flows, ways to optimize the structural-phase state of coatings to improve the physical and mechanical characteristics.

Methods of formation and research of structural-phase state and properties of coatings: vacuum arc deposition, magnetron sputtering, plasma-electrolyte surface polishing, scanning electron microscopy, optical metallography, X-ray microanalysis, diffractometry and photoelectron spectroscopy, measurement of microhardness, sclerometry, profilometry, tribotechnical tests, thermal effect. Numerous methods and

methods of mathematical statistics were used in processing experimental data.

The development of science and technology, improvement and intensification of production processes, where the most modern technologies and equipment are used, impose more and more stringent requirements for the materials involved in the construction of this equipment and the implementation of these technologies. This approach is caused by the increasing importance of economic factors of production, the need to ensure environmental requirements and the conservative use of resources. The use of special coatings in recent decades has been increasingly used to improve and expand the performance capabilities of structural and functional materials. Optimized specialized coatings designed for specific applications can serve as the basis for technical progress in various fields.

The transition of materials science to a new hierarchical level of structure of solids, namely the transition to the nanoscale, to nanomaterials and nanotechnology, has created new prospects for fundamental research and technological applied development in this area.

Today, physical methods of deposition, including those from ion-plasma flows, are widely enough used to form protective coatings of different functional directions. If two- and three-component coatings based on titanium nitride have already become classic, the technologies for creating multicomponent, multiphase and multilayer coatings, including those with nanoscale elements, are developing and are quite actively being improved.

The processes of deposition of condensed coatings from ion-plasma flows after evaporation and sputtering of target cathodes made of materials of different nature (metals, alloys, ceramics, composites) have been studied. The structural-phase state, architecture and properties of the formed ceramic coatings are investigated.

It has been found for the first time that multilayer TiZrN/TiSiN coatings are a composition of TiZrN nanocrystals and TiN nanocrystals embedded in an amorphous SiN_x matrix. For the multilayer coatings formed by TiZrN/TiSiN bilayer compositions, an increase in stiffness from 24.5 GPa to 38.2 GPa was recorded with a decrease in bilayer composition period from 85.9 nm to 20 nm. The modulus of

elasticity of the coatings changed similarly to the stiffness, reaching the level of 430 GPa for coatings with a bilayer period of 20 nm.

For the first time, a positive effect of a preformed nitride sublayer of sprayed target material TiZr, TiCr, Cr, Ti on the mechanical properties of different types of plasma coatings containing silicon was shown. The formation of the sublayer practically does not change the stiffness, but leads to an increase in resistance to mechanical destruction and wear. The physical and technological scheme for increasing the adhesive bond strength of the coating to the substrate has been developed for (TiAlSiY)N/CrN type coatings and TiZrN/TiSiN coatings.

For the first time in vacuum-arc multilayer coatings based on (TiAlSiY)N nitride with a mononitride sublayer a superhard state with hardness of 49.5 GPa and wear resistance of about 185 N was realized. The physical factor of formation of a superhard state with hardness 50.5 GPa the carbonitride is the total pressure of 0.4 Pa of a mix of reaction gases 80% C_2H_2 +20% N_2 .

For the first time coatings based on ceramic materials SiC–AlN, AlN–TiB₂–TiSi₂, Al₂O₃/ZrO₂ of different functional currents were obtained. It has been proved that the increase of mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ coating provides nanocrystalline state with average linear grain size less than 100 nm, while the coating retains high dielectric properties. The achieved level of mechanical properties and thermal stability of Al₂O₃/ZrO₂ coatings is sufficient for the application of such coatings as thermal barriers for the protection of aircraft engine turbine blades.

Taken together, the results confirm the conclusion that using both proven deposition techniques – vacuum-arc evaporation and magnetron sputtering – it is possible to create functional ceramic coatings with high mechanical and corrosion properties for use in various areas of mechanical engineering.

From the practical point of view, the combined nanocomposite coatings investigated in the work have demonstrated a high level of mechanical and other physical and chemical properties, which makes these coatings promising for the protection of equipment and device elements of various areas of mechanical engineering, starting with the prevention of wear and destruction of metal, ceramic

metal and superhard ceramic cutting tools. to improving tribological characteristics of friction pairs and creating heat resistant coatings of aircraft and missile equipment.

The determination of the connection between the structural-phase state of the coatings and the mechanical and physical-chemical properties of the "metal substrate-coating" composites has expanded and deepened the knowledge about the physical and technological factors for controlling the structural-phase state of solid composites with functional coatings.

Multifunctional protective multi-element nitride coatings (TiAlSiY)N with an additional nitride sublayer created on the cutting tools were tested at the V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine. Tests demonstrated a 1.5-fold increase in tool resistance of the superhard polycrystalline material based on cubic boron nitride when processing hardened steels, which became the basis for the recommendation to introduce the developed coatings in the production of such cutting superhard tools.

Keywords: ion-plasma coatings, vacuum-arc evaporation, magnetron sputtering, nitride compounds, multilayer coatings, nanocomposites, superhard state, structure, hardness, adhesive strength.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Публікації, які відображають основні наукові результати дисертації

Публікації у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus

1. Beresnev B. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Meylekhov A. A., Nemchenko U. S., Stolbovoy V. A., Evtushenko N. S., Kolesnikov D. A., Kovaleva M. G., **Mazilin B. A.**, Malikov L. V., Protsenko Z. M., Doshchechkina I. V. Use of a mixture of gases ($C_2H_2+N_2$) to obtain high-strength molybdenum-based carbonyl nitride coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 5. Art. 05043.
[https://www.doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05043](https://www.doi.org/10.21272/jnep.9(5).05043)
 (Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).
2. Goncharov I. Y., Kolesnikov D. A., Novikov V. Ju., Kovaleva M. G., Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Horokh D. V., Beresnev V. M., Yanez D. A. D. Investigation of the effect of the composition of residual gases on the hardness, adhesion properties and the composition of SiC-AlN coatings deposited by the magnetron sputtering. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 3. Art. 03028.
[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(3\).03028](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03028)
 (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
3. Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Beresnev V. M., Stolbovoy V. M., Kovalyova M. G., Kritsyna E. V., Kolodiy I. V., Glukhov O. V., Malikov L. V. (TiZr)N/(TiSi)N multilayer nanostructured coatings obtained by vacuum arc deposition. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 5. Art. 05041.

[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05041)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

4. Mihal O. V., Moroz O. V., Starovoytov R. I., Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Iliushyn L. O. Dynamics of the plasma electrolytic polishing process of austenitic steel AISI 304 in a solution of ammonium sulfate. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 117, Iss. 5. P. 126–131.

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056248243&origin=resultslist>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

5. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

6. 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 формулюванні задач дослідження,

підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

7. Kolesnikov D. A., Sudzhanskaya I. V., Goncharov I. Y., Lytovchenko S. V., Novikov V. Y., Kudryavtsev Y. A., **Mazilin B. O.**, Krytsyna Y. V., Beresnev V. M., Glukhov O. V. Production, structure and properties of coatings based on Al_2O_3 obtained by magnetron method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 1. Art. 01022.
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01022](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01022)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

8. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

9. Beresnev V. M., Sobol O. V., Pogrebnyak A. D., Lytovchenko S. V., Ivanov O. N., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Meylekhov A. A., Barmin A. Y., Stolbovoy V. A., Novikov V. Y., **Mazilin B. A.**, Kritsyna E. V., Serenko T. A., Malikov L. V. Single layer and multilayer vacuum-arc coatings based on the nitride TiAlSiYN: Composition, structure, properties. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, Iss. 4. P. 88–96.
https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2017_4/article_2017_4_88.pdf

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

10. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnjak A. D., Lytovchenko S. V., Stolbovoy V. A., Srebniuk P. A., Novikov V. Ju., Doshchekina I. V., Meylehov A. A., Postelnyk A. A., Nyemchenko U. S., **Mazylin B. A.**, Kruhlova V. V. Structure and properties of vacuum arc single-layer and multiperiod two-layer nitride coatings based on Ti(Al):Si layers. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 1. Art. 01033.
[https://doi.org/10.21272/jnep.9\(1\).01033](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01033)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).

Публікації у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази SCOPUS, країн, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку

11. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Klimenko S. A., Litovchenko S. V., Kovteba D. V., Meilekhov A. A., Postel'nik A. A., Nemchenko U. S., Novikov V. Y., **Maziilin B. A.** Formation of Superhard State of the TiZrHfNbTaYN Vacuum–Arc High-Entropy Coating. *Journal of Superhard Materials*. 2018. Vol. 40, Iss. 2. P. 102–109.
<https://doi.org/10.3103/S1063457618020041>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).
12. Maksakova O. V., Zhanyssov S., Plotnikov S. V., Konarski P., Budzynski P., Pogrebnjak 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.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05606-2>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

13. **Мазілін Б.О.** Принципи оптимізації структурно-фазового стану композитів молібден – силіцидне покриття. *Студентська наукова конференція з прикладної фізики «Актуальні проблеми сучасної фізики» до 55-річчя фізико-технічного факультету*, 24 листоп. 2017 р. : тези доп. Харків, 2017. С. 43–45.
14. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В. Формування та оптимізація радіаційно- та корозійностійких структур у гетерогенних матеріалах. *XIII Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 18–20 жовт. 2017 р. : тези доп. Харків, 2017. С. 68–69.
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).
15. **Мазілін Б. О.** Високотемпературний синтез складних оксидів при нагріванні вихідних продуктів випромінюванням різної природи. *«Актуальні проблеми сучасної фізики»: Наук. конф. студентів та аспірантів з прикладної фізики до 110-річчя з дня народження академіка В. Є. Іванова*, 23 листоп. 2018 р. : тези доп. Харків, 2018. С. 51–53.
16. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Чишкала В. О., Ілюшин Л. О. Твердофазний синтез оксиду $Y_2Ti_2O_7$ при термообробці з використанням НВЧ-випромінювання. *XIV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 14–16 листоп. 2018 р. : тези доп. Харків, 2018. С. 43.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).

17. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Чишкала В. О. Синтез складних оксидних наносполук для перспективних матеріалів ядерної енергетики. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019*, 13–15 трав. 2019 р. : тези доп. Київ, 2019. С. 83.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

18. **Mazilin B. O.**, Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Horokh D. V. Structure and Properties of AlN-SiC Coatings Obtained by Magnetron Sputtering. *Int. research and practice conf. “Nanotechnology and nanomaterials” NANO-2019*, 27–30 aug. 2019. : abstr. Kiev, 2019. P. 378.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

19. **Mazilin B. O.**, Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Gorokh D. V., Podchernyaeva I. A. Influence of Ceramic Coating Formation Conditions on the Properties of AlN-SiC and AlN-SiC-TiB₂ Systems. *VIII National Student Scientific Conference on Physics and Engineering Technologies with international participation*, 31 oct. – 1 nov. 2019. : abstr. Plovdiv, Bulgaria. 2019. P. 27.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

20. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Береснев В. М., Горох Д. В. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).

Публікації, які додатково відображають зміст дисертації

21. Starovoytov R. I., Mihal O. V., Moroz O. V., **Mazilin B. A.**, Donets S. E., Lytvynenko V. V., Lonin Y. F., Ponomarev A. G., Uvarov V. T. Electrolysite-plasma smoothing of relief on targets modified by a high-current relativistic electron beam. Problems of Atomic Science and Technology. 2018. Vol. 118, No. 6. P. 234–240.

https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2018_6/article_2018_6_237.pdf

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

22. Chishkala V., Lytovchenko S., **Mazilin B.**, Gevorkyan E., Shkuropatenko V., Voyevodin V., Rucki M., Siemiątkowski Z., Matijošius J., Dudziak A., Caban J. Novel microwave-assisted method of $Y_2Ti_2O_7$ powder synthesis. *Materials*. 2020. Vol. 13, Iss. 24. P. 1–11.

<https://doi.org/10.3390/ma13245621>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	21
ВСТУП	23
Розділ 1. ФОРМУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ ІОННО-ПЛАЗМОВИМИ МЕТОДАМИ	31
1.1. Вакуумно-дугове формування функціональних покриттів: основні характеристики та особливості методу	31
1.2. Розпорошувальні системи зі схрещеними електричними та магнітними полями	38
1.3. Тверді та надтверді нанокристалічні покриття на основі нітриду титану	43
1.4. Структурно-фазовий стан та характеристики багатоелементних іонно-плазмових покриттів. Вплив додаткового елементу	45
1.5 Багатошарові покриття на основі багатоелементних систем та їхні переваги	54
Висновки до розділу 1 та постановка задачі дослідження	59
Розділ 2. МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЧНЕ ТА ДОСЛІДНИЦЬКЕ ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	61
2.1. Вихідні матеріали та їхня підготовка для реалізації технологічних процесів формування композицій «підкладка – функціональне покриття»	61
2.1.1. Матеріали для виготовлення мішеней-катодів	61
2.1.2. Матеріали підкладинок. Особливості підготовки підкладинок для формування іонно-плазмових покриттів	63
2.2. Технологічне обладнання та особливості його застосування	70
2.2.1. Обладнання для вакуумно-плазмових технологій формування покриттів	70
2.2.1.1. Обладнання для вакуумно-дугових технологій	70
2.2.1.2. Обладнання для магнетронних технологій	74
2.2.2. Обладнання для хіміко-термічної та термічної обробки	79

	19
2.2.3. Обладнання для консолідації матеріалів	84
2.3. Виготовлення мішеней-катодів для вакуумно-дугових та магнетронних пристроїв формування покриттів	86
2.4 Методи досліджень зразків та застосоване обладнання	89
2.4.1. Методи і апаратура для аналізу структурно-фазового стану композицій «підкладка – функціональне покриття»	89
2.4.2. Методи дослідження механічних та інших фізичних властивостей функціональних покриттів та композицій «підкладка – функціональне покриття» і застосоване обладнання	92
2.4.2.1. Дослідження адгезійної міцності покриттів	92
2.4.2.2. Визначення мікротвердості покриттів	95
2.4.2.3. Визначення трибологічних характеристик покриттів	96
2.4.2.4. Методи досліджень інших характеристик покриттів	99
Висновки до розділу 2	100
РОЗДІЛ 3 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВАКУУМНО-ДУГОВІ БАГАТО-ЕЛЕМЕНТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНИХ СПОЛУК	101
3.1. Дослідження вакуумно-дугових нітридних керамічних покриттів, що містять кремній	102
3.1.1 Дослідження багатошарових покриттів на основі композиції (TiZr/TiSi)N	102
3.1.1.1 Морфологія поверхні та елементний склад	103
3.1.1.2 Структурно-фазові характеристики багатошарових покриттів (TiZr)/TiSi)N	110
3.1.1.3 Дослідження механічних характеристик багатошарових покриттів (TiZr)N/(TiSi)N	114
3.1.1.4 Дослідження впливу додаткової обробки підкладки на стан та адгезійну міцність багатошарових покриттів (TiZr)N/(TiSi)N	117

3.1.1.5 Трибологічні характеристики багатошарових покриттів систем (TiZr)N/(TiSi)N	121
3.1.2 Багатошарові багатоеlementні керамічні нітридні покриття на основі композицій Ti–Al–Si та Ti–Al–Si–Y у сполученні з мононітридами перехідних металів	125
3.1.2.1 Формування багатошарових композицій на основі систем Ti–Al–Si та Ti–Al–Si–Y та елементний склад покриттів	126
3.1.2.2 Структурно-фазові характеристики шаруватих покриттів (TiAlSiY)N/CrN	131
3.1.1.3 Мікротвердість та адгезійні характеристики багатошарових покриттів (TiAlSiY)N/CrN	134
3.2. Застосування газових сумішей для коригування властивостей керамічних карбонітридних вакуумно-дугових покриттів	137
Висновки до розділу 3	144
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, СФОРМОВАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПОРОШЕННЯ	147
4.1. Дослідження магнетронних покриттів на основі керамічної композиції SiC–AlN	149
4.1.1 Морфологія поверхні та склад покриттів	149
4.1.2 Визначення мікротвердості та адгезійної міцності покриттів на основі SiC–AlN	154
4.2. Структура і властивості керамічних магнетронних покриттів на основі оксидних сполук	157
Висновки до розділу 4	164
ВИСНОВКИ	166
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	168
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації	195
ДОДАТОК Б Акт випробування	202

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

АЕ	акустична емісія
АСМ	атомно-силова мікроскопія
ВВЗ	високовакуумний затвор
ВВКМ	вуглець-вуглецевий композиційний матеріал
ВІМС	вторинна іонна мас-спектрометрія
ВУП	вакуумний універсальний пост
ГП	гаряче пресування
ГЦК	гранецентрированная кубічна ґратка
ЕДА	енергодисперсійний аналіз
ЕДС	енергодисперсійний спектрометр (спектроскопія)
ЕК	електроконсолідація
ЕПП	електронно-променева плавка
ЕТУП	експериментально-технологічна установка для нанесення функціональних покриттів
ККД	коефіцієнт корисної дії
Ме	метал
МЧ	молібден чистий
МЧВП	молібден чистий вакуумплавлений полірований
НВЧ	надвисокочастотне випромінювання
ОМ	оптична мікроскопія
ОКР	область когерентного розсіювання
ОЦК	об'ємноцентрована кубічна ґратка
ПЕМ	просвітлювальна електронна мікроскопія
ПЕП	плазмово-електролітичне полірування
РЕМ	растрова електронна мікроскопія
РСА	рентгеноструктурний аналіз
РФА	рентгенофазовий аналіз
РФЕС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

СЗМ	сканувально-зондовий мікроскоп
ТПС	тонкоплівкова система
ХТО	хіміко-термічна обробка
Н	твердість, мікротвердість
Е	модуль Юнга
Т	абсолютна температура
PVD	Physical Vapour Deposition

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Одним із найпоширеніших та ефективних методів модифікації поверхні матеріалів є формування захисних функціональних покриттів різноманітними фізичними та хімічними методами осадження. Завдяки спеціально підібраному структурно-фазовому стану покриття може мати високі механічні властивості, корозійну стійкість та стійкість проти ерозії та зношення, термічну стабільність. Ці властивості покриття здатні протидіяти руйнівному впливу на матеріал, який воно захищає, та забезпечувати працездатність виробів у важких умовах роботи та протягом тривалого часу. Функціональне призначення покриттів може бути різноманітним: протидія хімічній взаємодії матеріалу з навколишнім агресивним середовищем (хімічній корозії), протидія механічним ударним навантаженням, тертю та ерозії, надання поверхні виробу спеціальних теплофізичних, електрофізичних, оптичних та інших властивостей. Серед фізичних методів осадження (PVD) найпоширенішими є магнетронне розпорошення [1, 2] та вакуумно-дугове випаровування [3, 4] з наступним осадженням конденсатної плівки.

Економічний розвиток суспільства, обмежене ресурсозабезпечення та екологічні проблеми невпинно підштовхують розвиток науки і техніки, ініціюють удосконалення та інтенсифікацію виробництва, що застосовують найсучасніші технології та обладнання, які потребують матеріалів з новим раніше недосяжним комплексом властивостей. Нові або удосконалені функціональні покриття у багатьох випадках можуть забезпечити такі властивості.

Перехід матеріалознавства на новий, наномасштабний ієрархічний рівень будови твердих тіл створює нові можливості для комбінаторної інженерії поверхневих покриттів. Незважаючи на вагомі досягнення останніх десятиліть у цьому напрямку, досі залишаються невизначеними багато науково-технологічних питань створення матеріалів з функціональними іонно-плазмовими нітридними та іншими керамічними покриттями для різних сфер

застосування.

Зараз дво- та трикомпонентні покриття на основі нітриду титану вже є класичними, але технології створення багатокомпонентних, багатофазних та багатошарових покриттів, в тому числі з елементами наномасштабного рівня, потребують подальшого розвинення та удосконалення.

З огляду на зазначене перспективним виглядає створення фізико-технологічних основ формування плазмових нанокompозитних функціональних покриттів на основі керамічних сполук та визначення зв'язків структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладка – покриття».

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, а саме: ДР № 0115U000474, МОН України, 2015-2017 рр., «Структурні ефекти в сильних і електромагнітних взаємодіях та особливості радіаційного впливу на наноструктури»; ДР № 0116U000826, МОН України, 2016-2018 рр., «Фізичні та механічні властивості шарових нітридних покриттів на основі багатоеlementних сплавів»; ДР № 0118U002023, МОН України, 2018-2020 рр., «Фізичні процеси в обмежених плазмовоподібних середовищах»; ДР № 0118U002028, МОН України, 2018-2020 рр., «Еволюція структури та властивостей вакуумно-дугових багатокомпонентних нітридних покриттів»; ДР № 0118U002026, МОН України, 2018-2020 рр., «Фізичні засади та створення перспективних композитних матеріалів з ультра- та нанорозмірними оксидами нового покоління для роботи в екстремальних умовах»; ДР № 0119U002523, МОН України, 2019-2021 рр., «Фізичні засади адгезійної взаємодії багатокомпонентних покриттів з інструментальною підкладкою»; ДР № 0121U109810, МОН України, 2021 р, «Технологічні засади формування багатошарових іонно-плазмових покриттів для різального інструменту»;

№ 2020.02/0234, 2020-2021 рр., Національний фонд досліджень України, «Модифікація поверхні твердого тіла під дією плазми та пучків заряджених частинок».

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягала у визначенні впливу фізико-технологічних параметрів осадження на формування функціональних покриттів на основі керамічних багатоелементних сполук, створених іонно-плазмовим випаровуванням матеріалів різного складу.

Вагомими фізико-технологічними параметрами процесу осадження покриттів є елементний та фазовий склад катодів-мішеней; структурний стан катодів, який обумовлений технічними особливостями їхнього виготовлення; вихідний стан підкладинки та процес її підготовки до осадження покриттів; склад та тиск газового середовища в камері при формуванні покриттів; величина та тип потенціалу зміщення на підкладинці; температурно-часові показники випаровування-осадження; геометричні характеристики процесу (взаємне розташування технологічних вузлів та підкладинки в камері, рухомість/нерухомість підкладки, кількість катодів-мішеней та ін.).

Для досягнення сформульованої мети необхідно було вирішити завдання:

- визначити вплив умов розпорошення та конденсації (склад та кількість катодів-мішеней, склад та тиск реакційного газу в камері, вид та рівень потенціалу на підкладинці, тривалість осадження) на синтез вакуумно-дугових та магнетронних покриттів різного ступеня складності: SiC-AlN, Al₂O₃ і Al₂O₃/ZrO₂; MoCN, TiZrN/TiSiN, (Ti,Al,Si)N;
- дослідити морфологію поверхні, визначити елементний і фазовий склад синтезованих покриттів на основі керамічних сполук;
- дослідити вплив структурно-фазового стану нанокompозитних покриттів на їхні фізико-механічні властивості (модуль пружності та твердість);
- вивчити адгезійну взаємодію покриттів з підкладинкою та визначити триботехнічні характеристики створених функціональних керамічних покриттів.

Об'єктом досліджень були комбіновані нанокompозитні функціональні

покриття на основі керамічних матеріалів, сформовані в нерівноважних умовах з іонно-плазмових потоків.

Предметом досліджень були закономірності формування певних структурно-фазових станів при синтезі функціональних покриттів на основі керамічних матеріалів конденсацією з іонно-плазмових потоків, шляхи оптимізації структурно-фазового стану покриттів для підвищення фізико-механічних характеристик.

Методи досліджень.

Основні технологічні методики: вакуумно-дугове випаровування («Булат»), магнетронне розпорошення (ВУП-5М, «НИКА», ЕТУП), плазмово-електролітне полірування (пристрій ПЕП), термічна обробка СШВЕ-1.2,5/25-И2, VHT 8/22-GR та LHT 04/18 Nabertherm GmbH, двокамерна піч), вакуумне (СШВ) та іскрове (SPS 25-10) спікання, електроконсолідація (оригінальний пристрій), вакуумно-дугове плавлення, вакуумна пайка (СШВЕ).

Основні дослідницькі методики: оптична металографія (МІМ-8, Метам Р1); електронна мікроскопія (FEI Nova NanoSEM 450, JEOL JSM 840, FEI Quanta 600 FEG, FEI Quanta 200 3D, JEOL JEM 2100); енергодисперсійний аналіз (PEGASUS 2000 EDAX); вторинна іонна мас-спектрометрія («Hiden», мас-аналізатор «Maxim HAL7»); рентгенівська дифрактометрія (ДРОН-3, ДРОН-4); атомно-силова мікроскопія (INTEGRA AURA); склерометрія (скретч-тестер Revetest RST CSM INSTRUMENTS); вимірювання мікротвердості (INNOVATEST Falcon 501, DM-8 Affri, Wilson® Instruments 402 MVD, Shiumadzu); трибологія (машина тертя Tribometer CSM Instruments).

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше виявлено, що багат шарові покриття TiZrN/TiSiN є композицією нанокристалів TiZrN та нанокристалів TiN, які вбудовані в аморфну матрицю SiN_x. Для багат шарових покриттів, утворених бішаровими композиціями TiZrN/TiSiN, зафіксовано зростання твердості з 24,5 ГПа до 38,2 ГПа при зменшенні періоду бішарової композиції з 85,9 нм до 20 нм. Модуль пружності покриттів змінювався аналогічно твердості, досягши для

покриттів з періодом бішару 20 нм рівня 430 ГПа.

2. Вперше показано позитивний вплив попередньо сформованого підшару нітриду розпорошеного матеріалу мішені TiZr, TiCr, Cr, Ti на механічні властивості різних типів плазмових покриттів, що містять кремній. Формування підшару практично не змінює твердість, але призводить до підвищення опору механічному руйнуванню та зношуванню. Розроблено фізико-технологічну схему підвищення адгезійної міцності зв'язку покриття з підкладинкою для покриттів типів (TiAlSiY)N/CrN та покриттів TiZrN/TiSiN.
3. Вперше у вакуумно-дугових багат шарових покриттях на основі нітриду (TiAlSiY)N з підшаром мононітриду реалізовано надтвердий стан з твердістю 49,5 ГПа та стійкістю до зношення близько 185 Н. Фізичним фактором утворення надтвердого стану з твердістю 50,5 ГПа карбонітридних покриттів на основі молібдену є сумарний тиск 0,4 Па суміші реакційних газів $80\%C_2H_2+20\%N_2$.
4. Вперше отримано покриття на основі керамічних матеріалів SiC–AlN, AlN–TiB₂–TiSi₂, Al₂O₃/ZrO₂ різного функціонального спрямування. Доведено, що підвищення механічних властивостей покриття Al₂O₃/ZrO₂ забезпечує нанокристалічний стан з середнім лінійним розміром зерен менше 100 нм, при цьому покриття зберігає високі діелектричні властивості. Досягнутий рівень механічних характеристик та термічної стабільності покриття Al₂O₃/ZrO₂ є достатнім для застосування таких покриттів як термобар'єри для захисту лопаток турбін авіаційних двигунів.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані при виконанні роботи експериментальні наукові та технологічні дані щодо фізико-технологічних основ формування плазмових нанокompatитних функціональних покриттів на основі керамічних сполук, а також механізмів реалізації зв'язків структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладинка – покриття» можуть бути використані для практичного застосування при розробці функціональних

покриттів для захисту елементів обладнання та пристроїв різних сфер машинобудування (захист пар тертя від зносу, захист від руйнування металевого та надтвердого різального інструменту, термостійкі покриття елементів високотемпературних пристроїв та авіаційно-ракетної техніки).

Розроблені на основі одержаних результатів функціональні захисні керамічні нітридні покриття на різальному інструменті були випробувані в Інституті надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля НАН України. Випробування показали підвищення стійкості інструменту з полікристалічного надтвердого матеріалу на основі c-BN при обробці загартованих сталей у 1,5 рази.

Особистий внесок здобувача.

Особистим внеском здобувача є пошук, систематизація та аналіз науково-технічних джерел інформації за темою дисертаційного дослідження, вибір об'єктів дослідження, технологічних процедур підготовки зразків, технологічних режимів формування покриттів, досліджень структурно-фазового стану та властивостей, обробка експериментальних даних, підготовка текстів до опублікування.

Обговорення теми, об'єкту та предмету дослідження, його мети та завдань, інтерпретація отриманих даних, а також формулювання основних висновків виконано спільно з науковим керівником та співавторами наукових публікацій.

В ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» виготовлено за заданими режимами частину зразків з покриттями (Столбовой В. О.), проведено частину електронно-мікроскопічних (Василенко Р. Л.) та рентгенівських (Колодій І. В.) досліджень. Автор особисто брав участь на всіх етапах дослідження отриманих покриттів і в усіх опублікованих працях.

В опублікованих зі співавторами наукових працях особистим внеском здобувача було: аналіз джерел науково-технічної інформації, приготування зразків, проведення вимірювань механічних характеристик, металографічні дослідження, участь у обговоренні результатів, підготовка тексту статей та тез доповідей (роботи [6 – 10, 17, 24]); аналіз джерел науково-технічної інформації, приготування зразків, металографічні дослідження, участь у обговоренні

результатів, підготовка тексту статей та тез доповідей (роботи [14, 18, 20, 22, 23]); приготування зразків, обробка рентгенівських даних, аналіз мікроструктури, вимірювання механічних характеристик, участь в обговоренні результатів, підготовка текстів статей (роботи [5, 13, 15]); попередня обробка зразків, аналіз мікроструктури, участь в обговоренні результатів, підготовка текстів статей та тез доповідей (роботи [11, 12, 16, 25, 26]).

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень були представлені, обговорені і опубліковані в тезах доповідей низки вітчизняних та міжнародних наукових конференцій, а саме: Студентській науковій конференції з прикладної фізики «Актуальні проблеми сучасної фізики» до 55-річчя Фізико-технічного факультету (Харків, Україна, 2017); XIII, XIV, XV Міжнародних науково-технічних конференціях молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (Харків, Україна, 2017, 2018, 2019); Науковій конференції студентів та аспірантів з прикладної фізики «Актуальні проблеми сучасної фізики» до 110-річчя з дня народження академіка В. Є. Іванова (Харків, Україна, 2018); Науковій конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, 2019); International Summer School and International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials NANO-2019» (Lviv, Ukraine, 2019); VIII National Student Scientific Conference on Physics and Engineering Technologies with international participation (Plovdiv, Bulgaria, 2019).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 22 наукових працях, з них 10 статей в фахових виданнях України, що індексуються в наукометричній базі SCOPUS [5 – 14], 2 статті у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази SCOPUS, країн, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку [15, 16], 8 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях [19 – 26] та 2 статті, які додатково відображають наукові результати дисертації [17, 18].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 202 сторінки. Дисертація містить 56 рисунків, 17 таблиць. Список використаних джерел містить 249 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ФОРМУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ ІОННО-ПЛАЗМОВИМИ МЕТОДАМИ

1.1 Вакуумно-дугове формування функціональних покриттів: основні характеристики та особливості методу.

Дослідження можливості застосування вакуумної дуги для формування плівкових покриттів були розпочаті у 60-ті роки ХХ ст. (рис. 1.1) [27, 28]. З того часу вакуумно-дугові технології та обладнання для їхньої реалізації досягли значного прогресу [29, 30], але роботи у цьому науково-технічному напрямку активно продовжуються, зокрема, завдяки переходу матеріалознавства на новий ієрархічний рівень – нанорозмірний.

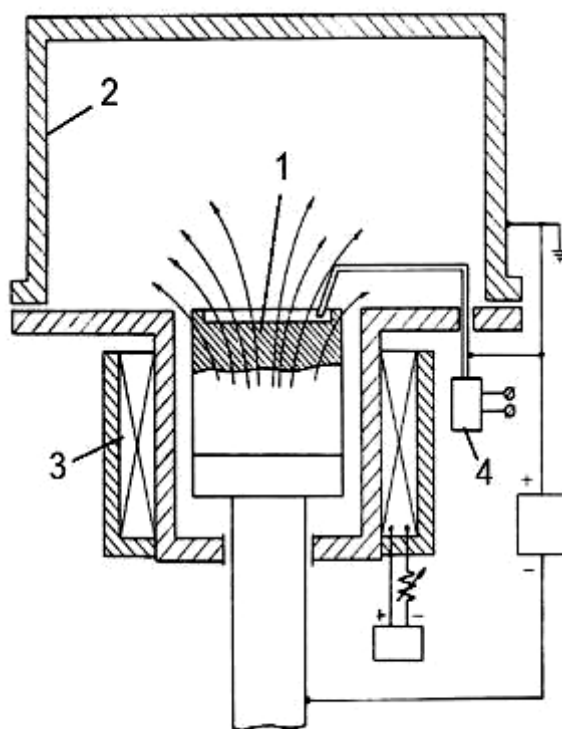


Рис. 1.1 – Схема вакуумно-дугового випарника установки «Булат-3»:
1 – катод; 2 – анод (вакуумна камера); 3 – соленоїд; 4 – пристрій пуску [28, 30]

Основою вакуумно-дугового формування плівкових покриттів є створення з застосуванням вакуумної дуги потоку високоіонізованої металевої плазми, яка випаровується. Плазма емітується з окремої ділянки катоду, так званої катодної плями, що має мікронні розміри. Локальна температура катодної плями перевищує 10000 °С, що значно перевищує температуру, достатню для забезпечення активного випаровування і переходу в плазмовий стан будь-яких металів та їхніх сполук, в тому числі і тугоплавких. Підтримування струму дуги на рівні 100 А дає можливість виділити з плазми без порушення умов існування розряду потік іонів, що створює електричний струм величиною до 10 А і навіть більше [31]. Вакуумно-дуговий розряд катодного типу, що генерує потоки високоіонізованої плазми, є ефективним інструментом для осадження покриттів різного призначення [32, 33].

При потраплянні потоку плазми, утвореної при ерозії матеріалу катоду, на холодну поверхню підкладинки конденсується тверде плівкове покриття, товщина якого є пропорційною густині іонного потоку на підкладинку і проміжку часу осадження, а склад визначається матеріалом катоду, який випаровується. Для формування покриттів, що утворені не лише металевими компонентами, а містять різні хімічні сполуки (нітриди, оксиди, карбіди) у згенерований плазмовий потік додаються необхідні елементи, так звані реакційні гази (азот, кисень, газ, що містить вуглець, наприклад, ацетилен). При цьому швидкість додавання такого газу до реакційного об'єму визначається узгодженням потоку іонів металу та потоку молекул реакційного газу.

Оскільки катодним плазмовоутворюючим матеріалом може бути практично будь-який метал або сплав (крім діелектриків), то вакуумно-дуговим методом можна сформувати покриття найрізноманітнішого складу. Плазма вакуумної дуги має дуже високий (практично до 100 % для певних металів) ступінь іонізації, що надає можливість застосовувати магнітні поля для керування динамікою потоків плазми (їхнім фокусуванням, транспортуванням, відхиленням та спрямуванням), а електричне поле (прикладаючи негативний потенціал до підкладки) – для регулювання в широких межах енергії

конденсованих іонів. Це, в свою чергу, забезпечує умови активного керованого впливу на структурно-фазові характеристики сформованих конденсатів, забезпечує можливість синтезу плівкових покриттів з заданими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками, які можна регулювати в досить широких межах.

Коригувати умови формування покриттів в процесі осадження вдається варіюванням прискорюючого потенціалу, що подається на підкладинку. Це надає можливість змінювати енергію іонів, які конденсуються з плазми, у певних межах керувати густиною плазмового потоку, а, отже, регулювати сам характер технологічного процесу випаровування-конденсації, змінюючи його режим з розпилення на режим формування покриття [34, 35].

Для досягнення необхідних характеристик покриття, в першу чергу – належної адгезії до підкладинки, необхідно забезпечити належний ступінь чистоти поверхні підкладинки. Для цього на попередній стадії обробки здійснюють очищення потоком прискорених іонів робочої поверхні підкладинки від адсорбованих речовин і оксидних плівок. Треба враховувати, що для формування плазмових вакуумно-дугових покриттів використовують підкладинки, які вже були піддані початковій обробці та очищенню (механічна обробка, хімічна обробка, ультразвукова обробка, знежирення та інші варіанти). Очищення прискореними іонами спрямоване на видалення забруднень та оксидних плівок, які утворилися вже після початкової обробки.

Зазначимо, що товщина таких оксидних плівок може становити декілька нанометрів, а за час прогрівання підкладинки у вакуумній камері до температури конденсації покриття ця величина може збільшитись вдвічі. Для видалення зазначених забруднень на підкладинку необхідно подати негативну напругу зміщення величиною порядку 10^3 В, в результаті можна отримати чисті на атомному рівні поверхні. Визначено, що для забезпечення високих адгезійних властивостей покриттів необхідно застосуванням іонного впливу розпорошити поверхневий шар підкладинки товщиною $\sim 5 \times 10^{-6}$ м. Подальше розпорошення матеріалу підкладинки не призводить до зростання адгезії. Після

завершення операції очищення напруга зміщення знижується до величини, яка визначається типом оброблювального виробу, видом покриття, що формується, а також температурними вимогами процесу.

Негативною особливістю вакуумно-дугового розряду, що відрізняє його від іонно-плазмових методів з низькою іонізацією потоку, є наявність в плазмовому потоці макрочастинок випаровуваної з катоду речовини. Ці макрочастинки (так звана крапельна фракція) утворюються в катодній плямі дугового розряду і при конденсації суттєво погіршують однорідність покриттів.

Для ослаблення емісії макрочастинок необхідно забезпечити зниження температури роботи катода. Це зазвичай досягається охолодженням катодного вузла проточним рідким холодоагентом, найчастіше – водою. Оптимальні умови охолодження катода досягаються при прямому контакті холодоагенту, з тілом катода. Будь-які прокладки між охолоджуючої рідиною і катодом призводять до помітного погіршення тепловідведення, підвищення інтегральної температури і, отже, до зростання інтенсивності емісії макрочастинок з поверхні катода.

Зниженням струму дуги можна зменшити надходження макрочастинок до плазмового потоку, який генерується катодною плямою, завдяки зменшенню температури цієї зони. Однак треба враховувати, що, з іншого боку, від величини струму дуги залежить продуктивність процесу випаровування, а, отже, і процесу осадження покриття. Враховуючи зазначене, можна стверджувати, що зменшувати температурний ефект розрядного струму з метою ослаблення інтенсивності процесу генерації макрочастинок у плазмовому потоці доцільніше не шляхом зменшення струму дуги, а шляхом забезпечення максимально рівномірного розподілу впливу дуги по всій робочій поверхні катоду.

Вміст макрочастинок у плазмі і, відповідно, в конденсаті зменшується за наявності в системі активного газу. Так в роботі [36] при горінні дуги тривалістю не більше 5 с встановлено, що при підвищенні тиску азоту в камері від 10^{-3} Па до 1,0 Па в системі з титановим катодом концентрація крапель в

конденсаті знижувалася від 29,6 % до 14,5 %. Пояснюється це тим, що на поверхні катоду утворюється плівка нітриду титану. А оскільки температура плавлення цієї сполуки (2950 °C) суттєво перевищує температуру плавлення титану (1660 °C), то ерозія катоду у вигляді крапельної фракції за наявності на ньому шару нітриду істотно зменшується. Аналогічне явище спостерігається і при додаванні в камеру сумішей аргону з азотом, а також ацетилену або інших газів, що містять вуглець. Застосування магнітного поля надає можливість збільшити швидкість переміщення катодних плям поверхнею катоду і тим самим зменшити крапельну складову. Процес утворення крапельної складової є особливо сильним при випаровуванні матеріалів з низькою температурою плавлення (наприклад, алюмінію). Краплі таких металів, потрапляючи в покриття, катастрофічно знижують їх захисні властивості.

Різними авторами запропоновано низку способів зниження кількості макрочастинок, що потрапляють на поверхню підкладинки, застосуванням плазових фільтрів [37 – 39]. Найефективнішим з них виявився спосіб відокремлення плазового потоку вакуумно-дугової катодної плазми від потоку макрочастинок електромагнітним полем. В результаті були створені системи для осадження покриттів з фільтрованої вакуумно-дугової катодної плазми криволінійного типу [37], які є прийнятним варіантом при осадженні високоякісних діелектричних і оптичних покриттів. Суттєвим недоліком використання таких систем є їхня низька продуктивність внаслідок великих втрат плазми при її транспортуванні від катоду до підкладинки, що суттєво обмежує перспективи їхнього практичного застосування в промислових масштабах. При використанні систем з криволінійними фільтрами плазми розміри поверхні з рівномірним покриттям, як правило, не перевищують розміри робочої поверхні катоду через природне фокусування плазових потоків поблизу їх магнітної осі.

Створення прямолінійних фільтрувальних плазовооптичних систем [40, 41] забезпечує формування рівномірних за товщиною покриттів на значно більших поверхнях. Однак недостатня ступінь фільтрації вакуумно-дугової

катодної плазми, порівняно низька швидкість осадження покриттів і мінливість вихідних параметрів плазових потоків, що залежать від ступеня вигорання катоду, також є вагомими перешкодами для широкого промислового використання таких технологій.

На усунення перелічених недоліків спрямований оригінальний спосіб транспортування вакуумно-дугової плазми в фільтрувальній прямолінійній системі з магнітним островом і пристрій для його реалізації [42, 43]. Конструкція прямолінійного фільтру макрочастинок містить циліндричні секції аноду та плазмоводу з зовнішніми магнітними котушками. На центральній осі анодної секції розташований елемент з додатковою магнітною котушкою, так званий «магнітний острів». Корпус цієї котушки, по-перше, перешкоджає безпосередньому прямому руху макрочастинок з поверхні катоду до вихідного отвору плазмового фільтру. По-друге, додаткове магнітне поле сприяє кращому транспортуванню іонів плазми через фільтр. По-третє, магнітне відштовхування плазми від поверхонь аноду або магнітного острову зменшує непродуктивні втрати плазми та покращує продуктивність процесу формування покриттів [44]. Результати досліджень працездатності розробленого високопродуктивного джерела фільтрованої плазми показали, що в осаджених покриттях поверхневі дефекти у вигляді крапельної фракції з макрочастинок практично відсутні, а рельєф поверхні покриттів відповідає рельєфу підкладинки.

Удосконалення існуючих методів формування вакуумно-конденсаційних покриттів і розробка нових технологічних процесів сприяли розробці багат шарових наноструктурних покриттів [45, 46]. За останні 20 – 25 років створено велику низку нанорозмірних багат шарових покриттів з новими перспективними комплексами функціональних властивостей, однак лише незначна частина з них використовується як захисні покриття для запобігання руйнівного впливу певних зовнішніх факторів. Реально існує протиріччя між вельми складними багат факторними процесами синтезу багат шарових покриттів, які є надійно опанованими у лабораторних умовах, та потребою у

спрощених та надійних технологіях осадження функціональних покриттів, прийнятних для промислового використання при виготовленні серійної продукції.

Експлуатаційні властивості виробів з вакуумно-дуговими покриттями визначаються як структурно-фазовим станом конденсатної плівки, так і рівнем та якістю адгезійної взаємодії підкладки з покриттям. Додатковими факторами, особливо для багатошарових систем, є будова композиту «підкладка – покриття» та архітектура останнього. Структурно-фазовий та напружений стан плівки сильно залежать від різних факторів та їх взаємної комбінації.

Для реалізації певних властивостей нанокристалічних плівок важливими критеріями є стереологічні характеристики покриттів, зокрема розмір зерен та їх кристалографічна орієнтація, які багато в чому визначаються показниками іонного бомбардування під час осадження. Ефективність іонного бомбардування визначає рівні зменшення розміру кристалітів та стискаючих напружень, ступінь ущільнення меж зерен і формування радіаційних дефектів, Рівень та чисельні показники перелічених факторів визначають зміну властивостей отриманих покриттів.

Зазначимо, що оптимальним варіантом управління розмірами кристалітів в напрямку зростання покриття (тобто перпендикулярно до підкладки) є формування плівок багатошарової архітектури з нанорозмірними шарами. Така будова покриття забезпечується періодичним осадженням тонких шарів різних сполук заданої товщини. У роботах [47 – 52] наведено результати досліджень вакуумно-дугових покриттів з наношарами складу TiN/MoN, TiN/ZrN, MoN/CrN, CrN/ZrN, а також багатошарових композицій на основі багатокомпонентних систем. Результати свідчать про перспективність таких покриттів для реалізації керованих експлуатаційних властивостей.

1.2 Розпорошувальні системи зі схрещеними електричними та магнітними полями

Схрещені електричні та магнітні поля застосовуються у так званих магнетронних розпорошувальних системах (МРС), які отримали свою назву від магнетронів – приладів надвисокочастотного випромінювання, хоча крім використання у конструкції таких схрещених полів, МРС нічого іншого спільного з магнетронами не мають. МРС належать до систем розпорошення діодного типу. Характерною особливістю МРС є високі швидкості розпорошення, які забезпечуються локалізацією плазми біля поверхні мішені, яка розпорошується, шляхом накладення схрещених електричного і магнітного полів. Оскільки в магнетронних джерелах у розрядному проміжку одночасно з електричним полем на заряджені частинки плазми діє магнітне поле, то це створює можливість без збільшення концентрації електронів підвищити густину плазми. Зазвичай температура поверхні підкладинки у таких випадках не перевищує 100 – 200 °С [53, 54]. Зазвичай додатковими перевагами магнетронних систем, що використовуються для розпорошення різних матеріалів (металів, напівпровідників, діелектриків) вважають низький робочий тиск у камері, що є запорукою зменшення кількості газових включень в осаджуваній плівці, та високий ступінь корисного використання матеріалу мішені (близько 60 %) [55]. На рис. 1.2 наведено принципову схему магнетронної установки, розробленої фахівцями Наукового фізико-технологічного центру (НФТЦ) МОН і НАН України та Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна [56].

Відмінністю цього пристрою є застосування в ньому для живлення магнетрона імпульсного джерела, в якому реалізований принцип живлення магнетронної системи біполярним імпульсним струмом складної форми. Це джерело розроблено науковцями кафедри електроніки та управляючих систем Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Біполярні джерела живлення забезпечують подачу на магнетрон розпорошувальну

мішень імпульсу позитивної напруги, при цьому забезпечується робота магнетронної системи без утворення дуги навіть на забрудненій мішені.

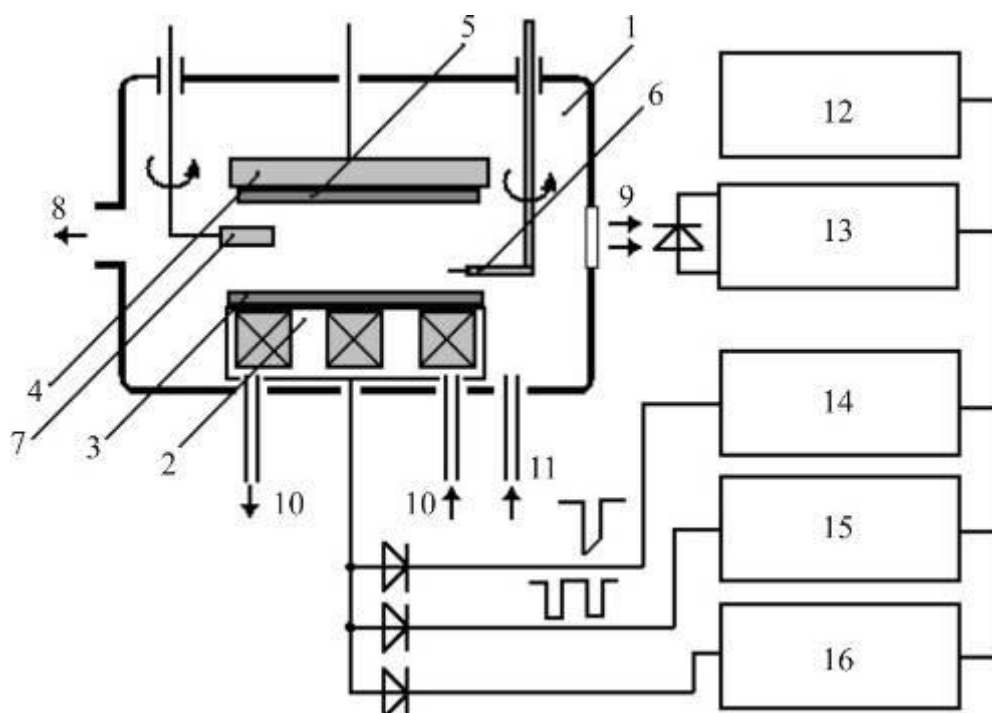


Рис. 1.2 – Схема установки магнетронного розпорошення:

- 1 – вакуумна камера, 2 – планарний магнетрон, 3 – мішень, що розпорошується, 4 – утримувач підкладинки, 5 – підкладинка, 6 – зонд Ленгмюра, 7 – кварцовий вимірювач товщини і швидкості напилення, 8 – система вакуумування камери, 9 – оглядове вікно, 10 – водяне охолодження магнетрона, 11 – патрубок для напуску робочого газу, 12 – система управління і запису даних, 13 – фотометр, 14 – блок живлення (постійна напруга), 15 – імпульсний блок живлення, 16 – високочастотний блок живлення

Для формування у покритті хімічних сполук певного складу до інертного газу додають відповідні реакційні гази (азот, метан, ацетилен та інші). Магнетронний метод надає можливість формувати конденсовані плівки-покриття широкого спектру складів, застосовуючи мішені з різноманітних металів, сплавів, багатоеlementних сполук. Такі покриття, в тому числі

високотверді зносостійкі покриття, мають високу рівномірність властивостей. Переважна частка (до 95 %) розпорошених частинок є нейтральними атомами.

Процес осадження покриттів із сполук відбувається в дуже вузькому діапазоні тисків, що ускладнює контроль процесу осадження плівки. Ще однією вадою магнетронних покриттів є неоптимальний рівень адгезійного контакту покриття (плівки) з підкладинкою (субстратом). Багато в чому це обумовлено попереднім бомбардуванням підкладинки, що передує осадженню покриття, високоенергетичними іонами (зазвичай аргону) для очищення поверхні від забруднень. При подальшому осадженні покриття його дифузійний зв'язок з підкладинкою проявляється слабше, ніж при застосуванні вакуумно-дугової технології формування покриттів.

Швидкість конденсації плівки при магнетронному розпорошенні мішені залежить від сили струму розряду або електричної потужності, а також від тиску робочого газу, що обумовлює досить жорсткі вимоги до джерел живлення магнетрона. Для забезпечення потрібної відтворюваності процесу осадження покриттів силу струму розряду необхідно підтримувати з точністю $\pm 2\%$. У випадку регулювання та стабілізації процесу осадження конденсату за рівнем потужності розряду цю характеристику слід підтримувати з точністю не гірше ± 20 Вт в всьому робочому діапазоні регулювання від 0 до 10 кВт.

Стандартними робочими середовищами при магнетронному розпорошуванні є суміші інертного (аргон) та реакційних газів. Підбором парціальних тисків компонентів газової суміші при постійному загальному тиску, що підтримується з точністю $\pm 5\%$, можна в широких межах змінювати функціональні характеристики покриття (оптичні, електричні, механічні, корозійні та інші фізико-хімічні властивості). Це, в свою чергу, потребує оснащення вакуумних установок насосами, що забезпечують постійну високу швидкість відкачування в робочому діапазоні тисків. Склад одержуваних в покритті сполук (оксидів, карбідів, нітрідів) залежить від чистоти застосовуваних технологічних газів, ця характеристика, в свою чергу, може вагомо впливати на якісні характеристики покриттів та виробів з покриттями.

При магнетронному розпорошуванні енергія осаджених частинок регулюється коригуванням тиску робочого газу у вакуумній камері, зміною відстані від мішені до підкладинки та кута, під яким іонний потік потрапляє на підкладинку. Додаткову енергетичну стимуляцію процесу осадження можна реалізувати бомбардуванням поверхні, на якій формується покриття, іонами робочого газу шляхом подачі негативного потенціалу зміщення на підкладинку.

Великого поширення набули магнетрони з плоскими мішенями дискової або прямокутної форми. Однак зазвичай в таких пристроях мішень магнетрона використовується досить неефективно, розпорошення відбувається лише з 30 – 40 % поверхні мішені через вузькість кільцевої зони інтенсивного розпорошення матеріалу. Для підвищення до 80 % і більше ступеня використання матеріалу катоду у промисловому виробництві також застосовуються катоди, що обертаються, в яких магнітна система вміщена всередині катоду.

Технології та обладнання для потужнострумового імпульсного магнетронного розпорошення активно удосконалюються, привертаючи досить велику увагу фахівців як інструмент формування покриттів з унікальними характеристиками. У традиційних магнетронах, що живляться постійним або імпульсним струмом, густину потужності обмежує нагрівання мішені і зазвичай ця густина становить $1 - 10 \text{ Вт/см}^2$, при цьому концентрація плазми поблизу магнетрона становить $10^9 - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [57]. Утворена плазма в основному складається з іонізованих частинок інертного газу, в якому вміст іонів речовини, що розпорошується, не перевищує 10 % [58]. Потужнострумове імпульсне магнетронне розпорошення реалізується при імпульсній густині потужності на катоді від сотень до тисяч Вт/см^2 , при цьому завдяки високій прогальності імпульсів середня густина потужності як і раніше не виходить за межі інтервалу $1 - 10 \text{ Вт/см}^2$. Збільшення амплітуди струму розряду до сотень ампер забезпечує генерацію плазми з концентрацією частинок до 10^{13} см^{-3} [59], при цьому ступінь іонізації розпорошеного матеріалу збільшується до 70 – 90 % [60]. Екстремально висока концентрація плазми потужнострумового

магнетронного розряду створює можливості для розробки на його основі нових методів модифікації поверхні, зокрема іонно-плазмового методу осадження високоякісних покриттів різного функціонального призначення [61].

Вагомим недоліком технології магнетронного розпорошення з постійною силою струму є суттєве швидке окислення катоду-мішені, що перешкоджає формуванню оксидних покриттів при високій швидкості розпорошення. У цих випадках доцільніше застосовувати височастотне магнетронне розпорошення, що реалізує можливість розпорошення діелектричних матеріалів в магнітному полі без зміни стехіометричного складу при збільшеній швидкості випаровування.

Навіть за наявності низки переваг технологія безпосереднього розпорошення діелектриків височастотним магнетроном характеризується незначною швидкістю конденсації і, внаслідок цього, має низьку продуктивність.

Аналіз різноманітних варіантів фізичних методів осадження покриттів свідчить, що важливу роль у формуванні плівок (зокрема, наноструктурних) відіграє управління кристалографічною орієнтацією та розмірами кристалітів у конденсатних плівках. Реалізувати таке управління можна коригуванням енергії частинок під час осадження, легуванням певними елементами основного матеріалу катоду, формуванням багат шарових плівок з шарами нанорозмірної товщини. При цьому на мікроструктуру плівки істотно впливає температура підкладки та енергія іонів, які передають свою кінетичну енергію покриттю в процесі осадження, нагріваючи його на атомному рівні [62, 63]. Зазначені специфічні особливості притаманні переважно для варіанту магнетронного розпорошення, в якому енергія осаджуваних частинок залежить від тиску робочого газу у вакуумній камері, відстані від джерела до підкладки, а також способу подачі потенціалу зміщення на підкладку.

Для вакуумно-дугового методу осадження та іонних методів напилення зміна потенціалу зміщення на підкладці створює можливості регулювання енергії осаджуваних іонів в широких межах і завдяки цьому – можливості

управління густиною потоку в процесі формування покриття. Таким чином, можна управляти структурою і субструктурою створюваних матеріалів, змінюючи енергію частинок, що утворюють конденсатну плівку [64 – 66].

1.3 Тверді та надтверді нанокристалічні покриття на основі нітриду титану

Серед плазмових захисних покриттів промислового застосування найпоширенішими є покриття на основі нітриду титану, що обумовлено високими фізико-механічними, теплофізичними, антикорозійними властивостями та добре вивченими технологічними особливостями формування покриттів такого складу. В залежності від технологічних параметрів процесу формування покриття TiN_x їхня твердість змінюється від 20 ГПа до 54 ГПа [67], параметр ґратів нітриду змінюється в межах (0,425 – 0,426) нм в широкому інтервалі існування сполуки ($x = 0,9 \div 1,5$) [68].

Дослідження структури іонно-плазмових покриттів [69, 70] зафіксували наявність в них стовпчастої структури з кристалітами діаметром 25 – 70 нм, що орієнтовані в бік зростання перпендикулярно межі покриття з підкладинкою. Середня довжина стовпів може сягати декількох сотень нанометрів.

Покриття TiN окислюються у повітрі вже при температурі 400 – 550 °С, утворюючи діоксид титану TiO_2 з тетрагональними ґратами, що містить певну кількість домішки азоту. Це обумовлено вивільненням з покриття атомів азоту та заміщенням їх атомами кисню, які у подальшому дифундують у покриття [71]. Зазначене окислення обмежує використання покриттів з нітриду титану для захисту різального інструменту лише режимами роботи, де нагрівання різальної кромки не перевищує температури 400 – 500 °С. Це запобігає передчасній втраті захисних властивостей покриттів [72 – 74].

Формування іонно-плазмових покриттів з нітриду титану TiN застосовують у різних сферах машинобудування, зокрема таке покриття

формують на різноманітні деталі авіаційної техніки для збільшення їхньої корозійної стійкості [75].

Результати досліджень [76 – 78] свідчать про утворення в покриттях великих стискаючих напружень. Утворення таких напружень обумовлено особливостями процесу осадження, зокрема, величиною негативного потенціалу зміщення на підкладинці, а їхній рівень може сягати 4 – 5 ГПа. Прийнятним шляхом подальшого покращення властивостей покриттів на основі твердої та зносостійкої сполуки TiN може бути створення багатошарових та багатокомпонентних композицій на її основі.

Застосуванням моделі нелокального термопружного піку автори роботи [78] отримали аналітичний вираз для визначення внутрішніх напружень в покритті, яке осаджували у плазмовому середовищі при одночасному бомбардуванні потоком іонів. Цей вираз є прийнятним для режимів як постійного, так і імпульсного потенціалів, а також враховує можливість наявності іонів різних за знаками зарядів. Автори показали, що зниження температури осадження призводить до істотного зростання внутрішніх напружень в покритті, що осаджується, в усіх розглянутих режимах. Виконаний порівняльний аналіз результатів розрахунків внутрішніх напружень в TiN покритті з експериментальними даними показав їхнє якісне узгодження. Осадження покриття при однаковій температурі підкладинки в режимі імпульсного потенціалу призводить до значно менших напружень, ніж осадження в режимі постійного потенціалу. Режим імпульсного потенціалу поширює технологію створення покриття з низьким рівнем внутрішніх напружень на інтервал відносно невисоких температур, що робить можливим осаджувати покриття на матеріали, які характеризуються низькою температурою відпуску. Це суттєво розширює номенклатуру матеріалів, які можна захищати покриттями TiN. Крім того, низькотемпературний режим осадження у більшості випадків забезпечує досить високу якість покриття.

Як зазначено вище, покращити фізико-механічні характеристики одношарових двоелементних мононітридних покриттів TiN можна

формуванням багатошарових або моношарових багатокомпонентних покриттів на основі нітриду титану або інших нітридів перехідних металів. У роботі [79] досліджені багатошарові покриття складів TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN та TiN/CrN, що сформовані плазмово-променевим розпорошенням на пристрої Sputron при температурі менше 150 °C. Підкладинками для цих покриттів були поліровані пластини з оксиду алюмінію і поліровані диски з інструментальної сталі. Для вивчення окиснення покриттів їх відпалювали в потоці кисню при температурах 500 – 850 °C. Зафіксовано дифузійне зростання оксидних шарів на покриттях, що підтверджено параболічною залежністю зміни кінетичних показників окиснення, а саме – показника збільшення ваги як функції тривалості окислення. Подальші дослідження властивостей цих покриттів, зокрема, вивчення *in situ* зміни питомого електричного опору, дали підставу авторам стверджувати про окислення зеренних границь та визначити енергії активації при дифузійному зростанні оксидних прошарків.

1.4 Структурно-фазовий стан та характеристики багатоеlementних іонно-плазмових покриттів. Вплив додаткового елемента

Намагання удосконалити покриття з нітриду титану для покращення адгезійних та корозійних характеристик, твердості, міцності та зносостійкості, поширення інтервалу термічної стабільності (та ще у поєднанні з ударними навантаженнями) призвело до створення великої низки складніших покриттів, в першу чергу – до переходу від двокомпонентного мононітридного покриття до багатокомпонентних нітридів, до багатошарових структур, до нанорозмірної архітектури та складної шаруватої будови покриттів.

Першим кроком у створенні таких покриттів стало додавання до системи Ti – N додаткових елементів з утворенням покриттів з трьох, чотирьох і більше елементів. Поширеними додатковими елементами у таких покриттях є метали (цирконій, алюміній, молібден, хром) та неметали (кремній, бор, вуглець).

Значна увага дослідників була приділена покриттям складу Ti–Zr–N. Трьохкомпонентне покриття Ti–Zr–N можна виготовити як вакуумно-дуговим [80, 81], так і магнетронним методами [82]. Одним з варіантів формування покриття Ti–Zr–N є конденсат, осаджений при випаровуванні двох катодів [80]. За цим дослідженням для вакуумно-дугового формування покриття Ti–Zr–N застосовували комбіновані потоки плазми від титанової та цирконієвої мішені. Осадження покриття здійснювалося в атмосфері азоту при різному співвідношенні струмів дуги катодів Ti і Zr. Для покращення адгезійних характеристик та однорідності структури після осадження зразки були піддані вакуумному відпалу при температурі 850 °С.

За рентгенівськими даними (рис. 1.3) потрійні нітриди Ti–Zr–N являли собою однофазний твердий розчин $Ti_xZr_{(1-x)}N$, при цьому в залежності від густини потоків металевої плазми сполуки різнилися за складом: відносний вміст титану змінювався в межах від 0,42 до 0,6, а цирконію, відповідно, від 0,58 до 0,4. Рисунок 1.3 ілюструє вплив відпалу на структурні особливості покриття $Ti_{0,51}Zr_{0,49}N$.

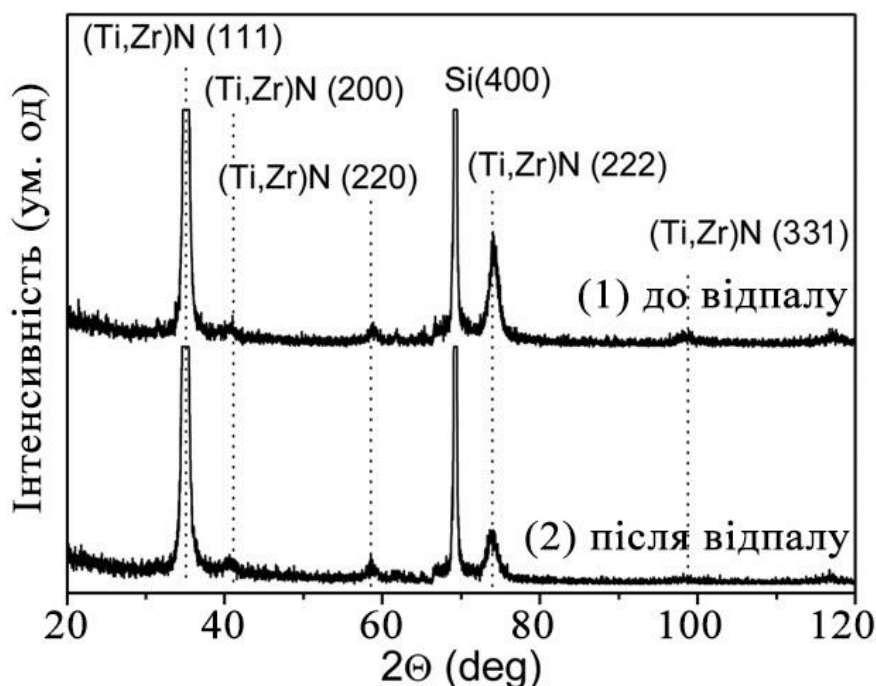


Рис. 1.3 – Елемент дифрактограми покриття складу $Ti_{0,51}Zr_{0,49}N$ до (1) і після (2) відпалу при 850 °С [80]

За структурою тверді розчини на основі нітридів Ti та Zr в отриманій плівці мають гранецентровані кубічні грати типу NaCl. Особливістю є відсутність на дифрактограмі піків від чистих металів, а також від простих двоелементних нітридів TiN і ZrN. Аналогічні дифракційні картини отримані і для складів $Ti_{0,6}Zr_{0,4}N$ та $Ti_{0,42}Zr_{0,58}N$. Переважною орієнтацією кристалітів при зростанні покриття є площини (111).

Аналогічні за елементним складом покриття (Ti, Zr)N досліджували автори роботи [81]. Зокрема, у покритті виявлено наявність двох окремих мононітридних двоелементних сполук з гранецентрованими кубічними гратами – TiN і ZrN. При цьому переважаною фазою є потрійна сполука (Ti, Zr)N (твердий розчин Zr в ГЦК-TiN). Термостійкість покриття (Ti, Zr)N значно вище, ніж у покриття TiN або ZrN.

При магнетронному формуванні покриттів внаслідок незбалансованого розпорошення титанової та цирконієвої мішені [82] також формується твердий розчин з трьох елементів. На плазмову дугу сильно впливають забруднення на поверхні підкладинки та оксиди, застосування імпульсного потенціалу зміщення є ефективним інструментом стабілізації дуги.

Порівняння структури та властивостей твердорозчинних покриттів складу (Ti, Zr)N та багатошарових композицій типу TiN/ZrN [83] показало, що обидва покриття мають стовбчасту структуру з переважною орієнтацією (111). Це повністю узгоджується з результатами інших авторів. В покриттях обох типів зафіксовано відносно сильні напруження стискання (до 6,5 ГПа), на величину яких сильно впливає потенціал зміщення. За даними рентгенівських структурних досліджень параметр ґратів твердого розчину (Ti, Zr)N має величину, що знаходиться між відповідними характеристиками нітридів TiN та ZrN. Зафіксовано, що нанотвердість багатошарової композиції TiN/ZrN сягала 29 ГПа при періоді модуляції 20 нм, а нанотвердість покриття (Ti, Zr)N була значно більшою і сягала 40 ГПа.

Практично всі автори робіт [80 – 83] відзначають кращі механічні властивості та адгезію покриття до підкладинки покриттів (Ti, Zr)N у

порівнянні з мононітридними покриттями TiN та ZrN.

Досягнутий в покритті (Ti, Zr)N рівень твердості у 40 ГПа є підставою відносити таке покриття до групи надтвердих матеріалів. Одним з чинників реалізації такої твердості є нанокристалічна архітектура покриття.

Багато в чому унікальність властивостей матеріалів з нанокристалічною структурою, зокрема тонкоплівкових, обумовлена великою площиною міжкристалітних границь, через що до 50 % і більше атомів знаходяться на границях зерен. Наслідком цього є зміна власних енергетичних рівнів електронів, ширина забороненої зони та її оптична ширина. Зрозуміло, що такі зміни призводять до нових оптичних, електричних, термодинамічних властивостей матеріалів у порівнянні зі станом попереднього ієрархічного рівня – мікрокристалічного.

Причин підвищення міцносних характеристик (а твердість належить саме до таких) нанокристалічних покриттів може бути декілька. Дуже важливим є наявність сильних ковалентних неполярних міжатомних зв'язків (подібних до C-зв'язку в алмазі та Me-N-зв'язку у нітридах перехідних металів). Цю причину підвищення міцності нанокристалітних покриттів можна віднести до необхідних, але цього недостатньо, оскільки негативною противагою може бути пластична деформація внаслідок зародження та руху дислокацій, або внаслідок зернограничного ковзання. Саме формування у покриттях нанокристалічної структури може зменшити вплив негативних процесів на міцність [84, 85]. Подрібнення кристалітів (зерен) до розмірів ~ 10 нм і менших перешкоджає зародженню дислокацій та погіршує їхню рухливість, а зернограничне ковзання можна обмежити шляхом сегрегації певних додаткових речовин (фаз) на границях зерен основної фази.

Одним з варіантів реалізації описаної структури може бути надтверде нанокристалічне покриття, що містить кремній, а саме покриття типу nc-TiN/a-Si₃N₄ (nc – нанокристалічна фаза, а – рентгеноаморфна фаза) [84], де реалізовано специфічну структуру та архітектуру: основною фазою виступає твердий нітрид титану з розмірами зерна близько 3 нм, додатковою фазою є

рентгеноаморфний нітрид кремнію $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Прошарки цього нітриду мають товщину 0,3 – 0,6 нм та сегреговані по границях зерен основної фази. Саме нітрид кремнію $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ був обраний з термодинамічних міркувань, оскільки його утворення і сегрегація при не дуже високих температурах формування покриття (300 – 400 °C) є термодинамічно прийнятними. Ще одним позитивним фактом для такого вибору є формування чіткої границі між основним нітридом та нітридом кремнію. Подальші дослідження показали, що описаний принцип побудови покриття є прийнятним і у випадках, коли основним нітридом були нітриди інших перехідних металів, зокрема нітрид вольфраму [86]. Покриття зазначеної будови та структури відзначаються дуже високою твердістю (50 ГПа і більше), мають переваги у порівнянні з подібними за твердістю покриттями з аморфного алмазоподібного вуглецю та кубічного нітриду бору, а саме – кращу термодинамічну стабільність та стійкість до окислення при високих температурах.

Вивченню нітридних систем, що містять кремній, в першу чергу Ti–Si–N та іншим системам, присвячено значну кількість досліджень [87 – 91]. Кремній є одним із найпоширеніших елементів при додатковому легуванні мононітридів перехідних металів, тому система Ti–Si–N багато у чому може бути модельною при подальших розробках та складнішому легуванні. Основною причиною «модельності» такої системи є, по-перше, висока хімічна спорідненість до азоту, по-друге, найменший атомний радіус кремнію серед елементів перехідної групи, що розглядаються як потенційні легуючі елементи. Зазначені чинники є суттєвими для спостерігаємої тенденції зростання твердості Ti–Si–N плівок у порівнянні з двоелементними плівками TiN (рис. 1.4) [92]. Перша інформація про можливість формування надтвердих (навіть до 60 ГПа) покриттів зазначеної Ti–Si–N системи хімічним осадженням (CVD-метод) [93] була підтверджена у подальшому [94, 95], а дослідження цієї системи продовжуються і зараз [96]. За пропонованою авторами [84, 97, 98] концепцією в процесі осадження необхідно термодинамічно контролювати процеси перенесення речовини та дифузії, щоб керувати спінодальним розпадом

складної фази, забезпечити інтенсивну сегрегацію додаткової фази та в результаті реалізувати процес самоорганізації речовини з формуванням стійкої наноструктури.

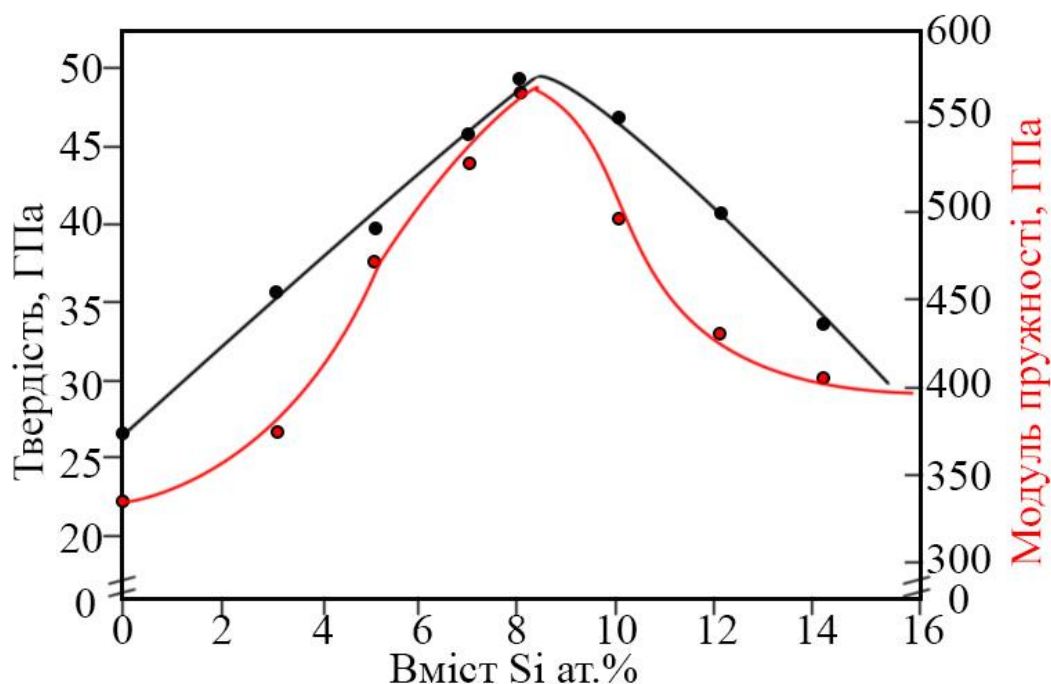


Рис. 1.4 – Залежність твердості та модуля пружності Ti–Si–N плівок від вмісту кремнію [92]

Кремній є однією з поширених легуючих добавок у металургії багатьох металів, хоча у конструкційних сплавах Ti та, власно, і технічному металевому титані кремній може бути шкідливою домішкою, оскільки за наявності його навіть у кількості сотих часток відсотку суттєво погіршується ударна в'язкість металу. Позитивний вплив кремнію спостерігається у титанових матеріалах, призначених для високотемпературного використання. Для забезпечення підвищених жароміцності і жаростійкості титанових сплавів і покриттів, кремній є однією з важливих легуючих добавок, кількість якої зазвичай не перевищує 0,15 – 0,35 %, що знаходиться в межах розчинності кремнію в α -титані, який в рівноважних умовах існує до температури 865 °C. При вищих температурах α -титан переходить у форму β -титану, де максимальна розчинність кремнію доходить до рівня 5 % при температурі 1340 °C [99, 100].

У роботах [86 – 98] значну увагу приділено вивченню впливу саме кремнію на властивості нітридних покриттів та зміни властивостей нітриду титану. Зазвичай полікристалічний нітрид титану має стовпчасту структуру, орієнтовану вздовж напрямку зростання, тобто перпендикулярно до підкладки. Як вже зазначалося, за даними [69, 70] стовпи мають середній діаметр до декількох десятків нанометрів, а довжину – сотні нанометрів (рис. 1.5, А) [92].

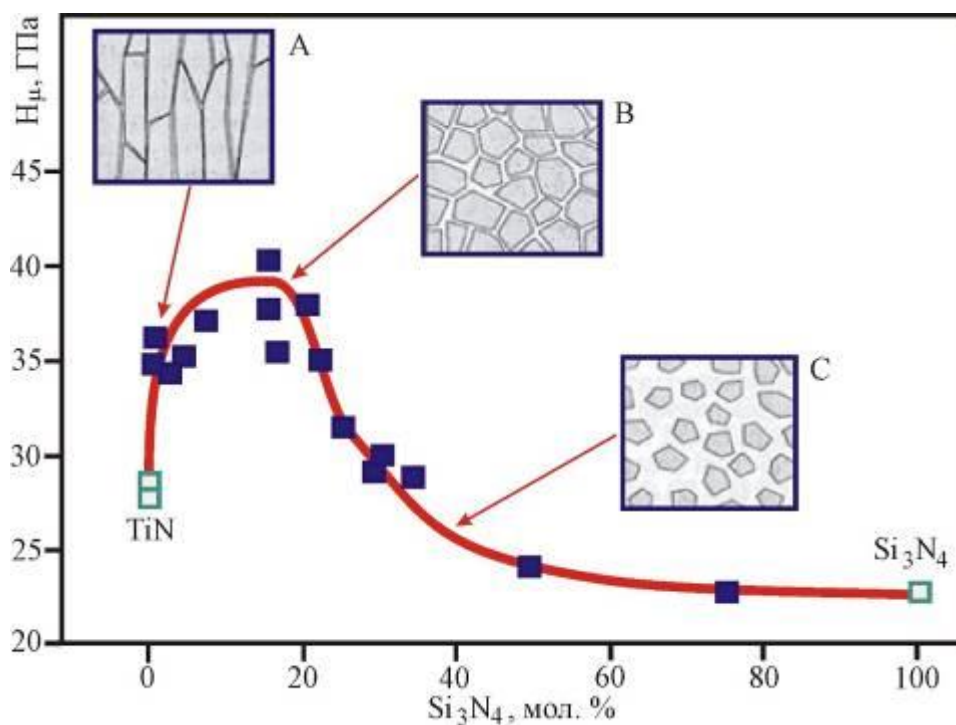


Рис. 1.5 – Вплив концентрації нітриду кремнію на твердість системи $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ [92]

Подрібнення кристалітів TiN при додаванні кремнію обумовлено в основному двома чинниками. По-перше, утворення нанорозмірних прошарків нітриду кремнію на границях нанокристалів нітриду титану стримує рекристалізацію нанозерен TiN зі зростанням товщини покриття (рис. 1.6, В). По-друге, утворенню додаткових центрів зародження нанокристалів TiN сприяє активний синтез нанокристалітів фази нітриду кремнію, що безперервно відбувається у процесі зростання покриття. Таким чином, утворення у покритті нітриду кремнію до певної його концентрації активує подрібнення зерен

нітриду титану. При вмісті аморфної фази нітриду кремнію у матеріалі покриття у кількості до 20 ат.% середній лінійний розмір нанокристалітів TiN не перевищує 7 нм. У нанокристалах такого розміру потенційні джерела дислокацій є занадто малоактивними, утворення нових дислокацій вельми ускладнено, що і призводить до зниження пластичності та підвищення твердості покриттів. Стереологічний аналіз зеренної структури покриття свідчить, що максимально високі механічні властивості покриття досягаються тоді, коли між наночастинками TiN є прошарки нітриду кремнію товщиною лише у декілька мономолекулярних шарів. Якщо вміст концентрації аморфної фази нітриду кремнію в покриттях перевищує 20 %, то середня відстань між нанокристалітами TiN стає достатньою для утворення мікротріщин в нітриді кремнію та їхнього розвинення. При цьому твердість покриття поступово наближається до твердості нітриду кремнію у масивному стані (на рис. 1.5, С).

Для надтвердих нанокомпозитів, створені на викладених в роботі [84] принципах, можна визначити поріг перколяції (тобто, граничне значення структурної характеристики, яка відповідає за протікання руйнівних перетворень) як товщину мономолекулярного прошарку нітриду кремнію [101].

Синтез іонно-плазмовими методиками стійких функціональних нанокомпозитних покриттів практично неможливий без низки правильно підібраних та технологічно дотриманих умов [102], серед яких відзначимо парціальний тиск азоту (≥ 1 Па) для забезпечення необхідної активності реакційного процесу утворення нітридних сполук, досить високі температури (~ 500 °C і вище) для забезпечення контрольованої дифузії швидкості реакції, відсутність домішок (зокрема, кисню), що перешкоджатимуть реакції нітридоутворення. Дотримання зазначених вимог дає можливість створювати Ti–Si–N покриття з високими показниками твердості (30 – 45 ГПа), відносно невеликим показником модуля Юнга (200 – 250 ГПа) та належним опором абразивному руйнуванню [103]. Високі трибологічні характеристики обумовлені тим, що зі збільшенням вмісту кремнію в покриттях знижується коефіцієнт тертя (з 0,9 до 0,5) [104, 105], а утворені під час тертя прошарки

сполук SiO_2 або $\text{Si}(\text{OH})_2$ працюють як тверді мастила [106]. Все це призводить до покращення зносостійкості Ti-Si-N покриттів, яка майже вдвічі перевищує відповідну характеристику бінарних TiN покриттів [107].

Експериментальні дані про зв'язок структурно-фазових характеристик Ti-Si-N покриттів з їхніми властивостями добре узгоджуються з результатами молекулярно-динамічного моделювання утворення термодинамічно вигідніших структур у нанокомпозиті зазначеного складу [108]. При дослідженні впливу вмісту кремнію на формування та зростання нанокристалів TiN моделювання показало високу вірогідність та частоту утворення великих кристалітів при вмісті кремнію менше 3 ат.%, утворення дрібних нанокристалічних структур при вмісті кремнію ~ 7 ат.% та утворення аморфних структур, коли вміст кремнію вищий за 15 ат.%.

Подібною до описаної є роль кремнію в магнетронних покриттях Zr-Si-N , сформованих з комбінованих потоків металевої плазми в газовій суміші аргону та азоту [109], хоча концентраційні інтервали певних структурних станів є дещо іншими. За рентгенівськими даними в покритті утворилися потрібні сполуки Ti-Zr-N зі структурою твердих розчинів. Твердість покриття вища за твердість бінарних нітридів TiN і ZrN , при цьому вона зростає зі збільшенням вмісту Zr . При низькому вмісті кремнію в покритті не зафіксовано утворення зв'язків Si-N , а атоми Si є атомами проникнення у ґрати ZrN , що підтверджується значним рівнем напружень стискування. При зростанні кількості кремнію в покритті синтезуються нанокомпозитні плівки, у яких орієнтовані у напрямку (111) зерна ZrN проникають в аморфну фазу нітриду титану SiN_x . При вмісті кремнію понад 6 ат.% при осадженні формуються аморфні плівки. Твердість покриття залежить від концентрації кремнію (як структурної характеристики плівки) та рівня стискаючих напружень. Цікавим є спостереження, що після відпалу покриття при 850°C кращу стабільність твердості демонструють покриття з меншим вмістом цирконію.

За даними деяких дослідників в покриттях системи nc-TiN/a-Si₃N₄ можливо утворення силіцидних сполук [110]. Покриття, сформовані при вакуумно-дуговому випаровуванні катоду на основі сплаву титану VT1-0 з добавками до 10 мас.% кремнію при тиску азоту $\sim 0,01$ Па та температурі $500 \div 650$ °C мають мікротвердість на рівні $H \sim 50 \div 60$ ГПа. У покритті, отриманому за низького тиску азоту (10^{-4} Па) зафіксовано наявність металевого титану, а також його силіциду TiSi, мікротвердість такого покриття при товщині 10 – 15 мкм не перевищує 10 ГПа.

1.5 Багатошарові покриття на основі багатоелементних систем та їхні переваги

Постійно зростаючі вимоги до експлуатаційних характеристик матеріалів. в тому числі до композитів з функціональними покриттями, вагомість економічних чинників виробництва та необхідність ощадного ставлення до ресурсів ініціюють розширення сфер застосування багатошарових і багатокомпонентних покриттів, що мають унікально високі показники міцності і адгезії, здатні підтримувати протягом значного терміну термічну стабільність структурно-фазового стану, а це, в свою чергу є активатором нових досліджень та розробок з підвищення експлуатаційних характеристик різних виробів з покриттями.

На сьогодні дослідниками багатьох країн накопичено значний обсяг інформації про структурно-фазовий стан та властивості багатошарових покриттів, у вагомих публікаціях викладені дані про структурні особливості таких покриттів, новий комплекс властивостей, перспективи використання багатошарових структур, напрямки подальшого розвитку технологій їхнього формування [111, 112]. В оглядових роботах [113, 114], де узагальнюються важливі особливості покриттів багатошарової будови та фіксуються їхні переваги (за властивостями) у порівнянні з моношаровими покриттями та

сплавами аналогічного елементного складу, зазначається, що позитивні відмінності багатошарових систем забезпечуються:

- можливістю створення в них кінцевих напружень певної величини і знаку;
- спроможністю стримувати та пригнічувати теплові потоки, утворені внаслідок тертя під час роботи (наприклад, різноманітних різальних інструментів та пар тертя у механізмах та машинах);
- виконувати бар'єрні функції для мінімізації дифузійних процесів як між окремими прошарками, так і у всьому покритті та в композитній системі «покриття – підкладка».

До важливих параметрів багатошарових покриттів, зміна яких може суттєво вплинути на їхні властивості та характеристики, належать склад шарів, їхня кількість, товщина окремих прошарків, товщина повторюваного бішару (період модуляції), загальна товщина покриття. Зазначимо, що багатошарова концепція успішно реалізується і в інших сферах практичного матеріалознавства, зокрема при створенні нових композитних надпровідних структур [115, 116], де в багатошаровій структурі з високотемпературною надпровідністю поєднано низькотемпературний надпровідник NbN та ізоляційні шари з AlN.

Автори огляду [117] на прикладі покриттів з нітридів перехідних металів (зокрема, ZrN/WN, ZrN/CrN, CrN/TiN, TiN/NbN, TiN/VN, TiN/MoN та інших) показали, що багатошарова архітектура покриття істотно змінює механізм їхнього зношування. Внаслідок утворення великої кількості міжфазних границь та варіювання товщини шарів можна реалізувати перешкоди поширенню тріщин, створити умови для їхньої релаксації, що підвищує зносостійкість. Важливою відмінною багатошарових структур є однонаправленість розповсюдження тріщин в об'ємі – тільки від верхнього шару до підкладки.

При дослідженнях механізмів, що сприяють покращенню механічних властивостей багатошарових покриттів [118 – 119] визначено, що це можуть бути зміцнення за законом Холла-Петча [120] та деформації когерентності [121]. Розвинення цих уявлень, зроблене авторами роботи [122] при

комплексному експериментальному та теоретичному дослідженні фізико-хімічних та механічних властивостей багат шарових керамічних покриттів TiN/SiC, призвело до висновку, що ймовірною причиною підвищення твердості та модуля пружності є відмінності в модулях пружності окремих шарів TiN і SiC. Висновок базується на результатах теоретичних розрахунків гетероструктури TiN-SiC та експериментальних досліджень структури міжфазових границь з застосуванням растрової електронної мікроскопії високої роздільності (HR-TEM), а також підтверджений даними [123] про вплив пружних аномалій на механічні властивості наноструктурних багат шарових покриттів (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr та Zr), сформованих методом вакуумно-дугового осадження.

При виборі методу осадження багат шарових покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями більшість дослідників віддають перевагу методам фізичного осадження з парової фази (PVD), серед яких найпоширенішими є вакуумно-дугове катодне випаровування (ВДВ) та магнетронне розпорошення (MP). Обидва ці процеси відрізняються широким спектром технологічних особливостей, які обумовлені типом, схемою та умовами випаровування металевих компонентів та характеристиками плазми протягом процедури осадження [124]. Незважаючи на багаторічний досвід використання зазначених плазмових методик осадження покриттів, достатньо високий рівень сучасного технологічного обладнання та вимірювальних пристроїв, процес емісії атомів з мішені внаслідок дії інертного газу або високоенергетичних нейтральних атомів та наступної конденсації емітованих частинок на підкладинці характеризується низьким ступенем іонізації, що може бути причиною погіршення морфології та формуванню поруватості у покритті. Про такі та інші недоліки технологічних процесів фізичного осадження йдеться в роботах [125, 126].

За вакуумно-дуговим методом випаровування катоду-мішені відбувається з катодної плями під дією високоенергетичної дуги, яка швидко переміщується поверхнею катоду. Досить висока енергія іонів та належна швидкість іонізації

забезпечуються струмом дуги та напругою зміщення на підкладинці. Ці характеристики, а також тиск реакційного газу, температура підкладинки та інші технологічні чинники суттєво впливають на властивості багатошарових покриттів [127 – 131]. Так, для складної комбінації вакуумно-дугових покриттів TiSiN/TiVN [127], де для покращення адгезії поміж шарів потрібних нітридних сполук TiSiN та TiVN формували проміжний прошарок нітриду титану (рис. 1.6), зафіксовано зростання твердості до 35–37 ГПа при збільшенні негативної напруги зміщення до -180 В, при цьому виготовлені за таким режимом покриття характеризувалися найменшою швидкістю зносу і найбільшим терміном служби інструменту.

На усіх зразках спостерігається типова стовбчаста мікроструктура, сформована кристалітами з кубічною ґраткою типу NaCl. Параметр ґратів мононітридів становив 0,424 нм для TiN та 0,414 нм для VN, а для трьохелементного нітриду TiVN – 0,421 нм, тобто проміжна величина у порівнянні з мононітридами. Найважливішою особливістю є наявність на рентгенограмах піків лише ГЦК-структури, що свідчить про утворення твердого однофазного розчину нітриду, а не комбінації відповідних нітридних фаз. Стабілізація кубічної фази обумовлена зростанням TiVN/TiSiN на кубічних прошарках TiN та TiVN. У багатошарових плівках зростання ГЦК зерен передбачає когерентну структуру шарів TiVN і TiSiN, що чергуються. Наявність кремнію у відповідних прошарках стало причиною ініціювання вторинного зародження зерен, що призвело до формування компактнішої та щільнішої структури. Автори дійшли висновку, що різке поліпшення твердості та зносостійкості обумовлені саме збільшенням негативної напруги зміщення під час осадження.

Іншим вагомим чинником є тиск робочого газу під час осадження. Збільшення тиску робочого газу до 0,5 Па при формуванні нанокompозитних (TiZrNbAlYCr)N покриттів призводить до утворення двофазної (ГЦК та ОЦК) дрібнокристалічної (~ 7 нм) структури з високою міцністю (близько 47 ГПа) [128].

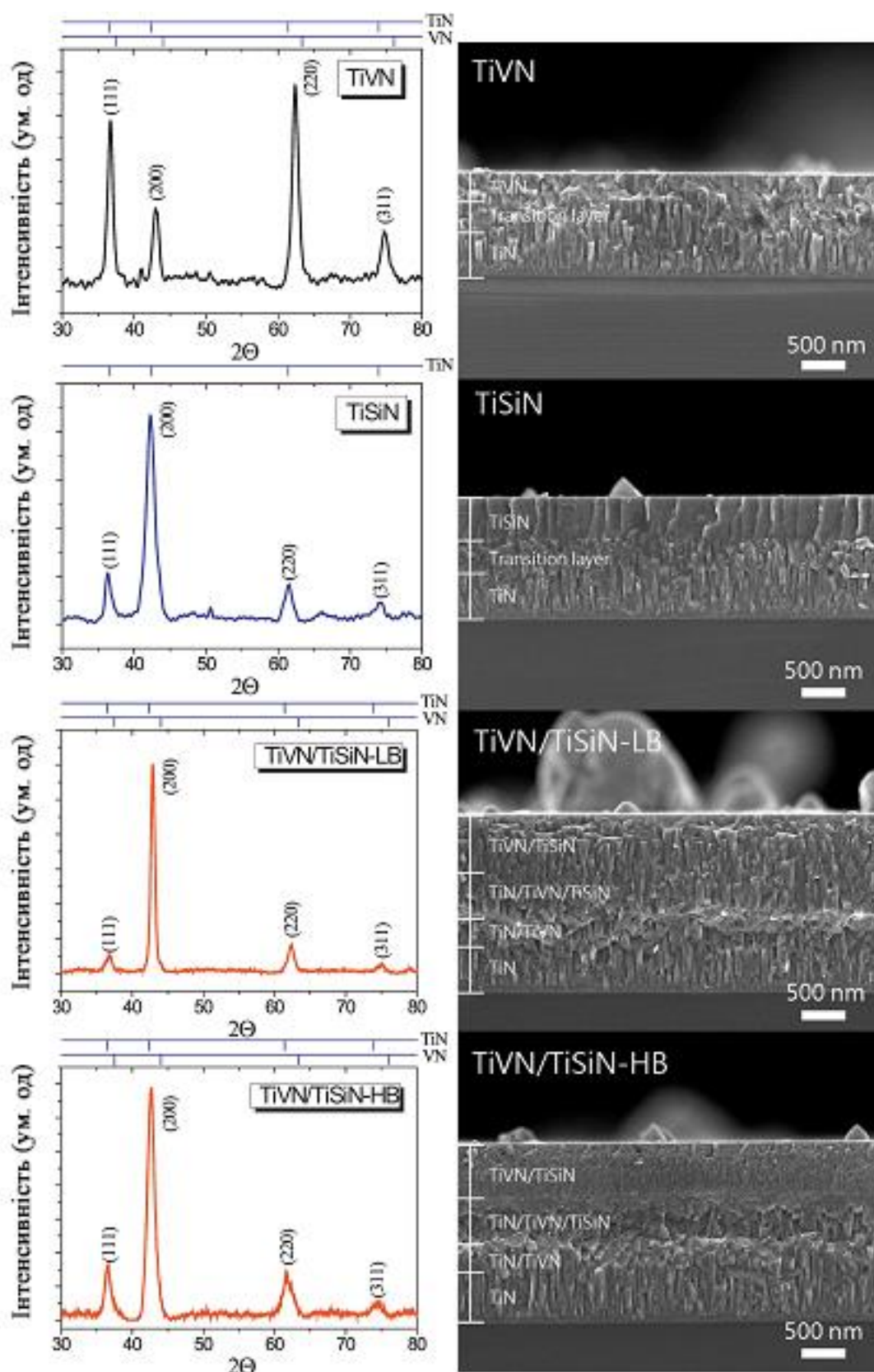


Рис. 1.6 – Елементи рентгенодифракційних спектрів та електронно-мікроскопічні зображення поперечних перетинів одношарових TiVN, TiSiN та багатошарових TiVN/TiSiN покриттів, LB – потенціал зміщення -30 В, HB потенціал зміщення -180 В [127]

Великий струм дуги (230 А) сприяє ущільненню структури покриття, а оптимізація температури підкладинки забезпечує мінімізацію структурних дефектів (макрочастинок, пор, точкових дефектів) для реалізації підвищеної корозійної стійкості [129]. Інші технологічні переваги вакуумно-дугового випаровування САЕ описані у [130].

Висновки та постановка задачі дослідження

Проаналізовано досвід формування керамічних нітридних покриттів, сформованих іонно-плазмовими методами фізичного осадження. Розглянуто мононітридні та багатоелементні нітридні покриття, в тому числі одношарові, комбіновані двошарові та багатошарові, зокрема багатошарові багатоелементні. Показано, що маломасштабне (нано- та мікрорівні) структурне впорядкування є передумовою інженерного проєктування нових багатофункціональних твердих покриттів. Опубліковані наукові результати підтверджують вплив елементного та фазового складу окремих елементів (шарів) покриттів, кількості та товщини шарів, товщини подвійних шарів (бішарів), що чергуються (параметру модуляції), стану міжфазних границь, енергії частинок іонно-плазмового потоку, що конденсуються на підкладинці (залежить від потенціалу зміщення на підкладинці), температури підкладинки, струму дуги, а також потужності та тривалості імпульсу (для магнетронного розпилення) на загальний структурно-фазовий стан композитів «підкладинка – функціональне покриття», який визначає механічні та інші фізико-хімічні властивості цих композитів.

Для подальшого прогресу в розробці наноструктурованих багатошарових різного функціонального призначення необхідним є системний підхід до розуміння ролі обраних матеріалів, умов зростання, мікроструктури і властивостей міжшарових границь, рівня міжфазної та міжшарової взаємодії для опанування технологічних принципів та підходів формування іонно-плазмових керамічних покриттів з керованим структурно-фазовим напруженим станом та відповідними бажаними властивостями. При теоретичному

моделюванні треба враховувати обмеження застосування співвідношення Холла-Петча, наявність у багатьох твердих матеріалів, інтегрованих у багатошарові плівки, сильних ковалентних зв'язків, притаманних керамічним сполукам, деформаційні ефекти (наприклад, ініціювання зародження тріщин, поширення тріщин, зменшення енергії тріщин та інші) та механізми руйнування. Експерименти з дослідження інтеграції нових нанокристалічних, метастабільних, аморфних або нанокомпозитних шарів та їх сполучень у покриття, впливу нанорозмірних ефектів на хімічний склад та градієнтне зростання покриттів, ступеня вагомості температури підкладинки, міжфазної взаємодії, релаксації механічних напружень можуть надати необхідні емпіричні відомості для керованого покращення фізико-механічних властивостей багатошарових тонких плівок.

Виходячи з зазначеного, спрямуванням даної роботи є створення фізико-технологічних основ формування плазмових нанокомпозитних функціональних покриттів на основі керамічних сполук та визначення зв'язків структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладинка – покриття».

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЧНЕ ТА ДОСЛІДНИЦЬКЕ ОБЛАДНАННЯ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні матеріали та їхня підготовка для реалізації технологічних процесів формування композицій «підкладка – функціональне покриття»

2.1.1. Матеріали для виготовлення мішеней-катодів

Головною вимогою до якості застосованих вихідних матеріалів було забезпечення досить високої чистоти, належна відповідність діючим стандартам та технічним вимогам, сталість та однорідність хімічного складу та структурних показників.

Основою мішеней-катодів для формування покриттів методами іонно-плазмового осадження були метали йодидної чистоти (мас.%) – титан (99,98 %), цирконій (99,98 %), гафній (Zr – до 1 %, Hf+Zr >= 99,8 %) [131]. Дещо гіршою була чистота інших металів: хрому (99,95 %, електролітичний ЭРХ-1), танталу (марка ТЧ, домішка ніобію до 0,5 %, інші домішки – до 0,125 %), ніобію (99,84 %, Нб1), молібдену (не гірше 99,95 %, МЧВП), алюмінію (99,95 %, А95), ітрію (ИтМ-1, не гірше 99,85 %), заліза (ПЖРВ2, не гірше 99,7 %).

Для добавок кремнію застосовували порошок полікристалічного кремнію марки Кр0 з чистотою не гірше 99,9 %. Порошок виготовляли механічним подрібненням зливків кремнію у кульковому млині з корундовими молотильними тілами.

Для виготовлення керамічної суміші SiC – AlN застосовували порошок нітриду алюмінію марки СК-III (табл. 2.1), що безпосередньо призначений для створення консолідованих керамічних матеріалів шлікерним литтям (ТУ 24.45.30-353-04860509 – 2019), та чорний порошок карбіду кремнію марки 53С (табл. 2.2).

Таблиця 2.1

**Хімічний склад порошку нітриду алюмінію марки СК-Ш,
що використаний при виготовленні керамічних катодів**

Елемент	азот	кисень	залізо	вуглець	кремній	алюміній
Вміст, мас. %	не менше 33	≤ 1	$\leq 0,1$	$\leq 0,05$	$\leq 0,07$	не менше 66

Гранулометричний склад порошку забезпечує питому поверхню не менше 5000 см²/г.

Таблиця 2.2

**Характеристики порошку SiC марки 53С,
що використаний при виготовленні керамічних катодів**

Зернистість, мкм	Вміст компонентів, мас. %			
	Основні домішки			карбід кремнію
	залізо	вуглець	магнітна фаза	SiC
160 – 6	0,4 – 0,7	$\leq 0,4$	$\leq 0,3$	≥ 97

Суттєвою особливістю застосованого порошку карбіду кремнію була значна різнозернистість, що зумовило необхідність додаткового подрібнення порошку. Для спрощення процесу підготовки порошкової суміші процеси подрібнення та змішування (гомогенізації) були поєднані в одну технологічну операцію.

Вихідною сумішшю для виготовлення керамічних катодів була суміш складу 50 SiC + 50 AlN (мас.%). Для вирівнювання гранулометрії порошоків та забезпечення максимальної однорідності складу суміші SiC + AlN вихідні компоненти вміщували у бункер планетарного кулькового млина та подрібнювали / перемішували протягом 8 – 18 годин. Для покращення процесу помелу (покращення пластичності) до порошкової суміші додавали до 3 % водного розчину ізопропилового спирту, а для підвищення спіклivosti – до 1 % домішок складних оксидів, що активують спікання.

За необхідності здійснювали додаткове подрібнення порошків у вібраційному млині з дисковими та циліндричними розмельними елементами, де реалізується одночасна деформація стискання та зсуву частинок, а також додаткове перемішування багатокомпонентних порошкових сумішей у лабораторному міксері з V-подібним або циліндричним контейнером. В залежності від дисперсності порошків тривалість перемішування становила від 10 хвилин до 5 годин.

2.1.2. Матеріали підкладинок. Особливості підготовки підкладинок для формування іонно-плазмових покриттів

Основними підкладками для формування покриттів були пластини з нержавіючої сталі. Використано нержавіючу хромо-нікелеву сталь марок 1X18H9T, AISI 304 (аналог 08X18H10), AISI 321 (08X18H10T), 12X18H9T. Пластини товщиною 2 – 2,5 мм мали розмір $(15 - 20) \times (15 - 20)$ мм².

В окремих випадках для конкретних експериментів покриття наносили на пластини кремнію з підшаром титану та без нього, а також на пластини алюмінію (див. розділи 3 та 4).

Оскільки частина сталевого матеріалу для виготовлення підкладинок не мала належної якості поверхні, в першу чергу за шорсткістю, необхідною стадією обробки було додаткове шліфування та полірування, яке складалося з традиційної механічної обробки абразивними керамічними та алмазними матеріалами та плазмово-електролітичного полірування (ПЕП).

Плазмово-електролітичне полірування (ПЕП) є ефективним засобом покращення якості металевих поверхонь, що поєднує в собі усунення поверхневих дефектів з додатковим декоруванням [132]. Позитивними характеристиками ПЕП є технічна та технологічна простота, можливість високої автоматизації обробки, низька енергоємність, економічність та екологічність [8].

Для визначення конкретних параметрів технологічного ПЕП-процесу

обробки сталевих підкладинок за стандартною схемою здійснення плазмово-електролітичних процесів (рис. 2.1) було створено пристрій, у якому анодом була оброблювана металева підкладка, а корпус камери, що містить рідкий електроліт, був катодом.

Зрозуміло, що оброблюваний матеріал вміщували всередині камери. Як електроліт використовували водний розчин сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [133]. Попередні дослідження засвідчили, що граничною концентрацією сульфату амонію, за якої ще реалізується ефективне полірування, є рівень концентрації 3 % (за масою). Оскільки збільшення концентрації розчину є економічно та екологічно невиправданим, при роботі використовували саме такий 3 %-ий водний розчин сульфату амонію.

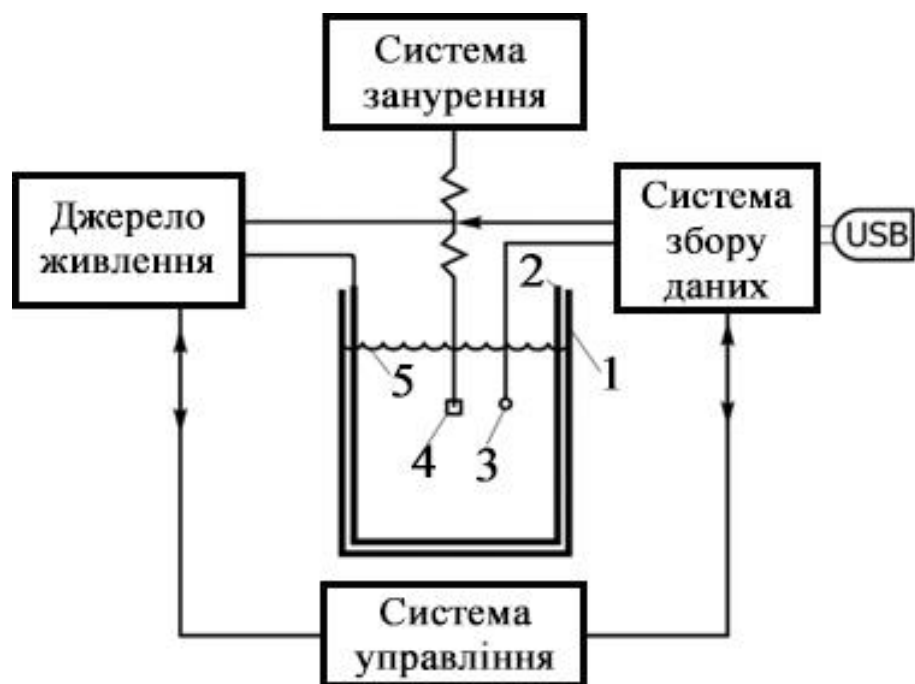


Рис. 2.1 – Експериментальна схема пристрою для здійснення плазмово-електролітичного полірування сталевих зразків:

- 1 – корпус камери (катод), 2 – зовнішній ізолюючий кожух корпусу,
- 3 – контролюючі детектори, 4 – оброблюваний об'єкт (анод),
- 5 – водний розчин сульфату амонію

Площа поверхні катоду становить $0,3 \text{ м}^2$, а площа поверхні одного боку оброблюваних зразків-пластин не перевищувала $0,011 \text{ м}^2$ (тобто значно менше за розміри катоду). У пристрої контролюючі прилади пов'язані з електродвигуном переміщення зразка та керують процесом занурення зразка в електроліт, максимальна швидкість занурення становить 5 мм/с . Джерело електроживлення виконано за класичною схемою трифазного керованого повнохвильового мосту [134], трифазний трансформатор забезпечує гальванічне ізолювання. Електричні характеристики пристрою: напруга холостого ходу 280 В , ємнісний фільтр вихідної напруги 1200 мкФ , вихідний опір $0,18 \text{ Ом}$, захист від короткого замикання при струмі вище 100 А .

Застосовані елементи забезпечують точність контролю електричних характеристик (струму та напруги) на рівні $0,5 \%$, а температури – не гірше 1% . Автоматична фіксація технологічних показників відбувається 50 разів за секунду з передаванням даних на комп'ютеризовану систему контролю.

При здійсненні технології важливим є стартова процедура запуску процесу, яку треба реалізовувати так, щоб запобігти інтенсивному газовивільненню і запалюванню іскрового розряду та якнайшвидше реалізувати режим суцільної плазмової оболонки навколо зразка відповідно до стандартної діаграми струм – напруга для ПЕП (рис. 2.2) [135].

Досягти бажаного результату можна, якщо електроживлення вмикати до занурення зразків у електроліт. Таким чином можна забезпечити попередню різницю потенціалів в системі «зразок – електроліт», а вже після досягнення та стабілізації номінальної величини напруги повністю занурювати зразок в електроліт. За даними системи контролю це відбувається в автоматичному режимі.

При відпрацюванні процесу полірування були апробовані два режими. За першою схемою низку зразків підкладинок обробляли по чергово протягом 10 хвилин кожен. В ході процесу зафіксовано досить велику кореляцію [136, 137] між підвищенням температури електроліту та зменшенням струму на оброблюваному матеріалі, розрахований за експериментальними даними

коефіцієнт Пірсона становить $-0,97$. Виходячи з кореляційного зв'язку густини струму та температури електроліту, процес полірування можна поділити на три стадії.

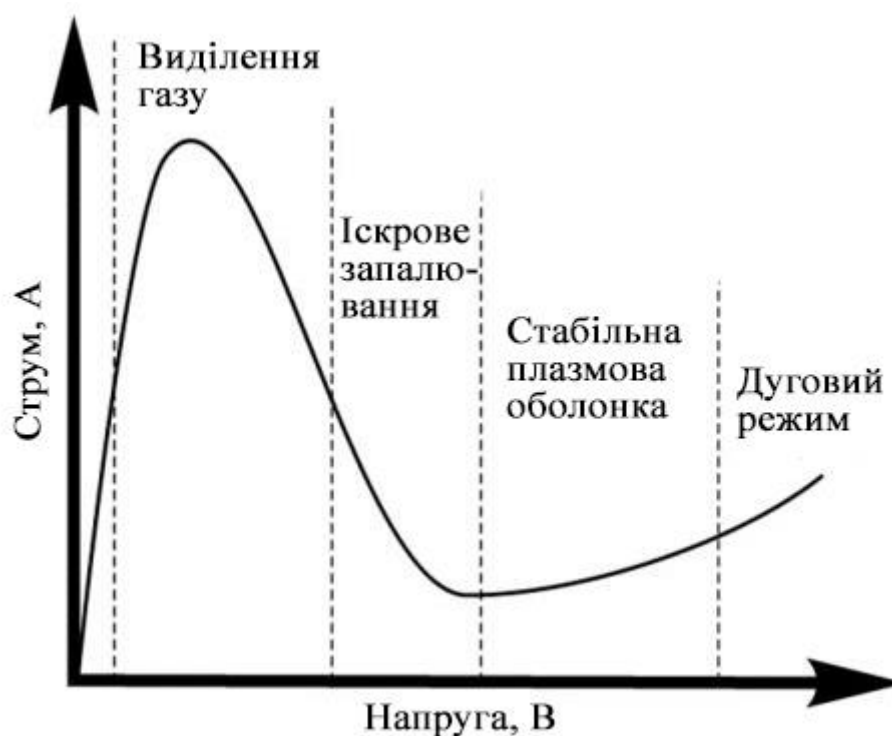


Рис. 2.2 – Стандартна вольт-амперна характеристика ПЕП-процесу [135]

На першій стадії до занурення зразка в електроліт при підключенні електроживлення температура електроліту ще невисока, а струм значний, при цьому спостерігаються значні стрибки струму, рівень яких сягає 50 % від середнього показника величини. Згодом настає друга, перехідна стадія, коли температура електроліту підвищується, а коливання струму зменшуються до рівня 25 – 30 %. На цій стадії напруга сягає номінальної величини та зразок занурюється в рідину на глибину 25 мм. З урахуванням швидкості занурення тривалість повного занурення становить 5 с, що складає менше 1 % від тривалості всієї обробки (10 хвилин). Перехід до третьої стадії знаменує значне зменшення струму з розкидом величини до 10 %, стабілізація температури електроліту утворення стабільної плазмової оболонки навколо зразка.

Визначена кореляційна залежність густини струму від температури в інтервалі 20 – 80 °С добре описується формулою

$$y(x) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{-x - x_0}{\sigma}\right)} \quad (2.1)$$

де $A_1=0,045$ А/мм², $A_2=0,008$ А/мм², $\sigma=4,6$ °С, $x_0=47,6$ °С – це підгінні коефіцієнти.

Цей вираз є відображенням асимптотичного наближення густини струму до кінцевої величини A_2 при зміні фізико-хімічних властивостей електроліту зі збільшенням його температури.

На графічному представленні функції, описаної формулою (2.1) можна виділити кілька окремих зон, що відповідають переліченим вище стадіям. Перша – від кімнатної температури до 35 °С, це зона відповідає стадії високої густини електричного струму та високих його коливань. Візуальний контроль процесу свідчить про помітну кількість утворених газових бульбашок, а суцільна плазмова оболонка навкруги зразка ще не спостерігається. Друга зона (35 – 60 °С) відповідає перехідній стадії, де зі збільшенням температури практично лінійно спадає густина струму. Третя зона характеризує температури, що перевищують 60 °С, і відповідає третій стадії. Можна спостерігати суцільну плазмову оболонку навкруги зразка, при цьому струм у порівнянні з першою стадією зменшується більше, ніж у 5 разів. Такому зменшенню струму сприяє і зменшення контактної поверхні зразка з електролітом внаслідок ефекту полірування – поверхня стає «гладкішою», а її шорсткість знижується. Еволюцію рельєфу поверхні зразка ілюструє рис. 2.3.

Зрозуміло, що полірування призводить до втрати маси зразка. Визначено, що для першого зразка, коли протягом процесу температура електроліту підвищувалася від 21,2 °С до 63,6 °С, втрата маси за весь час обробки становила біля 0,2 мг/см². Зі збільшенням температури втрата маси зменшувалася, і для зразка № 5 (зміна температури від 73,6 °С до 77,6 °С) становила лише 0,065 мг/см². Відповідно до падіння струму відбувається зменшення спожитої енергії (від 7,16 кВт, зразок № 1, до 2,4 кВт, зразок № 5).

За другим режимом полірування зразок піддавали обробці циклами тривалістю до 30 секунд кожний, при цьому умови полірування завжди відповідали третій стадії першого режиму. Для кращої візуалізації на поверхню зразка перед поліруванням нанесли подряпину глибиною 20 мкм. Зафіксовано, що після 210 с обробки подряпина візуально вже не фіксується, а після 390 с зменшення шорсткості не відбувається, тобто досягнуто максимально можливого рівня якості полірування. Вплив останніх стадій процесу ПЕП на шорсткість поверхні зразка ілюструє профілограма (рис. 2.4), отримана з використанням індентометра «Мікрон-гама» [138].

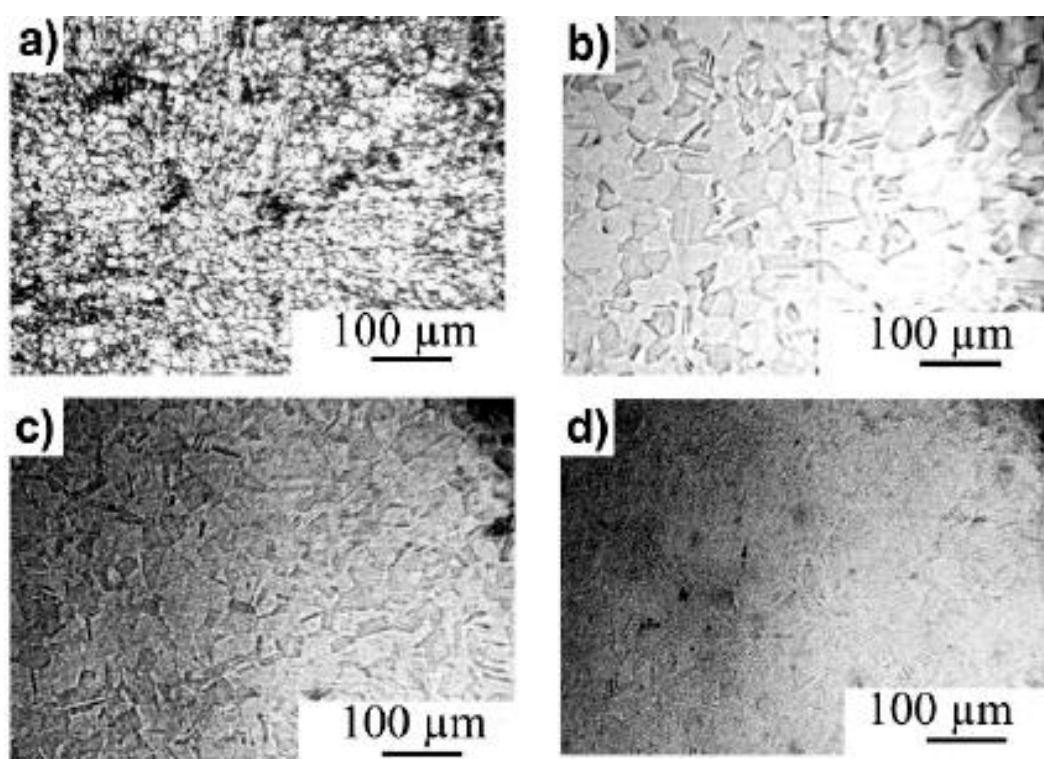


Рис. 2.3 – Зміна рельєфу поверхні зразка:

а – вихідний стан; після обробки: b – на стадії 1, c – на стадії 2,
d – після завершення обробки на стадії 3 [8]

Виконані дослідження демонструють ефективність полірування в умовах третьої стадії. В подальшому процес ПЕП здійснювали так, щоб максимально скоротити дві перші стадії. Саме такий варіант застосовували для підготовки сталевих підкладинок до формування плазмових покриттів.

Додатковими дослідженнями визначено, що полірувальний ефект зберігається і для зразків, поверхня яких попередньо була піддана модифікуванню електронним опроміненням [17]. В результаті такого впливу відбулося нагрівання поверхні, втрата речовини внаслідок абляції, утворення внутрішніх напружень, виникнення вторинного гальмівного випромінювання та інші явища. Все це призвело до певних структурно-фазових змін у вихідному матеріалі, наслідком яких стала зміна властивостей, в першу чергу механічних та корозійних: подрібнення зерен та мартенситні перетворення сприяли зміцненню поверхні, а зміни границь зерен призвели до окрихчення та погіршення спротиву корозії.

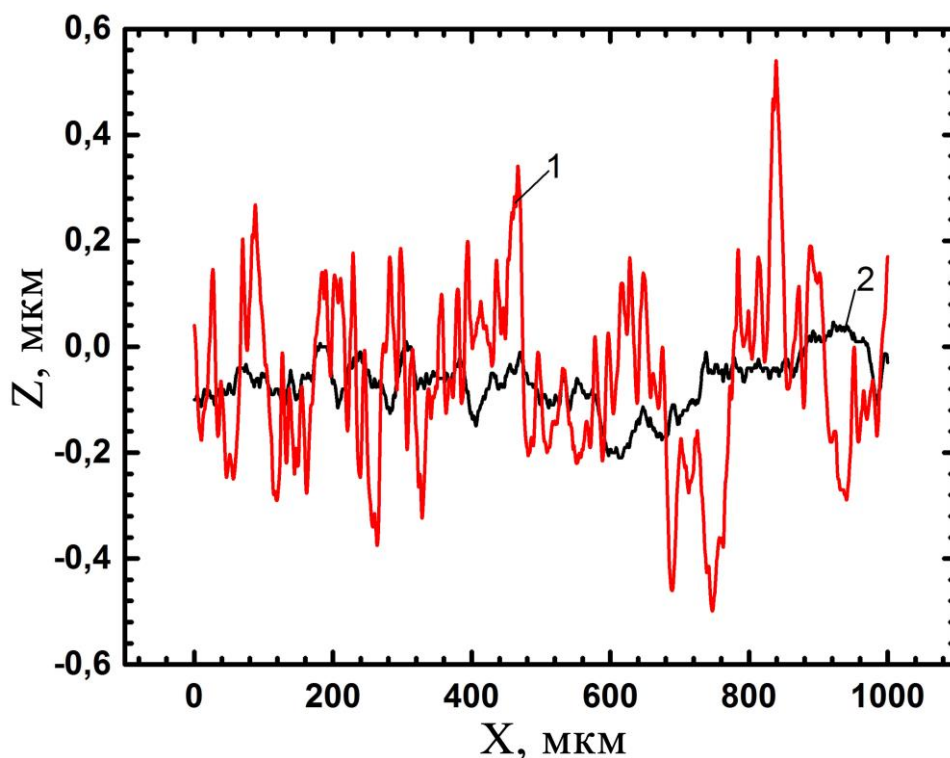


Рис. 2.4 – Шорсткість поверхні зразка після другої (1) та третьої (2) стадій полірування [8]

Зрозуміло, що такий різний стан поверхні може позначитися на протіканні процесу ПЕП. Експерименти з полірування опромінених зразків засвідчили, що геометричні неоднорідності та краплі видаляються ефективно, практично не змінюючи мікроструктуру приповерхневого шару. Шорсткість поверхні значно зменшується (рис. 2.5).

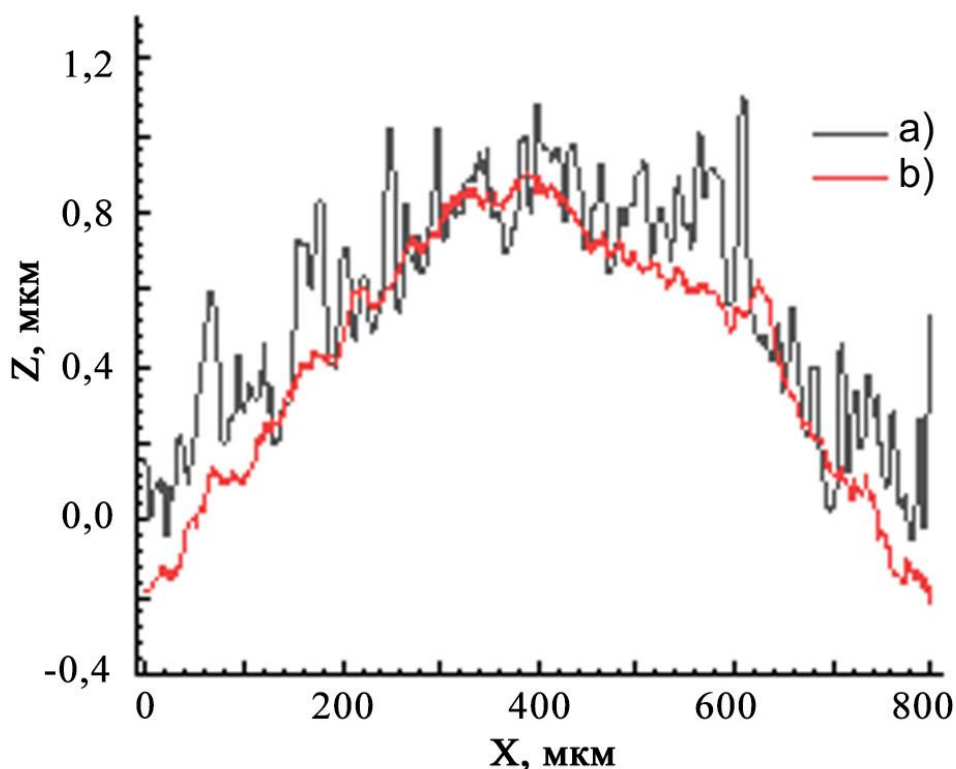


Рис. 2.5 – Шорсткість поверхні зразків сталі 12X18H10T, опромінених електронним пучком до (а) та після (b) ПЕП, «Мікрон-гама» [17]

2.2. Технологічне обладнання та особливості його застосування

2.2.1. Обладнання для вакуумно-плазмових технологій формування покриттів

2.2.1.1. Обладнання для вакуумно-дугових технологій

При формуванні вакуумно-плазмових покриттів застосовували методики дугового осадження та магнетронного розпорошення.

Вакуумно-дугове осадження покриттів здійснювали на пристроях типу «Булат» у різних варіантах виконання (рис. 2.6 – 2.7). Технологічні комплекси побудовані за східною схемою, але в залежності від бажаних архітектури, будови та структурно-фазових характеристик покриттів можуть мати різну кількість випарників, різне геометричне розташування випарників та

підкладинки, на яку осаджують покриття, різні додаткові елементи, наприклад, пристрої для переміщення зразка у вакуумній камері та інші відмінності.

У стандартному варіанті металеві стінки вакуумної камери виконують роль аноду вакуумно-дугової розрядної системи. За необхідності для додаткового фокусування плазмового потоку можуть застосовуватися спеціальні магнітні котушки. В такому випадку корпус, у якому ці котушки розміщують, є анодом. Катодом виступає матеріал, який підлягає випаровуванню та розпорошенню. На катод від джерела живлення дугового розряду подається негативний потенціал. Після запалювання дуги відбувалося розпорошення матеріалу катоду з його наступною конденсацією на підкладинці. За наявності в камері реакційного газу на підкладинці конденсуються сполуки, які можуть утворюватись між хімічними елементами катоду та газом у камері.

За загальним принципом будови пристрої «Булат» складаються з вакуумної камери з джерелом плазми, вакуумної системи (насоси необхідного класу та потужності, вентилі, датчики контролю остаточного тиску, натікачі), системи подачі та контролю реакційного газу, систем електроживлення окремих вузлів (змінний струм, постійний струм, високовольтна напруга), системи охолодження (подача та циркуляція води). Для розширення технологічних можливостей вакуумно-дугових пристроїв вони комплектуються додатковим обладнанням, в першу чергу додатковими пристроями активації та іонізації, пристроями підвищення енергії атомів та хімічно-активних речовин в камері. Головною метою додавання таких пристроїв є підвищення керування потоками речовини та забезпечення необхідної енергії частинкам для синтезу бажаних сполук на поверхні підкладинки.

Низка додаткових елементів пристроїв «Булат» спрямована на формування багатокомпонентних та багат шарових композицій з різних елементів та сполук.

Варіант пристрою, схему якого наведено на рис. 2.6, містить два катоди, відповідно з титану та молібдену, нормалі до поверхні яких утворюють кут 90° ,

у камері наявний азот для утворення нітридів цих металів. Підкладинка розташовується на спеціальному тримачі під кутом 45° до поверхонь катодів.

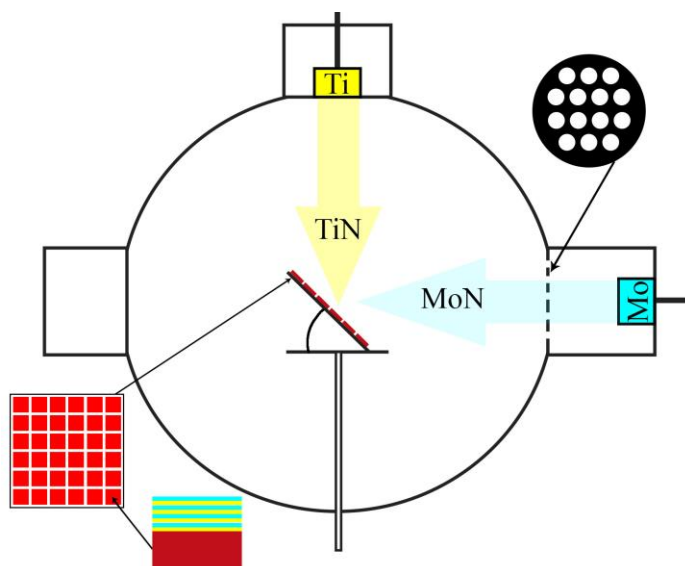


Рис. 2.6 – Варіант схеми пристрою для формування вакуумно-дугових покриттів з двох катодів з нерухомою підкладинкою

При почерговому багаторазовому перемиканні живлення на катодах на підкладинці формується багатошарове двоперіодичне покриття (TiN+MoN). Пристрій передбачає можливість додавання ще одного катоду (елемент на камері ліворуч) та можливість обертання тримача підкладинки, що створює умови для формування багатоеlementних покриттів зі складнішою архітектурою. Для формування покриттів іншого складу необхідно використати катоди необхідного складу.

Рисунок 2.7 ілюструє схему пристрою типу «Булат-6» у варіанті формування багатоперіодичних багатокомпонентних покриттів [7, 139, 140].

Покриття за цим варіантом пристрою може формуватися при одночасному розпиленні двох катодних мішеней [139, 140], кожна з яких може бути як моноelementною, так і багатоеlementною чи багатофазною. Катоди-мішені для формування покриттів вміщують в окремі випарники, розташовані на протилежних стінках вакуумної камери на одній осі у напрямку до центру. У центрі камери симетрично до випарників змонтований пристрій з тримачем

зразків-підкладинок. Зразки закріплені перпендикулярно до міжкатодної осі. Через спеціальний привід пристрій пов'язаний з електродвигуном, який забезпечує обертальний рух пристрою зі зразками та переміщення зразків від зони дії однієї мішені до зони дії іншої. В установці використаний редуктор, що забезпечував обертання зразків з необхідною швидкістю.

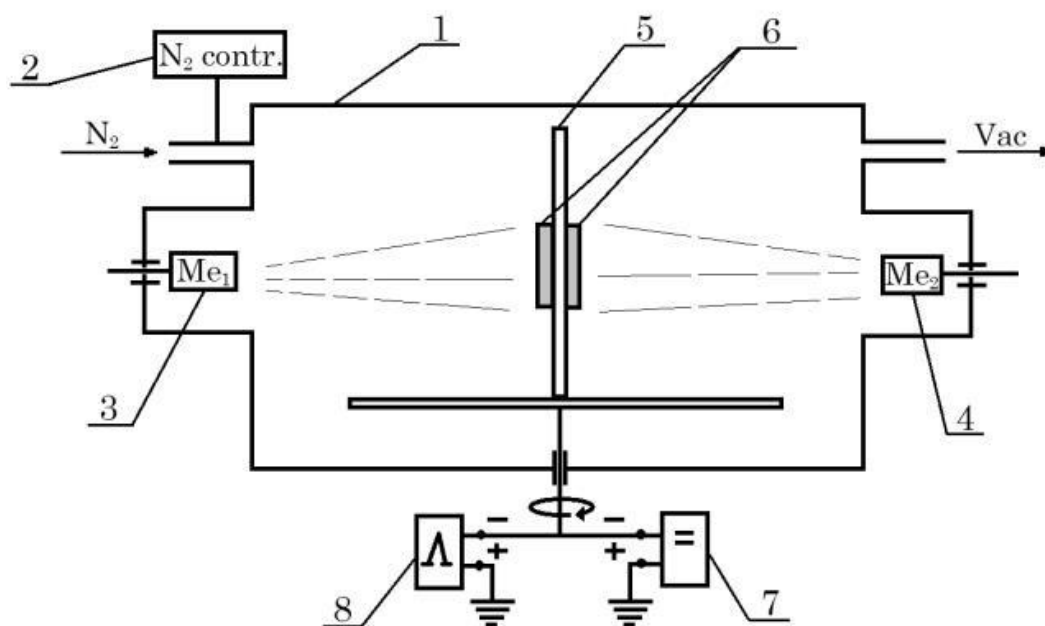


Рис. 2.7 – Схема вакуумно-дугової установки з двома випарниками [7]:

- 1 – вакуумна камера; 2 – система контролю тиску реакційного газу;
- 3, 4 – випарники; 5 – пристрій з тримачем підкладинки;
- 6 – зразки-підкладинки для формування покриття;
- 7, 8 – джерела струму (постійної та імпульсної напруги)

Для додаткової стимуляції процесу конденсації плівок на зразки подається додатковий негативний потенціал зміщення (постійний або імпульсний).

Для формування в покриттях прошарків певної товщини зразки зупиняли біля відповідного катоду на проміжок часу, достатній для досягнення необхідної товщини. Зрозуміло, що крім характеристик випаровування геометричні параметри взаємного розташування елементів (наприклад, відстань

від катодів до зразків) впливають на швидкість осадження. У більшості виконаних експериментів геометрія була такою, що формування покриттів загальною товщиною близько 10 мкм відбувалося за 60 – 90 хвилин.

Варіювання складу катодів-мішеней, режиму обертання зразків (безперервне/циклічне) та швидкості обертання, складу та тиску реакційного газу, типу та величини потенціалу зміщення надають можливість у широких межах змінювати структурно-фазовий стан сформованих покриттів та їхні фізико-хімічні та механічні властивості.

Робочий тиск реакційного газу азоту при осадженні забезпечує автоматизована система подачі/регулювання газу. Діапазон тисків становить від 0,01 Па до 15 Па. Основним реакційним газом у більшості експериментів був азот, але також використовували інші гази, наприклад, суміш азоту з ацетиленом або аміак.

Окремою функцією установки є забезпечення очищення поверхні підкладок перед нанесенням покриття. Для очищення можна обробляти поверхню бомбардуванням газовими іонами (Ar, N) та іонами випаровуваного металевих матеріалу. Зазвичай тривалість такої обробки становить 10 – 20 хвилин при постійному потенціалі на підкладинці 1 – 1,5 кВ.

2.2.1.2. Обладнання для магнетронних технологій

Іншим варіантом формування іонно-плазмових функціональних покриттів були покриття, сформовані за методикою магнетронного розпорошення. Покриття формували з застосуванням модернізованого пристрою ВУП-5М (рис. 2.8), експериментально-технологічної установки для нанесення функціональних покриттів (рис. 2.9) (розробка кафедри МРБФТ), а також установки «НИКА-2012».

Основними складовими пристроїв є колпакова вакуумна камера, система вакуумування (форвакуумні, пароструменевий, магніторозрядний або турбомолекулярний насоси, трубопроводи, клапани, високовакуумний затвор

ВВЗ, манометри вимірювання тиску, пристрої напуску робочих газів), система магнетронного розпорошення і панель управління.



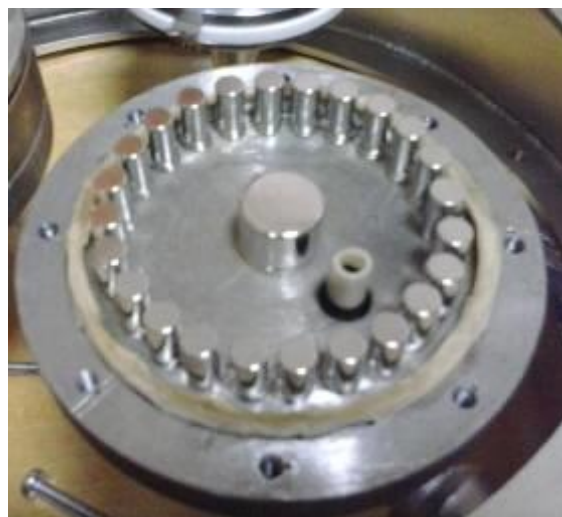
а



б



в



г

Рис. 2.8 –Модернізований пристрій ВУП-5М: а – загальний вигляд;

б – візуальний контроль процесу розпорошення;

в – новий вузол магнетронного розпорошення з мішенями \varnothing 60 та 70 мм;

г – магнітна система магнетрона \varnothing 70 мм, що складається з центрального магніту \varnothing 15 мм та зовнішнього кільця з магнітів \varnothing 6 мм

Складовими системи магнетронного розпорошення катод, анод та система магнітів, що створює магнітне поле арочного типу для локалізації поблизу поверхні мішені аномального тліючого розряду. У модернізованому пристрої ВУП-5М встановлено нові магнетрони збільшеного діаметру (60 та 70 мм замість стандартного 40 мм), замінено систему електроживлення магнетронів на потужнішу, замінено окремі елементи системи подачі робочого газу та регулювання газового потоку.

Перед формуванням покриттів здійснювали очищення і активацію поверхні підкладинок височастотним індукційним розрядом в атмосфері аргону при тиску 0,07 Па, потужності розряду 600 Вт, постійній напрузі 300 В. Тривалість очищення становила 20 – 30 хвилин.

Для підвищення якості покриттів склад робочих газів в процесі наплення контролювався спектрометрично, а швидкість подачі інертного газу та реакційного газу – програмованим контролером зі зворотним зв'язком.

Експериментально-технологічну установку для нанесення функціональних покриттів (ЕТУП, рис. 2.9) створено на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій на базі стандартної камери з вузлом вакуумування, при цьому розміри камери надають можливість широко варіювати спектр оброблюваних виробів та доповнювати пристрій додатковими елементами технологічного впливу та різними детекторами.

Вакуумна камера укомплектована системами вакуумної відкачки та охолодження, блоком напуску інертного або реакційного газу, поворотною системою переміщення оброблюваних зразків, низкою магнетронів з системами живлення, блоком іонного очищення та джерелом іонів.

Система вакуумування побудована на базі форвакуумного насосу типу АВЗ-20Д, дифузійного (пароструменевого) насосу НВДМ-400, необхідної кількості вакуумних клапанів, вакуумпроводів та манометрів вимірювання тиску. Система охолодження забезпечує температурний режим роботи пароструменевого вакуумного насосу, магнетронної розпилювальної системи, джерела іонів та охолодження корпусу всієї вакуумної камери.



а



б



в

Рис. 2.9 – Експериментально-технологічна установка для нанесення функціональних покриттів (ЕТУП): а – загальний вигляд; б – клапани напуску газу; в – магнетрони та поворотний вузол

Система охолодження складається з баку оборотної води, насосу, вентилів, гнучких та жорстких трубопроводів.

Блок напуску газів призначений для створення у вакуумній камері необхідної атмосфери на різних режимах роботи – очищення, азотування, формування покриттів. Основними елементами блоку напуску є клапани, поєднані з газовими резервуарами (балонами) та камерою. Роботою клапанів керує мікроконтролер, а система керування забезпечує можливість введення до камери інертного та реакційного газу (або реакційної газової суміші).

Магнетронний блок складається з чотирьох однотипних магнетронних вузлів з безпосереднім охолодженням мішеней. Діаметр магнетрону 155 мм, мішені – 135 мм. Одночасна робота декількох магнетронів створює умови для формування багатокомпонентних та багатофазових покриттів. Магнетрони, що виконані за типом незбалансованої магнетронної системи, розташовані на бічному фланці камери. Мішені та магнітна система безпосередньо охолоджується водою системи охолодження.

Поворотна система (або система обертання оброблюваних зразків) забезпечує обертання об'єктів при формуванні покриттів для одночасно виготовлення 6 однакових зразків. Система поєднує планетарне обертання об'єктів відносно центральної осі системи з їхнім обертанням навколо власних радіальних осей. Такий принцип обертання дозволяє наносити покриття рівномірно з усіх боків всіх об'єктів.

Для живлення магнетронів застосовано системи постійного струму зі спадаючою характеристикою та системою високовольтного відпалу. Така схема живлення магнетронів полегшує запуск магнетронної системи та спрощує утримання струму в широкому діапазоні робочих режимів магнетронів.

Конкретні технічні характеристики пристрою надано в таблиці 2.3.

Установка «НИКА-2012» є серійним виробом, технічні характеристики якого наведені у [141].

Технічні характеристики експериментально-технологічної установки для нанесення функціональних покриттів (пристрій ЕТУП)

Джерело живлення	~ 380 В 50Гц, 3 фази
Система охолодження	оборотна вода, 1 м ³
Система керування	мікроконтролер, напівавтомат
Граничний вакуум	1×10 ⁻⁶ Торр
Швидкість відкачування	15 хвилин до 5×10 ⁻⁵ Торр
Габарити нанесення	діаметр 450 мм, висота 450 мм
Кількість магнетронів	4
Параметри блоків живлення магнетронів	U _{xx} = 950 В, , I _p < 8А, Р = 5кВт
Параметри блоку іонної очистки	U _{max} = 1500 В, I _{max} = 1А,
Параметри джерела іонів	I _k = 75–110А, I _a < 50А, I _i < 1А
Діапазон установки тиску газів	від 1×10 ⁻⁴ до 5×10 ⁻³ Торр
Діапазон установки пропорції газів	від 100/0 % до 50/50 %, крок 5%
Швидкість нанесення покриттів	до 1 мкм за хвилину

2.2.2. Обладнання для хіміко-термічної та термічної обробки

Для здійснення термічного впливу на зразки при виконанні роботи застосовували вакуумні та повітряні електричні печі.

Вакуумну термообробку здійснювали у високотемпературній вакуумній печі СШВЕ-1.2,5/25-И2. Цей пристрій використовується для реалізації різних термічних процесів (відпалу, спікання, дегазації) у вакуумі або інертних газах (аргон, азот та інші) при температурах до 2500 °С. Піч за своєю конструкцією є вакуумною шахтною піччю електроопору. Головними елементами пристрою є циліндрична вакуумна камера та розташована в ній піч шахтного типу.

Вакуумна камера з верхньою кришкою вертикально закріплена на опорній рамі через нижній торець. До цього торця через спеціальний патрубок

приєднаний клапан (затвор) з електромеханічним приводом для сполучення внутрішнього об'єму камери з пароструменевим насосом вакуумної системи. В середині патрубку встановлений водяний конденсатор-охолоджувач, що призначений зменшити потрапляння газових домішок з робочої камери до об'єму пароструменевого насоса.

На боковій поверхні камери є отвори для підключення електроживлення печі, для введення в камеру низьковакуумного вакуумпроводу, для розміщення датчика контролю температури (термопари).

Високотемпературна піч складається з нагрівачів та футерівки. Пластинчасті (10×1 мм²) або стрижневі (\varnothing 4 мм) вольфрамові нагрівачі розташовані по колу та переплетені вольфрамовими півкільцями. Теплоізолююча футерівка відбивної діє має циліндричний бічний екран з закріпленим днищем і знімною кришкою. Все складові елементи футерівки виготовлені з молібденової і вольфрамової фольги товщиною 0,3 – 0,5 мм. Для монтажу елементів використаний вольфрамовий дріт діаметром 1 – 2 мм.

Для спрощення загрузки оброблюваних матеріалів до печі пристрій укомплектований виготовленою з вольфраму розбірною етажеркою, яка опускається у піч тросовим ліфтом. Цей ліфт складається з поворотної колони Г-подібної форми, ручної лебідки з тросом і напрямного ролика. Для спрощення операції завантаження – вивантаження передбачений храповиковий стопор, що забезпечує фіксацію колони та тросу у певному положенні.

Вакуумна система установки виконана на базі двох форвакуумних насосів 2НВР-5ДМ та пароструменевого насосу Н-250/2500, що дає можливість тримати тиск в камері на рівні 10^{-3} Па. Система крім насосів та вакуумного затвору має необхідну кількість вентилів та постів підключення вакуумних манометрів ПМТ та ПМІ.

Вакуумна камера, її верхня кришка, пароструменевий насос охолоджуються водою. Необхідну для охолодження кількість хладагенту можна регулювати вентилями, встановленими на вхідному колекторі. Витрата води на охолодження в залежності від температури у камері становить до 2 м³

за годину.

Системами регулюванню та контролю передбачені автоматичний, напіваавтоматичний та ручний режими роботи. Можна здійснювати нагрів і охолодження за наперед заданим режимом. При виконанні термічних відпалів температуру контролювали за показниками термоелектричного перетворювача ВР 5/20 (вольфрам-ренієві сплави), який вводили до робочого об'єму через спеціальний отвір у корпусі вакуумної камери і футерівці печі. Термо-ЕРС фіксували цифровим електронним мультиметром. Оскільки при відпрацюванні режимів роботи печі з'ясувалось, що по висоті печі у верхній зоні робочого об'єму простору спостерігається нерівномірність температурного поля, яка сягає 20 – 50 °С, зразки при відпалі розміщували на центральній частині етажерки максимально близько до датчика температури.

Вакуумна піч реалізує максимальну швидкість нагрівання до 2 °С/с, охолодження проходило приблизно з тією ж швидкістю. Такі параметри дозволяють при відпалах враховувати лише тривалість ізотермічної стадії обробки.

Іншим пристроєм для здійснення термічного впливу у вакуумних умовах була вакуумна піч VHT 8/22-GR Nabertherm. Принципово схема цієї установки є подібною до описаної: високотемпературна камера розміщена у сталевому корпусі, де створюються вакуумні умови. Але ця піч має принципово іншу конструкцію високотемпературного вузла, який поєднує графітові нагрівачі з ізоляцією з графітового волокна. Термокамера печі є прямокутною (170×240×200 мм³), її об'єм 8 літрів. Вхідний отвір камери розташований збоку, відповідно завантаження також бічне. Вакуум не гірше рівня 3×10^{-5} Торр в робочому просторі печі створюється та підтримується двоступеневим пластинчастим насосом з шаровим затвором.

Для здійснення термічного впливу на зразки у повітрі використовували різні пристрої: високотемпературну камерну піч Nabertherm GmbH LHT 04/18 (рис. 2.10) з нагрівачами з дисиліциду молібдену та максимальною робочою температурою 1800 °С, високотемпературну двокамерну піч, розроблену та

виготовлену на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій (рис. 2.7), термокамеру на основі НВЧ опромінення у модернізованій мікрохвильовій печі [18].



а



б

Рис. 2.10 – Високотемпературна піч Nabertherm GmbH LHT 04/18:

а – загальний вигляд з відкритою кришкою камери;

б – камера з U-подібними нагрівачами

Піч Nabertherm GmbH LHT 04/18 (рис. 2.10 а) має додатково охолоджуваний корпус з подвійними стінками з нержавіючої сталі. Футерівка печі виготовлена з високощільної волокнистої оксидної кераміки без канцерогенної дії. Робоча високотемпературна камера має повний об'єм 4 л та розміри робочого простору $150 \times 150 \times 150$ мм³. U-подібні нагрівальні елементи відкритого типу, виготовлені з дисиліциду молібдену, розташовані по обидва боки від вхідного отвору нагрівальної камери (рис. 2.10 б). З кожного боку

розташовано по 3 елементи.

Контроль температури здійснюється термоелектричним перетворювачем (термопарою) типу В з платинородієвих сплавів (ПР-30/ПР-6). Ця термопара має чутливість 10,5 – 11,5 мкВ/°С, добру стабільність термо-ЕРС та не потребує компенсації при подовженні додатковими дротами. Для захисту термопара розміщена в захисному чохлі з високочистого корунду. Регулювання температури здійснюється мікропроцесорним блоком, що керує роботою розподільного тиристорного імпульсно-фазового пристрою електроживлення (380 В, трифазне).

Лабораторна комбінована двокамерна піч (рис. 2.11) в одному корпусі поєднує дві секції (високотемпературні камери) – муфель шахтного типу (рис. 2.11 б) та камеру з горизонтальним завантаженням (рис. 2.11 в).



а



б



в

Рис. 2.11 – Лабораторна двокамерна піч: а – загальний вигляд;

б – відкритий шахтний муфель;

в – горизонтальна камера з відчиненими дверцятами

Загальні габаритні розміри (Ш×В×Г) печі – 940×960×1490 мм³. Технічні характеристики печі наведені в табл. 2.4.

У нижній частині корпусу печі розташований блок живлення з вхідним електричним вмикачем-вимикачем напруги (автоматом), лампочками індикації мережі та індикації блокування живлення нагрівачів для кожної термосекції.

Панель управління та індикації розділена на 2 блоки, які керують муфельною та камерною секціями печі незалежно одна від одної. Блоки мають однакове управління та індикацію.

Блок управління технологічним процесом винесено на окремому штативі у зручне для роботи та візуального контролю температур місце.

Таблиця 2.4

Технічні характеристики комбінованої лабораторної печі

Характеристики		Муфель шахтний	Камерна піч
Максимальна Т, °С		1100	1300
Контроль Т: термопара		ХА, Ø 1,4 мм	ХА, Ø 3,2 мм
Автоточність Т, °С		10	10
Камера	Розміри, мм	h = 300, Ø 125	Камера 200×150×460
	об'єм, дм ³	3,7	13,8
Електроживлення		220 В, 50/60 Гц	220 В, 50/60 Гц
Максимальний струм, А		12	30
Потужність, кВт		2,5	1,8
Тип футерівки		Вогнетривка кераміка	Комбінована кераміка
Нагрівач: фехраль		X27Ю5Т, Ø 1,6 мм	X27Ю5Т, Ø 3,5 мм

2.2.3. Обладнання для консолідації матеріалів

Для консолідації порошкових сумішей застосовували вакуумне спікання [142], гаряче вакуумне пресування [143] або електроконсолідацію [144] (інша назва подібного за більшістю технологічних ознак методу : іскрове плазмове

спікання – Spark plasma sintering [145]). Експерименти проводили як зі зразками з вільно насипаних порошкових сумішей, так і з попередньо компактованих таблеток, виготовлених сухим або напівсухим пресуванням порошку. Вакуумне спікання проводили в установці СШВЕ (див. підрозділ 2.2.2 розділу 2).

Відпрацювання режимів гарячого пресування (ГП) і електроконсолідації (ЕК) здійснювали в спеціальному оригінальному пристрої [146]. Пристрій складається з вертикально розташованого металевого циліндричного корпусу, всередині якого розміщено теплоізольовану камеру. Приєднаний до внутрішнього об'єму корпусу форвакуумний насос забезпечує вакуумування системи. Камера розташована між опорними елементами, які через латунні клеми знаходяться у щільному контакті з шинами електроживлення. Верхній контакт є рухомих, а нижній – нерухомим. Крім електроживлення на опорних елементах через гідравлічний домкрат може створюватись тиск до 12000 кГ, який може передаватись в камеру на робочий елемент.

Робочим елементом пристрою, де міститься оброблюваний матеріал, є прес-форма з графіту і вуглець-вуглецевого композиту. Прес-форма складається з розрізного тіла, вставлених в нього двох рухливих пуансонів (МППГ-7), двох елементів підведення струму (МППГ-7) та обичайки (ВВКМ). На пуансони прес-форми через графітові (МППГ-7) елементи, які контактують з латунними клемами для підведення електричного струму, передається також і тиск з опорних елементів. Термоізоляція камери виконана з листового терморозширеного графіту. Контроль температури здійснюється вольфрам-ренієвою термопарою ВР-5/20, яка через спеціальний канал введена до високотемпературної зони. Система електроживлення забезпечує протікання через зразок і прес-форму струму до 4 кА при напрузі до 10 В.

Виготовлення спеків, з яких потім робили мішені-катоди, здійснювали на описаному пристрої [146], а також за відпрацьованим режимом в установці SPS 25-10 [147], яка є серійним приладом та за схемою та принципом дії аналогічна описаній, а відрізняється розмірами робочої камери, максимальним тиском (до 25000 кГ), струмом (до 10 кА) та температурою (вище за 2000 °С).

2.3. Виготовлення мішеней-катодів для вакуумно-дугових та магнетронних пристроїв формування покриттів

Для виготовлення мішеней вакуумно-дугових та магнетронних пристроїв застосовано низку методик.

Мішені з чистих металів (Mo, Cr, Zr) виготовляли механічною обробкою (точінням) з прокату цих металів відповідної марки та чистоти (див. підрозділ 2.1.1).

Дво- та багатокомпонентні мішені робили з попередньо виготовлених сплавів, консолідованих порошкових сумішей, консолідованих та перетоплених сумішей.

Для вакуумно-дугового плавлення застосовували таблетки з попередньо запресованого порошку відповідних порошкових сумішей. Спочатку таблетки піддавали плавленню в дуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на мідному піддоні в атмосфері аргону при тиску близько 70 кПа. Плавлення супроводжувалося інтенсивним розбризкуванням матеріалу, кипінням і виділенням летких продуктів. Втрата ваги заготовкою в процесі плавлення становила до 20 %. Первинно переплавлені зразки вміщували до мідної виливниці, де переплавляли в зливку циліндричної форми висотою до 30 мм і діаметром близько 50 мм. Для забезпечення кращої гомогенності матеріалу зливка проводили від 2 до 7 плавів, після кожної перегортали зливку у виливниці.

За описаною технологією готували сплави складів Ti–Zr, Ti–Si, Ti–Al–Si, Ti–Zr–Nb–Hf–Y–Ta, Ti–Al–Si–Y [148]. Вміст елементів у сплавах змінювали в залежності від завдання майбутнього дослідження. Конкретні склади наведено у розділах 3 та 4.

Основним принципом електроконсолідації (плазмово-іскрового спікання) порошкових матеріалів є забезпечення спільної дії на оброблюваний матеріал електричного струму і механічного тиску. Треба відзначити, що призначення електричного струму – нагрівання матеріалу. При плазмово-іскровому спіканні

оброблюють електропровідні матеріали, які в зоні впливу розігріваються до високих температур і можуть переходити у стан плазми. Електроконсолідацією вважають також процес обробки діелектричних порошків. В таких випадках розігрівається прес-форма, яку найчастіше виготовляють із графіту. Створене теплове поле впливає на оброблюваний матеріал, в якому за таких умов інтенсифікуються дифузійні процеси, що сприяють ущільненню та спіканню.

Керамічні матеріали складу SiC-AlN для наступної електроконсолідації готували методом шлікерного лиття.

Вихідні порошки карбіду кремнію та нітриду алюмінію брали у співвідношення 1 : 1 (за вагою), вміщували до бункерів планетарного або вібраційного млина та піддавали спільному розмелюванню протягом 10 – 20 годин. Застосовували молотильні тіла, виготовлені з карборунду. Для підвищення ефективності гомогенізації та подрібнення до суміші порошків додавали до 3 % (за вагою) ізопропилового спирту. Для покращення спікливості до суміші додавали ~ 1 % домішок подвійних або складних оксидів [18]. Після завершення помелу до суміші додавали органічні речовини (целюлоза, латекс) та дистильовану воду для покращення текучості. Додатково суміш перемішували в електричному міксері протягом 10 – 20 хвилин, після чого повільно виливали на поліровану поверхню, візуально контролюючи однорідність кольору та товщину (приблизно до 2 мм). Керамічну суміш на підкладці вміщували до термостатної камери та сушили за температури біля 80 °C.

Після повного висихання керамічної маси з неї механічно вирізали диски діаметром 150 – 160 мм. Низку вирізаних дисків (від 3 до 5 штук) накладали один на одний, а всі ці багатодискові конструкції вміщували між горизонтально розташованими керамічними пластинами з нітриду алюмінію. Ці пластини, призначенням яких є захист керамічного композиту від взаємодії з елементами печі при консолідації, попередньо виготовляли вакуумним спіканням. Для запобігання взаємодії керамічного композиту з пластинами з AlN на останні наносили шар спиртової суспензії порошкового нітриду бору, ця суспензія

після випаровування спирту давала на поверхні прошарок BN.

Багатoelementні конструкції вміщували до робочої камери вакуумної печі та притискали верхні пластини AlN графітовими тягарцями вагою 3 – 6 кГ для запобігання деформації при спіканні. Спікання проводили за максимальної температури біля 1800 – 1850 °С за комбінованою схемою з повільним збільшенням температури. На початковій стадії термообробки в камері підтримували низький вакуум і протягом ~10 годин підвищували температуру до рівня 1000 °С. Після цього до камери вводили азот (газ) приблизно до тиску ~30 кПа, протягом 10 годин підвищували температуру до максимальної величини, при цьому тиск азоту в камері підвищився до $\approx 106,4$ кПа, витримували при цій температурі 3 години та протягом наступних 12 годин піч з керамікою охолоджували до кімнатної температури. Спікання призводить до утворення настільки щільного контакту між вихідними композиційними дисками, що міждискові межі не спостерігаються.

З консолідованої кераміки алмазним інструментом вирізали диски діаметром біля 100 мм, які використовували як катоди магнетрона.

Безпосередньо випаровуваний матеріал є лише однією складовою частиною катоду вакуумно-дугових та магнетронних пристроїв. Оскільки в процесі випаровування відбувається дуже сильне розігрівання катодів, вони потребують інтенсивного охолодження, яке найчастіше здійснюють проточною водою. Для забезпечення належного контакту катоду з хладагентом у вакуумних умовах плазмових пристроїв катод виготовляють з двох частин, перша з яких – випаровуваний матеріал, а друга – вузол щільного та герметичного приєднання до системи транспортування хладагенту. Найчастіше таке приєднання виконують через різьбове з'єднання, в окремих випадках – через байонетне [149].

Для з'єднання випаровуваного матеріалу з вузлом охолодження можна застосовувати вакуумну пайку [149], дифузійне зварювання [150], пайку у плазмі [149]. Для формування плазмових покриттів в роботі застосовували катоди, виготовлені пайкою міддю або мідно-срібним припоєм в установці

«Булат-6» [149], або вакуумною пайкою мідно-фосфорним припоєм в установці СШВЕ (підрозділ 2.2.2).

2.4 Методи досліджень зразків та застосоване обладнання

2.4.1. Методики і апаратура для аналізу структурно-фазового стану композицій «підкладка – функціональне покриття»

При вивченні структурно-фазового стану зразків застосовано оптичну та електронну мікроскопію та рентгенівські методики.

Мікроскопічні дослідження проводили на попередньо підготованих шліфах, які готували за стандартними методиками [151]. Для уникнення руйнування приповерхневих шарів зразків та (за необхідності) спрощення процесів шліфування та полірування використовували фіксацію зразків у бакеліті, застосовуючи для цього автоматичний гідравлічний прес гарячого запресування «Bainmount–H Auto» з базовою прес-формою діаметром 35,6 мм. Максимальна тривалість пресування складала 30 – 40 хвилин, а температура не перевищувала 200 °С, що не суттєво впливало на стан зразків. Зафіксовані зразки на комплексі пробопідготовки фірми «Struers ApS» (Данія) піддавали механічному шліфуванню корундовими абразивами та механічному поліруванню алмазними суспензіями зернистістю 6 мкм, 3 мкм та 1 мкм.

При обробці зразків з тонкоплівковими покриттями для підвищення якості шліфів застосовували підтримуючі шари з фольги відповідного металу [152]. Для мікроструктурних досліджень на оптичних мікроскопах проводили виявлення мікроструктури хімічним травленням, яке здійснювали нанесенням краплі реактиву на поверхню з візуальним контролем ходу реакції і ступеня розчинення.

Оптичну мікроскопію (ОМ) виконано з застосуванням металографічних мікроскопів МИМ-8 (модернізований) та Метам Р-1. Для фіксації металографічних структур застосовували окулярну веб-камеру

Levenhuk C 130NG, суміщену з персональним комп'ютером. Макро- та мікроструктурні особливості поверхні попередньо підготованих шліфів вивчали та реєстрували з використанням світлопольної методики освітлення.

Електронно-мікроскопічні дослідження виконували з застосуванням растрових електронних мікроскопів (РЕМ) FEI Nova NanoSEM 450, JEOL JSM 840, FEI Quanta 600 FEG, електронно-іонного мікроскопа FEI Quanta 200 3D. Зображення поверхні формували з використанням як детекторів вторинних електронів в режимі високого вакууму, так і двосегментних та концентричних детекторів обернено розсіяних електронів.

Структуру оксидних магнетронних покриттів досліджували також з застосуванням просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) (JEOL JEM 2100 з максимальною прискорювальною напругою 200 кВ).

При визначенні стереологічних характеристик структури за металографічними зображеннями застосовували методики визначення середнього розміру зерен та розподілу зерен за розмірами [153]. Розрахунки виконували ручним і напівавтоматичним методами з застосуванням як стандартного, так і оригінального програмного забезпечення [154].

Для визначення елементного складу зразків застосовували енергодисперсійний аналіз (ЕДА) – обробку спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання, що генерується зразком при його взаємодії з електронним пучком в растровому електронному мікроскопі. Спектри отримували з енергодисперсійного спектрометра рентгенівського випромінювання системи PEGASUS 2000 фірми EDAX, США, яким укомплектований мікроскоп QUANTA 200. Пристрій забезпечує роздільність по енергіях близько 120 еВ. При визначенні концентрації елементів точність для аргону та важчих елементів становить біля 0,1 % , а для відносно легких елементів, зокрема, вуглецю, азоту, кисню – близько 0,5 %.

Ідентифікація хімічних елементів робиться за вимірами довжини хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання, а концентрація елементів в об'ємі, що був опромінений первинним пучком, визначається за відношенням

вимірної інтенсивності до аналогічного показника, отриманого від еталону. Досягнення необхідної точності забезпечували максимальну відповідність умов отримання спектрів від досліджуваних зразків і еталонів.

Фазовий аналіз (РФА) виконаний методом рентгенівської дифрактометрії на приладах ДРОН-3М та ДРОН-4. Рентгенівські спектри отримували в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) за схемою $\theta-2\theta$ в умовах фокусування по Бреггу-Брентано [155] при скануванні поверхні зразків в діапазоні кутів 2θ від 15° до $80-95^\circ$. Сканування здійснювали в токовому режимі з кроком $0,02^\circ$ при точності вимірювання дифракційних кутів $\pm 0,005^\circ$.

Для якісного рентгенівського фазового аналізу порівнювали рентгенівські картини, отримані з досліджуваних зразків, з дифракційними спектрами від чистих еталонів тих фаз, які за припущенням можуть бути в досліджуваному зразку. За збігами міжплощинних відстаней та відповідних інтенсивностей формували простий перелік виявлених речовин або сполук.

Кількісний фазовий аналіз є значно складнішим. В основу такого аналізу покладено пропорційність інтенсивностей ліній певної фази об'ємній частці даної фази в складній композиції. Порівнюють інтенсивності ліній від досліджуваного матеріалу та від еталону відомого складу. На точність аналізу суттєво впливають експериментальні чинники, які в ідеалі повинні бути однаковими для зразка та еталону (прискорююча напруга в рентгенівській трубці, геометрія розташування в рентгенівському апараті, фізико-хімічний та геометричний стан поверхні та інші) [156].

Елементний склад покриттів TiZrN/TiSiN по глибині досліджували з застосуванням вторинної іонної мас-спектрометрії (SIMS, BIMS). Використано мас-спектрометричну робочу станцію «Hiden», іонні пучки кисню O_2^+ з енергією від 2 кеВ до 5 кеВ формувала іонна пушка IG20, а для зняття спектрів використано квадрупольний мас-аналізатор «Maxim HAL7».

2.4.2. Методи дослідження механічних властивостей функціональних покриттів та композицій «підкладка – функціональне покриття» і застосоване обладнання

2.4.2.1. Дослідження адгезійної міцності покриттів

Показники адгезії та міцності плівкових систем і багат шарових нанокомпозитів визначали в ході склерометричних досліджень, які виконували з застосуванням скретч-тестера Revetest RST фірми CSM INSTRUMENTS (рис. 2.12). В ході нанесення подряпин на поверхню зразків одночасною реєстрували сигнали акустичної емісії (АЕ).

Склерометрія (метод дряпання) на сьогодні є вже досить поширеним варіантом визначення адгезійних характеристик плівкових покриттів, а також їхньої пластичності та крихкості, деформації, відшаровування та інших особливостей руйнування [157, 158].

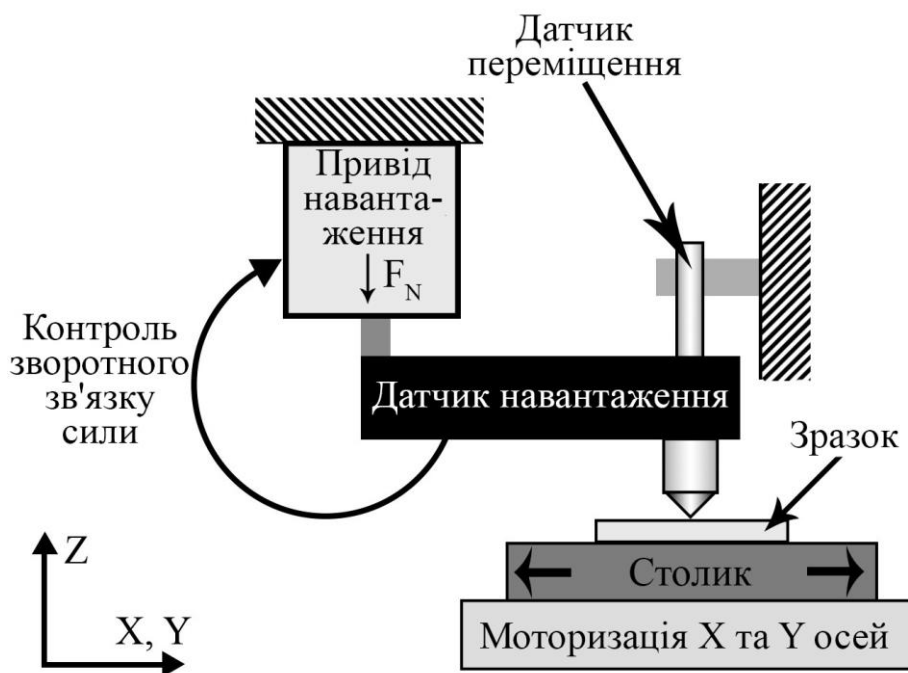


Рис. 2.12 – Схема скретч-тестера Revetest RST [159]

В ході досліджень зразок піддають безперервному змінному навантаженню індентором, який одночасно з навантаженням горизонтального переміщують по поверхні зразка. Наслідком контакту зразка з індентором стає пружна та пластична деформація зразка до досягнення граничного стану та подальше руйнування зразка. При тестуванні матеріалів можливі різні варіанти прикладання навантаження. При тестуванні з незмінним навантаженням нормальне зусилля підтримується на одному рівні протягом всього часу дряпання. При тестуванні з прогресуючим навантаженням нормальне зусилля з часом лінійно збільшується до попередньо визначеної максимальної величини. При тестуванні з дискретно зростаючим навантаженням відбувається поступове степеневе зростання нормального зусилля на певну величину від початкового до максимального рівня.

За змінами кривих індентування можна визначати твердість та модуль пружності матеріалу, співвідношення пружної і пластичної (непружної) складових деформації [160].

Скретч-тестер Revetest RST (рис. 2.12) використовували в режимі з прогресуючим навантаженням. За даним режимом оператор пристрою візуально визначав момент утворення перших когезійного та адгезійного пошкодження, а відповідаючу цим моментам нормальну силу вважали критичним навантаженням.

Технологічно склерометричне дослідження складалося з окремих послідовних процедур, а саме:

- попереднє калібрування датчиків нормальної сили, сили тертя, глибини проникнення індентора,
- закріплення зразків на столі приладу;
- установка з застосуванням спеціалізованого програмного забезпечення основних параметрів режиму індентування (характеристики індентора – тип та радіус закруглення, тип тесту – режим навантаження, показники навантаження, частоту дискретності сигналів, параметри оптичного аналізу – збільшення, показники акустичної емісії);

- попереднє стартове сканування для визначення профілю поверхні;
- безпосереднє індентування зі зростаючим навантаженням;
- визначення фінішного профілю подряпини;
- фотофіксація сліду індентора в точках поблизу критичних навантажень;
- фотофіксація панорамного зображення подряпини;
- аналіз результатів.

Застосований прилад був укомплектований конічним алмазним індентором (Diamond Rockwell C Indentor) з радіусом 200 мкм, на який діє нормальне (вертикальне) навантаження від 0 до 200 Н з роздільністю при регулюванні не гірше за 3 мН та швидкості навантаження до 0,16 Н/с. Максимальна сила тертя становить 200 Н. Дряпання можна здійснювати зі швидкістю від 0,4 мм/с до 1 см/с до глибини подряпини 1 мм з роздільністю по глибині $\sim 1,5$ нм та довжиною подряпини 70 мм.

В процесі індентування реєструються нормальна сила навантаження, сила тертя, глибина проникнення індентора та рівень акустичної емісії. Одним з результатів індентування є можливість встановлення зв'язку між певною структурною зміною в матеріалі та конкретним сигналом акустичної емісії, утворення якого їй відповідає. Скретч-тестер має акустичний датчик випромінювання з робочою частотою 150 кГц в динамічному діапазоні 65 дБ та належним підсилювачем сигналу (до 200 000 разів).

Прилад забезпечений оригінальним програмним забезпеченням, яке в автоматичному режимі обробляє інформацію від датчиків та самостійно будує діаграму «навантаження – глибина проникнення – сигнал акустичної емісії». Фотофіксацію подряпин виконує відеомікроскоп, який суміщений зі скретч-тестером, при збільшеннях $200\times$ та $800\times$.

Передане індентором навантаження призводить до утворення в зразку стискаючих напружень під та перед індентором а також напружень розтягання позаду індентора. Наслідком цих напружень є упруго-пластична деформація матеріалу зразка в зоні його контакту з індентором. Природно, що зростання

прикладеного нормального навантаження збільшує частку пластичної складової в цій деформації.

Чинниками утворення подряпини в матеріалі є руйнування деякого поверхневого шару в ньому, а також згадана вище пластична деформація. [161, 162].

Кінцевим результатом взаємодії індентора з матеріалом є деформація останнього, яка є наслідком низки окремих складових, а саме:

- нормальне (вертикальне) проникнення індентора з заданим зусиллям – попередній наклеп;
- видавлювання матеріалу – утворення напливного бруствера біля відбитку – проникнення індентора у зразок;
- рух бічної поверхні індентора – зростання напливу – початок формування подряпини;
- зростання напливного бруствера перед індентором – рух подряпини;
- максимальне навантаження індентора – досягнення граничної висоти напливу – зупинка подряпини.

Для забезпечення належної достовірності вимірювань на кожному зразку робили по 3 подряпини.

Момент адгезійного або когезійного руйнування визначали після завершення тестування візуально за зафіксованими зображеннями подряпини на різних етапах навантаження та аналізом діаграм «навантаження – властивість», де властивостями були акустична емісія, сила та коефіцієнт тертя, глибина занурення індентора, кінцева глибина подряпини.

2.4.2.2. Визначення мікротвердості покриттів

Для визначення мікротвердості сформованих покриттів використовували мікротвердоміри INNOVATEST Falcon 501 [163], DM-8 Affri [164], Wilson® Instruments 402 MVD [165], ультрамікротвердомір «Shiumadzu» [166] Ці прилади призначені визначати твердість за методом мікро-Віккерса [167].

Вимірювання здійснювали при навантаженнях на індентор від 0,05 Н до 1,96 Н (режими HV0,005 – HV0,2). Тривалість навантаження на індентор обирали, виходячи з рекомендацій технічних описів приладів (від 8 с до 15 с).

При дослідженнях мікротвердості тонких покриттів експериментально підбирали навантаження так, щоб глибина занурення індентору не перевищувала 10 – 20 % всієї товщини покриття. Така процедура вимірювань дає можливість максимально виключити вплив підкладки на показники мікротвердості [16]. Місце уколу обирали довільно в межах відповідної фази, експериментальне значення обирали за усередненням розмірів 5 – 10 відбитків. Похибка результату вимірювань за паспортними показниками приладів не перевищувала 0,25 % при навантаження до 0,98 Н та 0,5 % при більших навантаженнях.

2.4.2.3. Визначення трибологічних характеристик покриттів

Дослідження зносостійкості багатошарових наноструктурних покриттів проводилося трибометрією за схемою «диск – куля» (рис. 2.13) з застосуванням автоматизованої машини тертя Tribometer CSM Instruments [168].

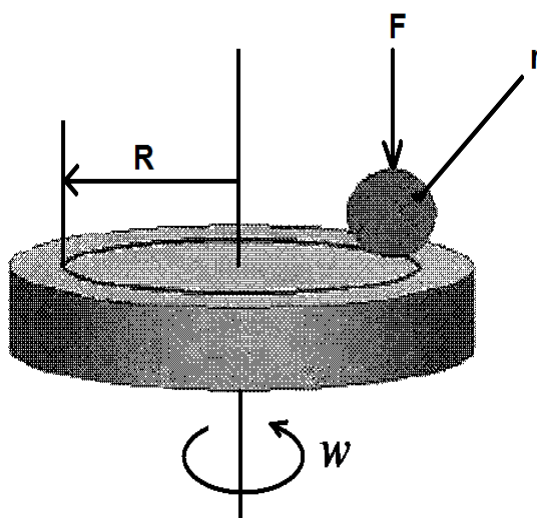


Рис. 2.13 – Схема трибологічних випробувань [169]: F – нормальна сила, R – радіус кільця зношення; r – радіус кульки, w – частота обертання диска

Зразок (на рис. 2.13 – це диск) встановлювали у тримачі, а кулькове контр-тіло фіксували на кінці стрижня, орієнтовано перпендикулярно до площини зразка. За показником датчика відносного переміщення зразка та контр-тіла встановлювали бажаний радіус кільця зношення, що завершувало фазу геометричного комплектування експерименту. Ще один датчик компенсує силу тертя і дозволяє встановити значення коефіцієнта тертя в певний момент часу.

Підготовка до трибометричного випробування полягала в калібруванні швидкості обертання диска, яку забезпечує електричний двигун, калібруванні тангенціального переміщення датчика, калібруванні радіусу ковзання контр-тіла поверхнею диска, установку технологічних параметрів випробування у комп'ютерну програму Instrum X for Tribometer (періодичність фіксації даних датчиків, характеристики навколишнього середовища, рівень величини навантаження на контр-тіло, лінійна швидкість, довжина пробігу або кількість циклів, інформація про підкладку, інформація про контр-тіло та інше).

Специфічною особливістю застосованого приладу є автоматичне відключення при досягненні одного з двох показників: граничної величини коефіцієнта тертя (встановлюється до початку випробувань) або кількості циклів (підсумовує загальну довжину ковзання). До комплектації приладу входить датчик вимірювання глибини доріжки тертя, ця інформація відображається на моніторі в реальному часі. Така схема дає можливість будувати часові залежності зношення. Вертикальне переміщення важеля приладу при проведенні випробувань безпосередньо відображає глибину зносу в точці контакту. Діапазон навантажень трибометра можна змінювати від 0 до 60 Н, роздільність по навантаженню становить величину не більше 30 мН, максимальна сила тертя – 20 Н, швидкість обертання диска від 0,3 до 500 обертів за хвилину. Максимальний радіус обертання кульки відносно центру диска становить 30 мм.

В експериментах використовували кулькові контр-тіла з нітриду кремнію Si_3N_4 діаметром 1,1 мм (навантаження 0,001 Н) та з корунду Al_2O_3 діаметром

6 мм (навантаження 6 Н). Відносна швидкість переміщення зразка та контр-тіла становила 5 – 10 см/с при довжині ковзання 500 – 600 м та кількості циклів від 10000 до 15000.

Після випробувань проводили металографічні дослідження доріжки тертя та канавки зношення на зразку-диску та поляни зносу на контр-тілі. Для аналізу механізму руйнування покриття крім мікроскопічних досліджень вимірювали профіль канавки зносу.

За даними випробувань визначали інтенсивність зношення зразка і кулькового контр-тіла за формулою:

$$W = V/P \times l, \quad (2.2)$$

де W – інтенсивність зношення, $\text{мм}^3/\text{Н} \times \text{м}$, V – об'єм видаленого внаслідок зношення матеріалу, мм^3 , P – навантаження, Н, l – довжина тертя, м.

За даними мікроскопічного дослідження об'єктів після випробувань спочатку визначали показники зношення кульки, а потім розраховували об'єм видаленого матеріалу. Застосовано вираз

$$V = \pi h^2 \cdot (r - h/3), \quad (2.3)$$

де r – радіус кульки, мм; h – висота сегменту, мм, яка визначається з виразу

$$h = r - [r^2 - (d/2)^2]^{1/2} \quad (2.4)$$

де d – діаметр зношення, мм.

Об'єм видаленого матеріалу покриття визначали за зображенням перетину доріжки зносу на поверхні дискового зразка з застосуванням автоматичного профілометра Surtronic 25. Застосовано формулу:

$$V = s \times l \quad (2.5)$$

де l – довжини кола, мм; s – площа поперечного перетину доріжки зношення, мм^2 .

2.4.2.4. Методи досліджень інших характеристик покриттів

Однією з досліджених характеристик багат шарових покриттів TiZrN/TiSiN був рівень хімічного зв'язку між елементами, який оцінювали за даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС, XPS, багатозондова надвисокочастотна система Omicron Nanotechnology). Джерелом збудження було монохроматизоване K_{α} випромінювання алюмінію. Для оцінки сили електронного зв'язку по глибині застосовано кероване іонне травлення зразків в аргонівій плазмі протягом 6 хвилин.

Для аналізу XPS-спектрів використовувалося програмне забезпечення CasaXPS, у якому для визначення внеску фонові лінії та його відокремлення застосовано методику, викладену в роботі [170].

При дослідженнях топографії поверхні магнетронних керамічних покриттів методикою атомно-силової мікроскопії (АСМ) застосовували сканувальний зондовий мікроскоп (СЗМ) Aura, що призначений для роботи в умовах високого та низького вакууму, а також контрольованого газового середовища. При роботі у вакуумі (навіть рівня 0,1 Па) прилад демонструє високу чутливість та точність вимірювань.

Прилад формує трикоординатний образ ділянки досліджуваної поверхні з горизонтальним полем до 50 мкм у кожному напрямку з роздільністю 5 мкм та мінімальним переміщенням 2 мкм, за вертикальним напрямком максимум становить 5 мкм. Похибка вимірювань лінійних розмірів не перевищує 1,5 %. Можливі вимірювання у магнітному полі та за підвищених температур (до 300 °C).

Діелектричні властивості (діелектричну проникність і тангенс діелектричних втрат) оксидних покриттів визначали на приладі «Novocontrol concept 43» за методикою імпедансної спектрометрії. Прилад спроможний вимірювати діелектричні характеристики на різних частотах у діапазоні до 20 МГц.

Висновки до розділу 2

1. Надано опис та характеристики вихідних металевих, неметалевих та керамічних матеріалів, що використовувалися при формуванні функціональних плазмових покриттів.
2. За даними літературного аналізу обрано комплекс дослідницьких методик вивчення структури, будови, архітектури, топографії поверхні плазмових керамічних покриттів, в тому числі багатоеlementних та багат шарових, а також механічних та електрофізичних властивостей покриттів.
3. Перелічено стандартне та описано оригінальне технологічне та дослідницьке обладнання, використане при формуванні покриттів та дослідженні їхнього структурно-фазового стану та властивостей.
4. Вивчено технологічні можливості оригінального лабораторного пристрою для здійснення плазмово-електролітного полірування сталевих підкладинок при їхній підготовці для формування плазмових покриттів.

РОЗДІЛ 3

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВАКУУМНО-ДУГОВІ БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНИХ СПОЛУК

Розвинення машинобудування та металообробки супроводжується підвищенням рівня руйнівних навантажень на матеріали, зокрема на поверхні тертя деталей машин та металообробного інструмента. Забезпечення необхідного рівня працездатності зазначених виробів потребує підвищеного захисту від руйнування внаслідок ерозії та зносу. Прийнятним варіантом такого захисту є створення і широке використання інноваційних функціональних покриттів з підвищеним рівнем експлуатаційних властивостей, які є стійкими до різних видів зносу.

Серед існуючих методів формування багатофункціональних покриттів одним з найефективніших є вакуумно-дуговий, застосування якого для отримання багатокомпонентних та багатошарових нанокompозитних структур надає можливості бажаного підвищення властивостей виробів з покриттями. Саме це надає нового стимулу до розвинення технологій створення нових наноструктурних покриттів з підвищеними захисними властивостями. Нові перспективи якіснішого захисту поверхонь тертя деталей машин та контактних робочих поверхонь різального інструменту надає створення багатошарових та багатокомпонентних покриттів, складовими яких є керамічні матеріали на основі нітриду кремнію, силіцидів перехідних металів, зокрема титану, оксиду та нітриду алюмінію та інших керамічних сполук.

Реалізацію нового комплексу підвищених експлуатаційних властивостей таких матеріалів може забезпечити, по-перше, формування наперед заданої архітектури покриття з певним структурно-фазовим станом шарів, по-друге, реалізація бажаної/необхідної будови покриття з визначеним розташуванням окремих шарів (прошарків) по товщині покриття.

3.1. Дослідження вакуумно-дугових нітридних керамічних покриттів, що містять кремній

Додаткове легування нітридних покриттів кремнієм призводить здебільшого до підвищення міцності матеріалу. Певні аспекти властивостей, складу та структури низки покриттів з кремнієм розглянуто в роботах [86 – 90, 93 – 96, 103 – 110]. Подальший прогрес у розвиненні такого типу покриттів пов'язаний зі створенням комбінованих багатошарових керамічних покриттів, що містять кремній та мають нанорозмірні складові.

3.1.1. Дослідження багатошарових покриттів на основі композиції (TiZr/TiSi)N [7, 9, 12, 16]

Як зазначалося у розділі 1, плівкові матеріали на основі нітридів перехідних металів широко використовуються для забезпечення спеціальних функціональних властивостей поверхонь різних матеріалів (металів, сплавів, композитів, напівпровідників, керамік). Базовою сполукою в таких матеріалах часто виступає нітрид титану (TiN) [69 – 71, 171].

Удосконалення покриттів з TiN є перспективною стратегією матеріалознавства, оскільки надає дослідникам широких можливостей створення нових комбінацій як за складом, так і за будовою, при цьому така комбінаторика може розширити межі використання TiN-матеріалів у багатьох сферах застосування. Один з варіантів – збагачення TiN кремнієм з утворенням трьохелементних структур Ti–Si–N. Зокрема, така структура, складена з нанокристалічної або аморфної композиції, де аморфна матриця нітриду кремнію містить проникні нанорозмірні кристаліти TiN, має надтвердий стан з показником твердості до 40 ГПа [172].

Інший варіант – додавання цирконію в структуру TiN з утворенням трьохелементного покриття Ti–Zr–N, яке демонструє як чудову зносостійкість завдяки утворенню стабільних оксидних шарів на плівці, так і поліпшену

твердість внаслідок твердорозчинного зміцнення [173]. Можна очікувати, що певне поєднання означених сполук у єдину композицію багатошарової будови забезпечить підвищення зносостійкості покриттів, де кожен елемент забезпечує специфічну функціональність, а нанорозмірна архітектура шарів покриття сприяє високим експлуатаційним характеристикам [127, 174].

3.1.1.1 Морфологія поверхні та елементний склад

Багатошарові композиційні покриття можуть реалізовувати різні переваги властивостей у порівнянні з мононітридними покриттями з одного чи двох шарів різних сполук [175 – 177], зокрема це:

- забезпечення певної величини і знаку кінцевих напружень;
- сприяння гальмуванню теплових потоків, ініційованих, зокрема, фрикційними джерелами тепла при різанні та терті;
- утворення бар'єрів процесів інтердифузії між композитними шарами, покриттям в цілому і підкладкою.

Багатошарова композитна структура будується шляхом послідовного чергування шарів складів А і В, що осаджені на підкладці (основі) (рис. 3.1).



Рис 3.1 – Схематична будова багатошарового покриття:

світлі прошарки – фаза складу А; темні прошарки – фаза складу В;

прошарок на підкладці – дифузний шар;

λ – період модуляції (товщина бішару А+В)

Якщо покриття утворене послідовним чергуванням шарів лише двох певних складів, то сумарна товщина таких шарів зветься періодом модуляції λ (або товщиною бішару) багат шарового покриття. У багат шарову комбінацію можуть бути об'єднані не тільки прості бінарні сполуки, але і метастабільні та багатокомпонентні матеріали.

Покриття осаджували в установці «Булат» на підкладинки з нержавіючої сталі 12X18H9T розміром $18 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$. при вакуумно-дуговому випаровуванні двох мішеней різного складу. Попередня підготовка підкладинок складалась з механічного полірування алмазними пастами (частина – у поєднанні з ПЕП) та очищення етанолом і ацетоном в ультразвуковій ванні. Для осадження використовувалися мішені зі сплавів 75Ti+25Zr та 95Ti+5Si (ат. %) [16], а також 75Ti+25Zr та 94Ti+6Si (ат. %) [7, 9, 12], які були виготовлені методом вакуумно-дугового переплаву (див. підрозділ 2.3). Різниця у складі мішеней з кремнієм (на 1 ат. %) практично не позначалася на узагальнених результатах. Мішені розташовували у горизонтальній площині на протилежних боках вакуумної камери навпроти одна до одної на одній осі, що була перпендикулярною до осі розміщення тримача підкладинки. Таке розташування мало зменшити змішування парів речовин від різних мішеней до потрапляння на підкладинку. Підкладинки були закріплені на тримачі, відстань від якого до мішеней становила 200 мм. Тримач з підкладинкою міг обертатись навкруги вертикальної осі. Після осадження одного шару покриття тримач обертати на 180° , переміщуючи зразки до протилежного катоду.

Після вакуумування камери до залишкового тиску 0,004 Па підкладинки піддавали очищенню та активації поверхні шляхом бомбардування іонами мішеней. Потенціал зміщення на підкладинці при цьому становив -300 В. Додатковим ефектом такої процедури було сприяння дифузії атомів у підкладинку з утворенням дифузного шару на її межі з покриттям. Покриття осаджували протягом 60 хвилин при струмі дуги 80 – 85 А та потенціалі зміщення -200 В. Були виготовлені 4 серії зразків. Змінні параметри процесу осадження наведені в таблиці 3.1.

Змінні технологічні параметри осадження покриттів (TiZr/TiSi)N [16]

маркування серії	тиск азоту, Па	швидкість обертання тримача, об./хв.	кількість шарів / бішарів	інтервал осадження шару, с
M1	0,6	8	180 / 90	20
M2	0,13	8	180 / 90	20
M3	0,6	4	360 / 180	10
M4	0,6	16	90 / 45	40

На підставі аналізу зображень поверхонь покриттів і поперечних перерізів композитів «покриття – підкладина», отриманих з застосуванням растрової електронної мікроскопії в режимі зворотного розсіювання (рис. 3.2) проведено порівняльний аналіз мікроструктурних характеристик багатошарових TiZrN/TiSiN покриттів.

На зображеннях видно, що поверхня не є гладкою, а крапельна фракція (світло-сірі плями на поверхні) на зразках всіх серій наявна у досить помітній кількості. Крім крапель на поверхні помітні кратери-пори (темно-сірі плями). Слід зазначити, що утворення крапель на поверхні покриття є вельми притаманним для покриттів, сформованих вакуумно-дуговим випаровуванням з нефільтрованих потоків плазми [44]. Фактично, утворення і викид крапель розтопленого металу є одним з наслідків нерівномірного випаровування речовини при ерозії катодів. Характеристики крапельної фракції (розмір застиглих крапель, густина їхнього осадження на поверхні покриття, загальна кількість) можуть залежати як від умов випаровування-конденсації (тиск реакційного газу в камері, потенціал зміщення на підкладинці, густина та величина струму дуги), так і від властивостей матеріалу мішені, в першу чергу – його температури плавлення.

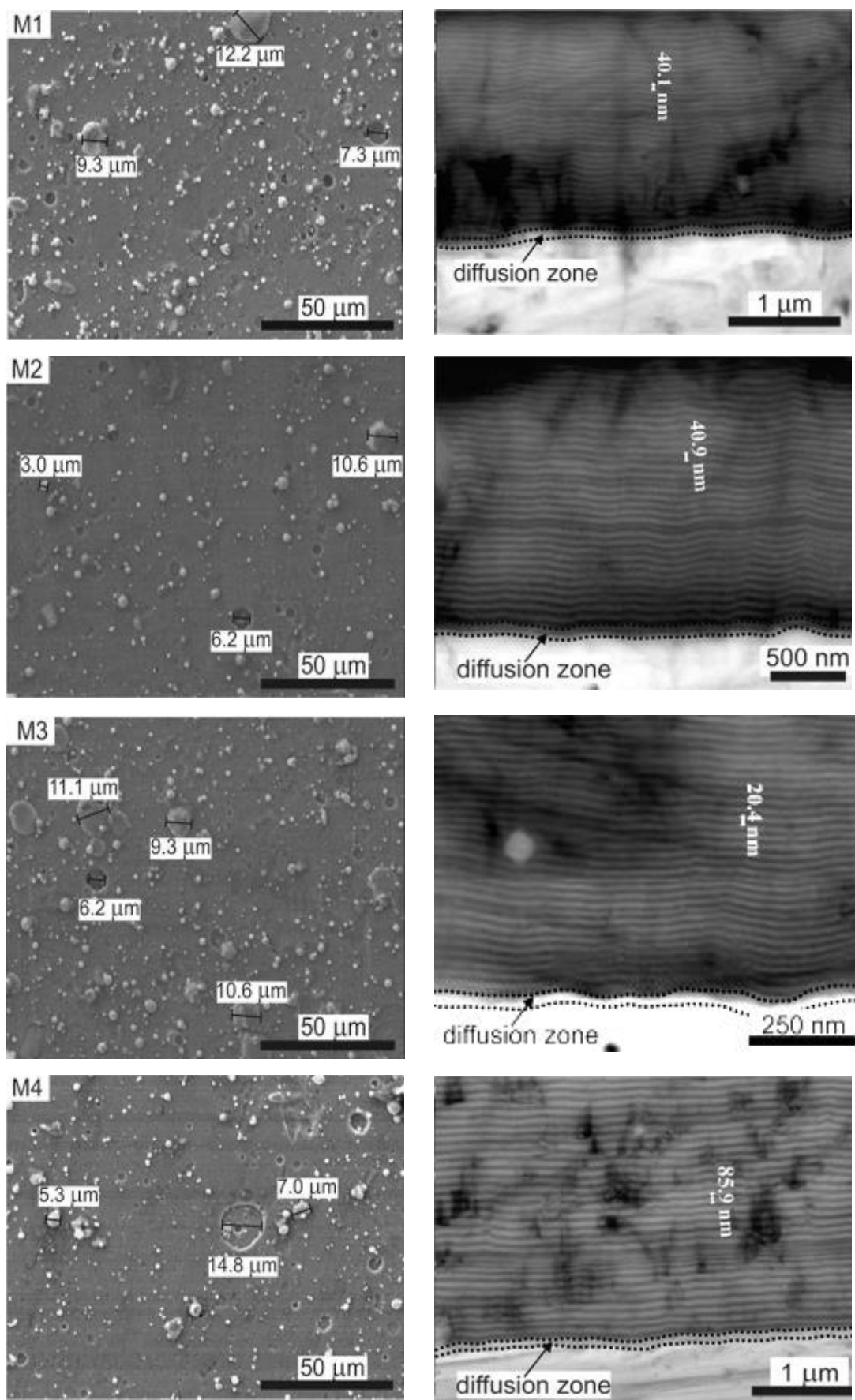


Рис. 3.2 – Зображення поверхні та бічних перерізів зразків покриттів $(\text{TiZr})\text{N}/(\text{TiSi})\text{N}$ для 4-х серій (PEM, JSM-6510 JEOL)

Аналіз зображень рис. 3.2 свідчить, що краплі мають розміри в діапазоні від 0,5 мкм до 12 мкм. Розмір кратерів становить 2 – 7 мкм.

В нашому випадку розмір дефектів практично не залежить від більшості параметрів осадження, але їхня кількість зменшується при зниженні тиску робочого газу до 0,13 Па. Аналогічні спостереження були зафіксовані раніше для покриттів з різних нітридів перехідних металів, наприклад, ZrN/CrN, NbN/AlN і TiN/SiC [178–180]. Слід зазначити, що на розмір крапель впливає товщина бішару: зменшення цієї товщини призводить до зменшення розміру фракцій крапель (максимум на 10-20 %), а збільшення товщини бішару призводить до утворення великих локальних областей з дефектами і кратерами.

На зображеннях поперечних перерізів багатошарового покриття TiZrN/TiSiN добре видно шарувату архітектуру, а також сформовану на межі «покриття – підкладка» дифузійну зону, що підтверджує результати робіт [181 – 182]. Всі сусідні шари мають досить високий рівень адгезії один до одного, багатошарова комбінація має гарну планарність, межі прошарків різного складу добре розрізняються, що сприяло визначенню періоду модуляції та загальної товщини покриття. Отримані дані (табл. 3.2) добре узгоджуються з очікуваними за попередніми розрахунками.

Таблиця 3.2

Геометричні параметри покриттів TiZrN/TiSiN [16]

серія зразків	товщина, нм			
	очікувана		виміряна	
	загальна	бішару	загальна	бішару
M1	3780	42	3610	40,1
M2			3720	40,9
M3		21	3670	20,4
M4		84	3960	85,9

За даними ЕДС-аналізу за поперечними зрізами покриттів, у них зафіксовано вміст азоту, титану, цирконію і кремнію. Середня атомна концентрація цих елементів в шарах покриття представлена в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Середній елементний склад компонентів покриття TiZrN/TiSiN [16]

Зразок з серії	Вміст, ат.%					
	шар (TiZr)N			шар (TiSi)N		
	N	Ti	Zr	N	Ti	Si
M1	52,75	43,02	4,23	48,96	50,26	0,78
M2	49,76	45,81	4,43	52,19	47,25	0,56
M3	55,81	39,76	4,44	54,95	44,19	0,86
M4	51,42	41,16	4,42	50,68	48,50	0,82

З даних табл. 3.3. витікає, що вміст кремнію у покритті суттєво менший за його вміст в мішені зі сплаву TiSi. Вірогідною причиною такого зменшення є повторне розсіювання. Через порівняно малу атомну масу кремній піддається більшому розсіюванню при зіткненні з атомами азоту, що призводить до меншої питомої густини Si в парі. В цілому, отримані дані підтверджують дані авторів роботи [183], а також в цілому узгоджуються з іншими нашими даними [7, 9, 12].

Розподіл елементів за глибиною вивчався методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) з застосуванням іонних пучків кисню з енергіями 2 та 5 кеВ (рис. 3.3). Тиск кисню в камері становив $1,33 \times 10^{-4}$ Па. Для порівняння вмісту атомів проведено профілювання за глибиною. Для цього аналізу було взято іони з масами 14 ($^{14}\text{N}^+$), 27 ($^{27}\text{Al}^+$), 28 ($^{28}\text{Si}^+$), 50 ($^{50}\text{Ti}^+$), 56 ($^{28}\text{Si}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$) та 92 ($^{92}\text{Zr}^+$). Перший профіль побудовано при застосуванні іонів кисню з енергією 5 кеВ та відносно високим первинним струмом іонів 540 нА. (рис. 3.3 а). Розмір кратера становив 300×300 мкм, а результуюча густина струму – $1,3 \times 10^{-3}$ А/см². За таких параметрів експерименту проникнення до поверхні підкладки сталося за 1 годину.

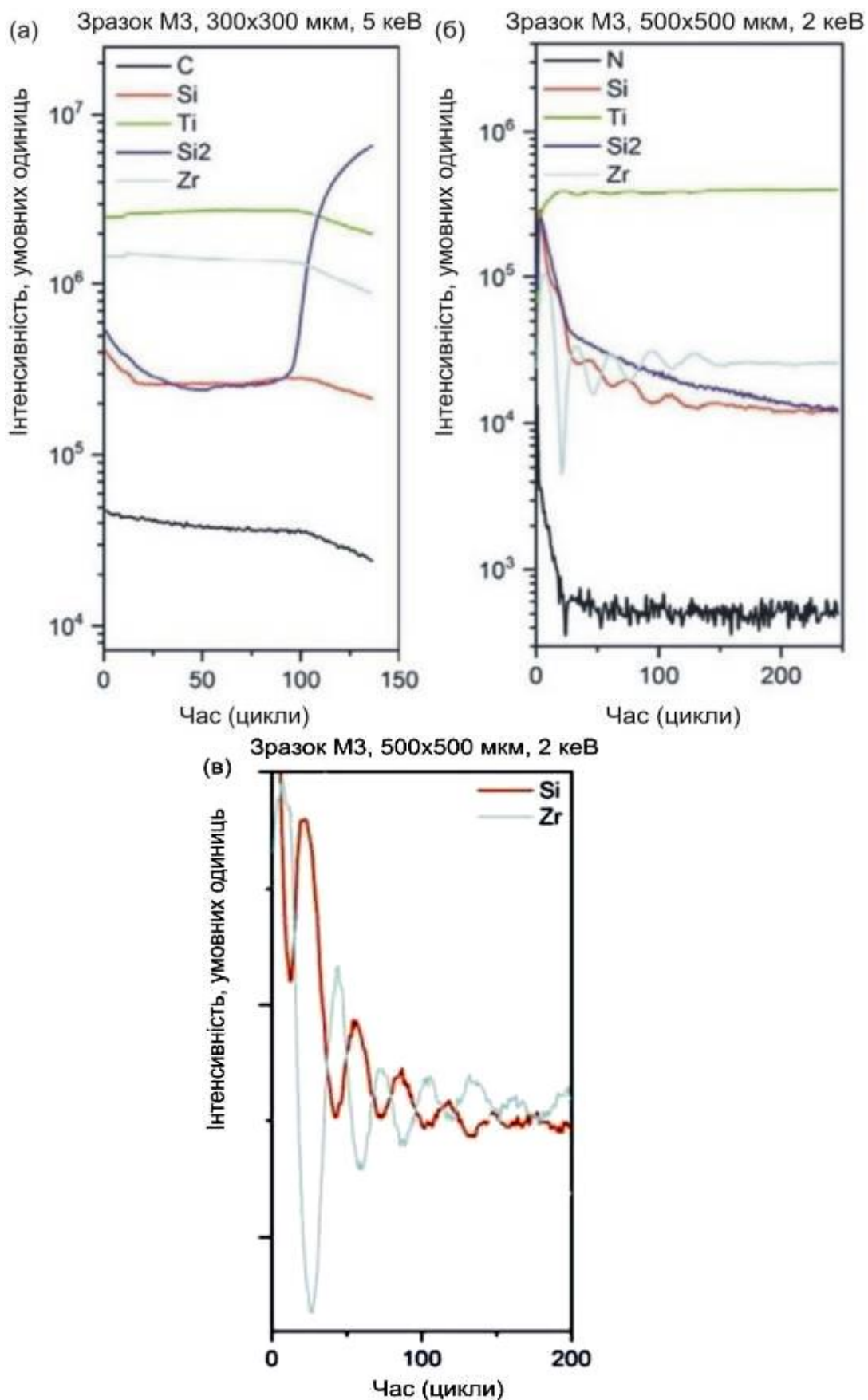


Рис. 3.3 – Дані ВІМС аналізу розподілу елементів по глибині, зразок МЗ за різних енергій (а, б) та фазове зіставлення елементів Si і Zr (в), SIMS «Hidden»

За першими даними ВІМС чітка періодичність шарів TiZrN та TiSiN не спостерігається. Нахил концентраційної кривої, що відповідає атомам Zr, більший, ніж у лінії атомів Ti. Це може бути наслідком заміщення атомів Zr атомами Ti в ґратці TiN (шари складу TiZrN). Зафіксований вуглець (елемент підкладки – нержавіючої сталі) відповідає області межі розподілу покриття з підкладкою.

При використанні іонів з енергією 2 кеВ струм іонів кисню становив лише 67 нА (рис. 3.3 б). У цьому випадку було отримано кратери більшого розміру. Зниження енергії пучка дає можливість спостерігати взаємоузгоджені коливання концентраційних кривих атомів Zr та Si в діапазоні до 150 циклів, що є підтвердженням багатошарової архітектури покриття з чергуванням шарів з цирконієм та шарів з кремнієм (див. рис. 3.3 в).

3.1.1.2 Структурно-фазові характеристики багатошарових покриттів (TiZr)/TiSi)N

За даними рентгенодифракційного аналізу багатошарове композитне покриття TiZrN/TiSiN є двофазною структурою з ГЦК-ґратами. На дифрактограмах (рис. 3.4) надійно ідентифікуються фази TiZrN і TiN за рефlekсами площин (111), (200) і (311), при цьому найінтенсивнішим є сигнал від площин (111), що можна вважати підтвердженням найвищого рівня кристалічності. Зменшення кількості подвійних шарів (відповідно, зростання періоду модуляції) при збереженні загальної товщини покриття супроводжується аналогічним зменшенням ступеня кристалічності. Зі збільшенням періоду модуляції (рис. 3.2, М4) помітнішим стає поділ піку (111) на складові від фаз TiZrN і TiN. Подібна картина помітна також для ліній (311).

На дифрактограмі не були ідентифіковані піки від нітриду кремнію SiN_x. Це можна пояснити невеликим вмістом кремнію в покритті. За такої кількості Si вірогідність заміщення його атомами атомів титану в ґратці TiN є високою [184], а суттєвої зміни параметрів ґратів не відбувається.

За низького вмісту кремнію в покриттях, сформованих вакуумно-дуговим методом, у приповерхневих областях покриття можливо утворення аморфної фази SiN_x . Коли частка кремнію в складі сплаву мішені перевищує 3 %, формування аморфних фаз SiN_x можливо не тільки біля поверхні, а і у всьому об'ємі покриття [185, 186]. Для перевірки цього твердження було проведено дослідження стану хімічного зв'язку у покритті.

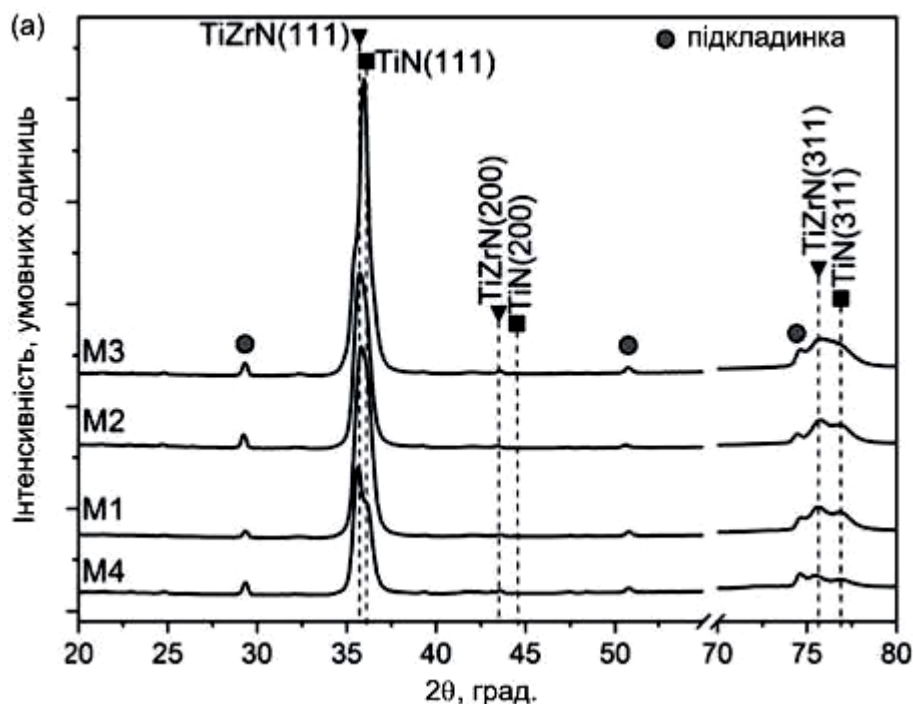


Рис. 3.4 – Частина рентгенодифракційних спектрів покриттів $\text{TiZrN}/\text{TiSiN}$ серій M1– M4, сформованих за різними режимами осадження (табл. 3.1)

Дослідження проведено методом РФЕС (XPS) для покриттів серії M2 в енергетичній області 1s азоту (рис. 3.5). За енергіями спектр можна поділити на дві частини – зона енергій трохи менше 396 еВ (рис. 3.5 а) та зона енергій трохи більше 395 еВ (рис. 3.5 б).

На першому спектрі (рис. 3.5 а) можна відокремити дві складові, з яких основний (високоінтенсивний) пік при 395,3 еВ може відповідати енергії зв'язків типу Si-N_x , вірогідно, у сполуці Si_3N_4 . Низькоенергетичний пік при 395,5 еВ може відповідати енергії зв'язків типу Ti-N .

Спектр на рис. 3.5 б ілюструє другу частину, яку також можна поділити на дві складові: висока енергія зв'язку при 397,2 еВ відповідає зв'язкам типу Ti–N, а низька енергія зв'язку при 396,3 еВ – це зв'язки Zr–N.

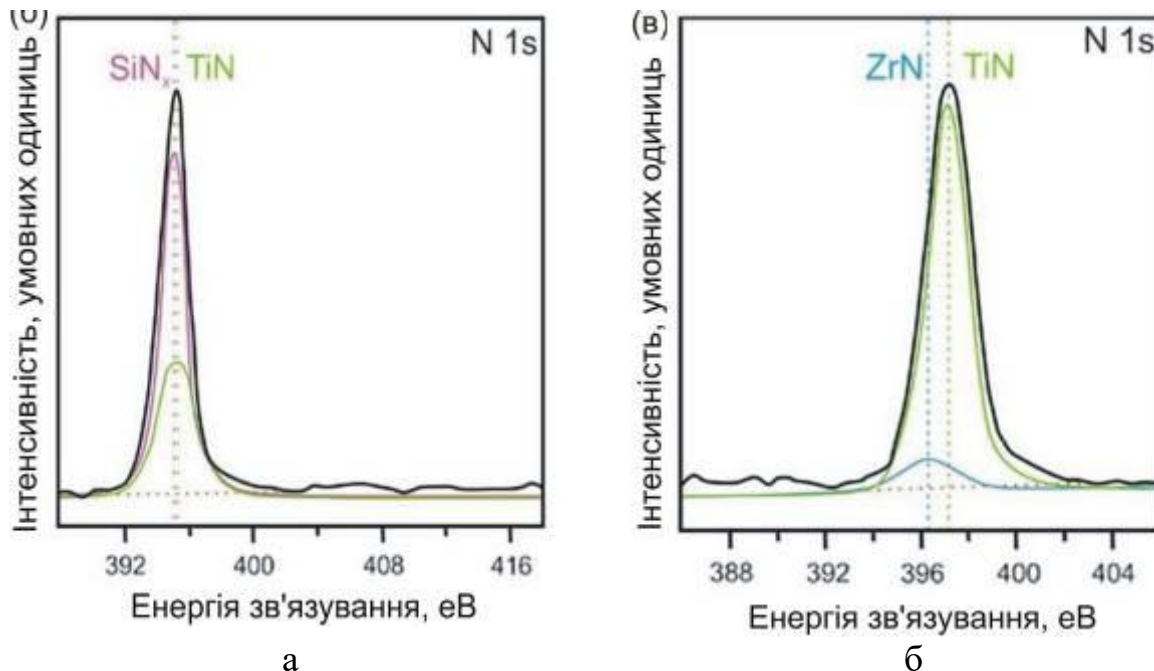


Рис. 3.5 – Дані РФЕС-аналізу покриттів TiZrN/TiSiN серії M2

При формуванні покриттів використовували мішень, що містила 5 ат.% кремнію. Це перевищує граничний показник 3 % Si, коли аморфний нітрид кремнію утворюється лише у приповерхневій області покриття. На підставі цього можна вважати, що висновки РФЕС-аналізу є прийнятними для всього об'єму покриття. Тобто, можна зробити висновок, що багат шарові покриття TiZrN/TiSiN є нанокомпозитами, що складаються з трьохелементних нанокристалітів TiZrN і нанокристалітів мононітриду TiN, які вбудовані в аморфну матрицю SiN_x. Ідентифікована за рентгенівськими даними структура покриття може бути записана як ГЦК-TiZrN/(НК-TiN+*a*-SiN_x), де символом НК позначено нанокомпозитну структуру і символом *a* позначено аморфну фазу нітриду кремнію.

За даними ICDD Powder Diffraction File™ (PDF®) параметри ґратів речовин TiZrN та TiN різняться на величину ≈1,62 %, а речовин TiZrN та TiSiN

на величину $<0,5\%$ [187, 188]. З урахуванням цього можна вважати реальним схильність покриттів TiZrN/TiSiN до когерентного зростання.

За даними РСА на основі розширення піка (111) (рис. 3.4) розраховані структурні характеристики багат шарових покриттів TiZrN/TiSiN (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Структурні характеристики багат шарових покриттів TiZrN / TiSiN

Зразок з серії	Параметр гратів, нм	Розмір кристалітів, нм	Залишкові напруження, ГПа
M1	0,4331	9,9	-4,8
M2	0,4339	10,1	-4,2
M3	0,4323	9,2	-4,5
M4	0,4354	11,6	-5,2

Для окремих фах покриття визначено області когерентного розсіювання [7]. Так, для TiZrN, осаджених за меншого тиску азоту, ця величина становить 42,1 нм при рівні мікрдеформацій $4,54 \times 10^{-3}$. Для покриттів, осаджених за більшого тиску азоту, для фази TiZrN маємо відповідно 61,1 нм та $3,88 \times 10^{-3}$, а для фази TiSiN – 35,4 нм та $6,3 \times 10^{-3}$.

На розмір кристалітів у покритті впливають технологічні параметри осадження, але цей вплив є не дуже вагомим, діапазон зміни розмірів становить 9,2 – 11,6 нм, тобто максимально з урахуванням можливих помилок вимірювань становить 20 – 26 %. При цьому в покриттях, осаджених за різного тиску азоту при однакових інших параметрах (табл. 3.1, серії M1 та M2) ця різниця становить лише 0,2 нм, тобто в середньому лише 2 %. Суттєвіше на розмір кристалітів впливає архітектура та будова покриття. Так, збільшення числа бішарів (інакше – зменшення параметру модуляції) від 90 (M4) до 180 (M1, M2) та 360 (M3) призводить до послідовної відповідної зміни розмірів кристалітів за ланцюгом 11,6 нм (M4) – ≈ 10 нм (M1, M2) – 9,2 нм (M3) та до

збільшення кристалічності (рівня текстурованості). При формуванні покриттів в них утворюються стискаючі залишкові напруження, рівень яких зі зростанням розміру кристалітів також збільшується від -3,5 ГПа до -5,3 ГПа. Розраховані розміри параметрів ґратів різняться мало (діапазон 0,4323 – 0,4354 нм), розбіжність не перевищує 1 %, що узгоджується з даними робіт [186, 189].

3.1.1.3 Дослідження механічних характеристик багат шарових покриттів (TiZr)N/(TiSi)N

Однією з важливих експлуатаційних характеристик покриттів TiZr)N/(TiSi)N є протидія абразивному зношуванню [12], яка за положеннями класичної теорії пропорційна до твердості матеріалу [190, 191]. Така пропорційність досить добре спостерігається для чистих металів, однак порушується при розгляді сплавів [192]. Для композитних плівкових матеріалів частіше реалізується пропорційність зносостійкості відношенню показника твердості H до ефективного модуля пружності E [193, 194], який пов'язаний з модулем нормальної пружності:

$$E = E_{\text{деф}} / (1 - \nu^2) \quad (3.1)$$

де $E_{\text{деф}}$ – модуль Юнга (нормальної пружності), ν – коефіцієнт Пуассона.

Виходячи з цього, бажано при створенні нових зносостійких матеріалів намагатися поєднати високу твердість матеріалу з відносно низьким модулем пружності. Таку умову легше виконати у покриттях шаруватої архітектури з горизонтальним розташуванням. Величина відношення H/E , так званий індекс пластичності матеріалу, характеризує його пружну складову деформації руйнування [195], а досить велике значення цього індексу є непрямым доказом підвищеної зносостійкості покриття. Пластичну складову деформації за даними індентування визначає величина H^3/E^2 [196–198], відповідно, співвідношення показників H/E та H^3/E^2 може характеризувати в'язкість покриття.

Досить велика величина відношення H/E ($\approx 0,1$) може свідчити про порівняно тривалу пружну деформацію до руйнування [199]. Наслідком такого подовження є розподіл навантаження на більшій поверхні і певне стримування руйнування покриття. Велика величина відношення H^3/E^2 свідчить про стійкість покриття до утворення та розповсюдження тріщин.

Отже, за високої твердості матеріалу та низького модуля його пружності можна підвищити опір матеріалу пружній деформації руйнування та зменшити його пластичну деформацію, тим самим можна певним чином спрогнозувати поведінку матеріалу при механічних навантаженнях.

Твердість і мікротвердість покриттів визначали за методиками ідентування за Віккерсом на приладах, зазначених у розділі 2. Дані для покриттів серій M1 – M4 [16], а також розраховані величини H/E та H^3/E^2 наведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Механічні характеристики багат шарових покриттів TiZrN/TiSiN [16]

зразок серії	товщина бішару (РЕМ), нм	твердість H, ГПа	модуль пружності E, ГПа	H/E	H^3/E^2
M1	40,1	29,1	400	0,073	0,154
M2	40,9	27,5	395	0,070	0,133
M3	20,1	38,2	430	0,089	0,301
M4	85,9	24,5	380	0,064	0,101

У порівнянні з плівками TiSiN або TiZrN всі отримані багат шарові покриття TiZrN/TiSiN мають підвищену твердість [200, 201], показники якої для зразків різних серій лежать в інтервалі від 24,5 ГПа до 38,2 ГПа, при цьому твердість підвищується зі зменшенням товщини бішару. Покриття з найтоншим бішаром ≈ 20 нм має разом з високою твердістю (38,2 ГПа) найвищий модуль пружності 430 ГПа [16].

Для покриття, осадженого при використанні другої мішені з 6 ат.%

кремнію [7, 9, 12], мікротвердість поверхні становила 29,6 ГПа (за тиску азоту 0,13 Па) та 37,1 ГПа (за тиску азоту 0,6 Па) [7].

Зафіксовану тенденцію до зростання твердості зі зменшенням періоду модуляції (товщини бішару) підтверджують наші попередні результати [12], де покриття з товщиною бішару ≈ 16 нм, осаджене при меншому потенціалі зміщення (-110 В) на підкладинці, підданій додатковій плазмовій обробці, демонструє твердість до 35 ГПа. Докладніше вплив попередньої обробки підкладинки на механічні властивості покриття буде розглянуто нижче.

Показники адгезійної міцності покриттів визначали за результатами склерометричних випробувань (рис. 3.6, 3.7) [7, 12].

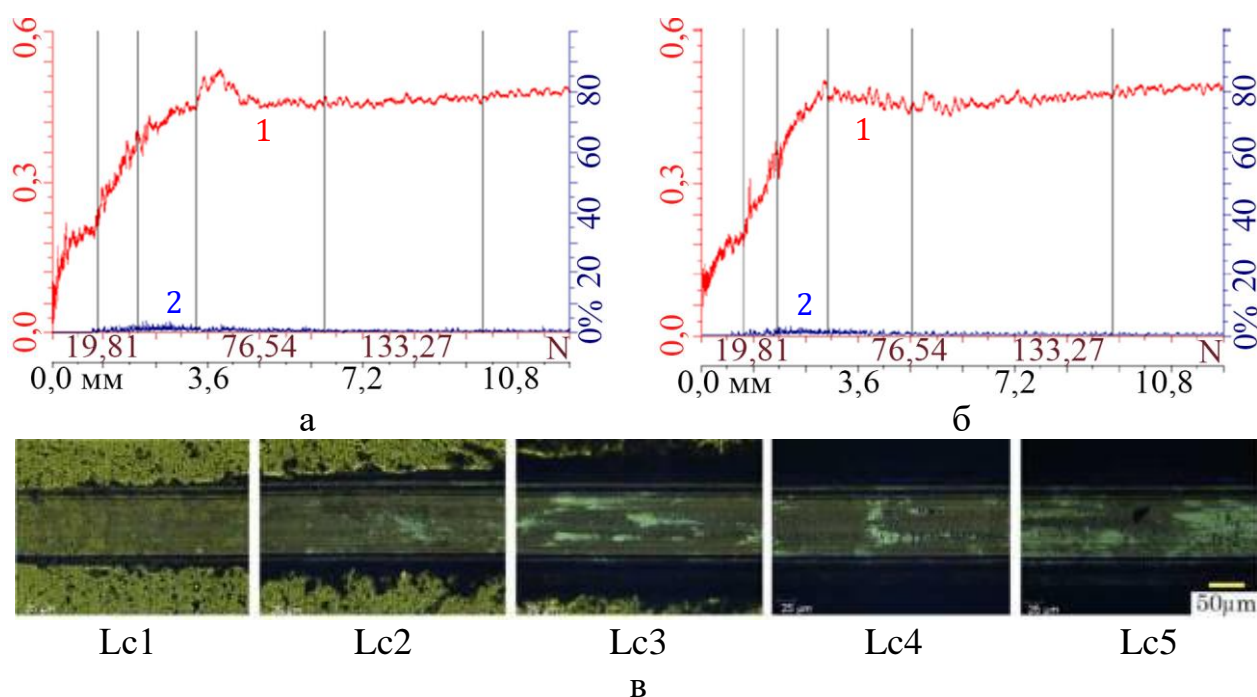


Рис. 3.6 – Коефіцієнт тертя (1) та акустична емісія (2) при склерометричних дослідженнях покриттів (TiZr)N/(TiSi)N, сформованих при тиску азоту 0,13 Па (а) та 0,6 Па (б), зображення подряпини ($P_N=0,6$ Па) при різних критичних навантаженнях Lc1 – Lc5 (в) [7]

Для покриттів, отриманих при різних тисках азоту, зареєстровані подібні зміни коефіцієнтів тертя і параметрів акустичної емісії. При збільшенні навантаження до ≈ 55 Н коефіцієнти тертя досить швидко і стабільно

збільшуються до рівня $\approx(0,5 - 0,52)$, після чого дещо знижуються до значень $0,46 - 0,47$ і мало змінюються надалі, залишаються практично незмінними (не більше $0,48$) до максимального навантаження 190 Н. Протягом всього терміну навантаження та руху індентора по поверхні покриття рівень акустичної емісії (АЕ) є досить низьким. Перші імпульси реєструються, починаючи з навантаження 15 Н, максимальний рівень АЕ спостерігається при навантаженнях $25 - 45$ Н, хоча і він не перевищує 5% . Екстремальні піки АЕ не зафіксовані, що є характерною ознакою зношення без крихкого руйнування. При дряпанні не зафіксовано відшарування покриття, що свідчить про когезійне зношення, пов'язане з пластичною деформацією і втомним руйнуванням матеріалу покриття [202]. Зображення подряпин на різних стадіях навантаження свідчать про характерне для пластичного стирання плавне зношування без чітко помітних тріщин. Такий знос спостерігається до повного зносу покриття до підкладки (рис. 3.6 в).

3.1.1.4 Дослідження впливу додаткової обробки підкладинки на стан та адгезійну міцність багат шарових покриттів (TiZr)N/(TiSi)N [12]

Для вивчення впливу додаткової попередньої обробки підкладинки на її адгезійну взаємодію з покриттям виготовили три серії зразків, підготовку поверхні яких перед осадженням покриттів здійснювали за різними технологічними схемами. Мішені були виготовлені зі сплавів складу $75\text{Ti}+25\text{Zr}$ та $94\text{Ti}+6\text{Si}$ (ат. %).

Зразки першої серії (позначено Д1) обробляли в плазмі двоступінчастого газового розряду, при цьому на підкладинки подавали негативний потенціал ≈ 1 кВ. Тривалість обробки становила 5 хвилин при тиску азоту в камері $0,1 - 0,2$ Па.

Зразки другої серії (Д2) спочатку піддавали високовакуумному бомбардуванню потоками іонів, які дуговим розрядом випаровували з мішеней. Негативний потенціал на підкладинках при цьому становив 1 кВ. Після цього

величину потенціалу зменшували до -150 В і протягом 5 хвилин на поверхню підкладинок осаджували іони мішеней до формування проміжного шару (підшару).

Обробка зразків третьої серії (Д3) поєднувала плазмовий вплив за першим варіантом з формуванням підшару за другим варіантом.

Після зазначеної обробки на зразках всіх трьох серій сформували багатошарові нанокompозитні покриття TiZrN/TiSiN покриття за описаною вище технологією випаровування двох композитних мішеней, при цьому тиск азоту в камері був 0,5 Па, а негативний потенціал на підкладках підтримували на рівні -110 В.

Аналіз РЕМ-зображень бічних зрізів зразків з покриттями засвідчив досить високу однорідність та низьку дефектність покриттів за наявності досить значної крапельної фракції на поверхні. При обраному збільшенні $\times 10000$ підшар на поверхні підкладинок візуально не розрізнявся.

За рентгенівськими даними елементний склад композиційних покриттів дещо різнився (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6

**Вміст елементів в покритті TiZrN/TiSiN на підкладках
з різною додатковою обробкою**

серія	Вміст елементів , ат.%			
	N	Ti	Zr	Si
Д1	44,25	49,88	5,02	0,85
Д2	43,33	50,40	5,44	0,83
Д3	43,30	50,13	5,75	0,82

Попередня обробка з формуванням підшару (зразки Д2 та Д3) призводить до зростання металів у покритті (як титану, так і цирконію) при незначному зменшенні вмісту кремнію. Порівняння зі складом покриттів на підкладках без додаткової обробки (табл. 3.3) показує (з поправками внаслідок певних розбіжностей технологічного процесу: склад другої мішені, тиск азоту,

потенціал зміщення) добру відповідність за кремнієм, збільшення до 25 % вмісту цирконію та до 15 % вмісту титану за рахунок зменшення вмісту азоту.

Склерометричні дослідження проводили на зразках всіх серій (табл. 3.7), ілюстрації наведено для серій Д1 та Д3 (рис. 3.7). Результати склерометричних досліджень зразків без попередньої додаткової обробки (рис. 3.6) та з такою обробкою (рис. 3.7) засвідчили подібність загальної зміни коефіцієнту тертя μ та певні відмінності у спектрах АЕ.

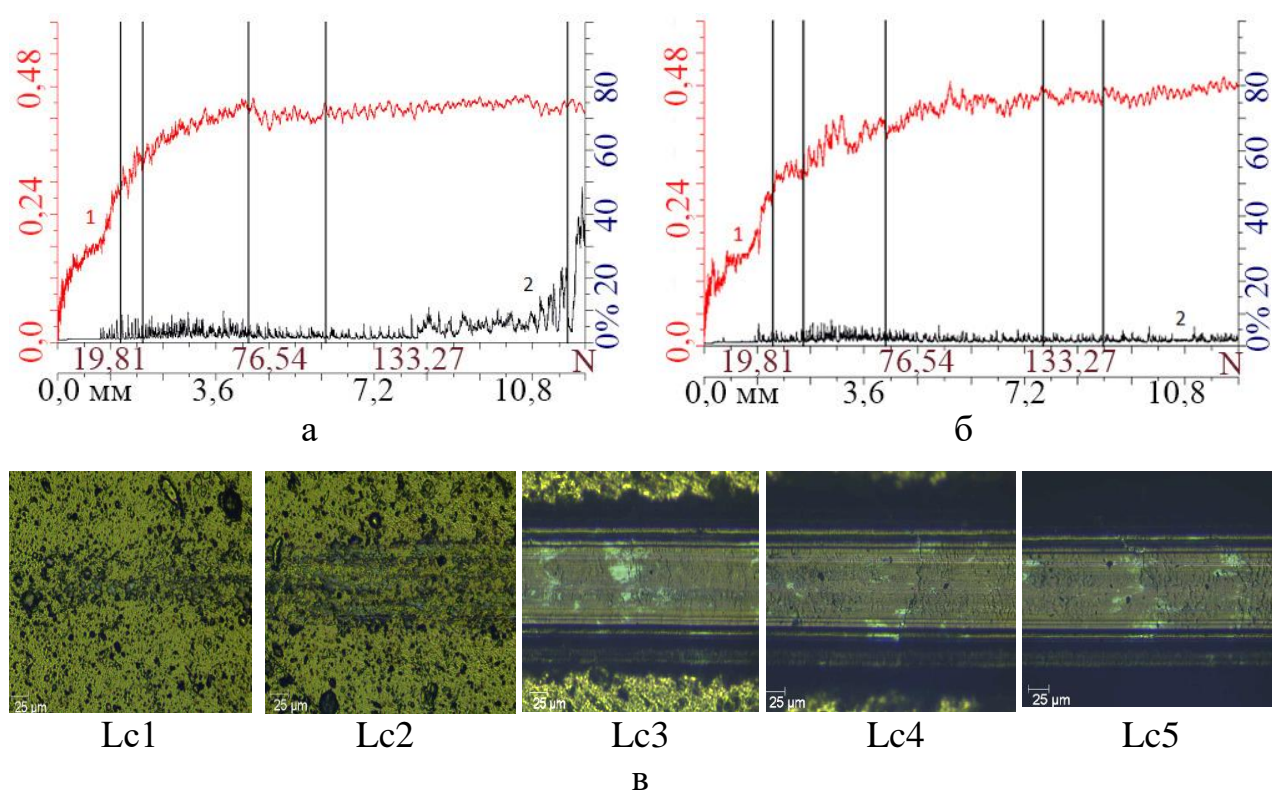


Рис. 3.7 – Коефіцієнт тертя (1) та акустична емісія (2) при склерометричних дослідженнях покриттів (TiZr)N/(TiSi)N з додатковою обробкою підкладинок за схемою 1 – Д1 (а) та схемою 3 – Д3 (б); зображення подряпини при різних критичних навантаженнях Lc1 – Lc5 (в)

На першій стадії навантаження індентора (довжина подряпини до 1 мм, навантаження близько 15 Н) для обох зразків Д1 та Д3 спостерігається досить помітне зростання коефіцієнту тертя μ з деяким уповільненням біля позначки 15 Н, а АЕ практично не реєструється. У цей проміжок часу саме реалізується щільний контакт індентора з поверхнею покриття, фіксація якого

супроводжується новим ростом μ до рівня $\sim 0,27$ і реєстрацією сигналів АЕ (навантаження до 23,4 Н). При подальшому підвищенні навантаження на індентор до 65 – 70 Н та відповідному подовженні подряпини до 4 – 4,5 мм μ продовжує збільшуватися до величини 0,42 – 0,45, рівень АЕ сягає 10 % для зразка Д1 та 5 – 8 % для зразка Д3. Після цього моменту і до кінця навантаження коефіцієнт тертя μ практично не змінюється для зразка Д1 ($\mu_{\max} = 0,46$, рис. 3.7 а) і слабо зростає для зразка Д3 ($\mu_{\max} = 0,49$, рис. 3.7 б). На цій стадії склерометричних випробувань суттєво відрізняються спектри АЕ від різних зразків. Після навантаження ≈ 75 Н (довжина подряпини 4,7 мм) в обох зразках рівень сигналу АЕ зменшується практично до рівня фону (2 – 3 % від межі чутливості датчика при обраному коефіцієнті посилення). Для зразка Д3 сигнал залишається таким низьким до завершення експерименту. Для зразка Д1 після досягнення навантаження близько 120 Н спостерігається суттєве зростання рівня АЕ зі збільшенням інтенсивності окремих піків у 2 – 3 рази від фону, а після 170 Н зафіксовано експоненційне зростання рівня АЕ з інтенсивністю окремих піків у 30 – 50 %, що принаймні на порядок вище рівня фону. Це є свідченням розвитку дефектів у зразку, насамперед мікротріщин.

Для кількісних характеристик рівня адгезійної взаємодії покриття з підкладкою застосовують поняття критичних (мінімальних) навантажень N , наслідком яких є певні зміни в покритті. Ці зміни візуально через оптичний мікроскоп фіксує оператор при проведенні склерометричного дослідження та відображає відповідні рівні навантаження вертикальними лініями на графіку. За загальною класичною схемою прийнято розрізняти рівні: $Lc1$ (відповідає початку проникнення індентора у покриття); $Lc2$ (відповідає моменту утворення першої тріщини в покритті, когезійний механізм руйнування); $Lc3$ (відповідає початку відшаровування окремих ділянок покриття, адгезійний механізм руйнування); $Lc4$ (початок пластичного стирання покриття до підкладки, руйнування адгезійного зв'язку); $Lc5$ (момент початку зриву покриття та поширенню мікротріщин у підкладці). Зафіксовані рівні критичних навантажень для досліджених покриттів наведено у таблиці 3.7.

Критичні навантаження для покриттів різних серій

серія	Критичні навантаження, Н				
	Lc1	Lc2	Lc3	Lc4	Lc5
Д1	23,4	31,3	69,3	97,0	183,5
Д2	22,7	28,0	43,5	99,0	184,5
Д3	25,3	36,0	64,1	120,8	142,1

Аналіз даних показує, що адгезійна міцність досліджених покриттів є дуже високою і, наприклад, значно перевищує аналогічні характеристики покриття (TiHfSi)N ($Lc5 = 55,2$ Н) [203, 204]. Підтвердженням цього є величини критичних навантажень, характер зміни коефіцієнта тертя та рівня сигналу АЕ. Наявність проміжного шару не підвищує стійкість даних покриттів до руйнування, проте процес деградації покриттів протікає повільніше і більш плавно без різких змін властивостей.

3.1.1.5 Трибологічні характеристики багатошарових покриттів систем (TiZr)N/(TiSi)N [9, 16]

Трибологічні випробування проводилися на автоматизованій машині тертя Tribometer CSM Instruments [168] у повітрі за схемою «кулька – диск» (рис. 2.13) при температурі 20 °С. Контр-тілом була кулька діаметром 6 мм із спеченого сертифікованого корунду Al_2O_3 . Дискові зразки діаметром 50 мм та товщиною 5 мм виготовляли зі сталі 45 (твердість поверхні HRC = 55). Навантаження на контр-тіло було на рівні 6,0 Н, швидкість ковзання становила 0,1 м/с. Після процедури «ковзання – тертя» аналізували продукти зносу, структуру доріжки тертя (на зразку) і плями зносу (на кульковому контр-тілі). За даними мікроскопії вимірювали вертикальні перетини доріжок зносу у протилежних областях та визначали середню площину перетину та глибину

доріжки. Покриття на зразках відповідали серіям М1, М3 та М4 (табл. 3.1). Результати випробувань надано таблиці 3.8 та на рисунку 3.8.

Таблиця 3.8

**Трибологічні характеристики багат шарових нітридних покриттів
(TiZr)N/(TiSi)N [9]**

Серії	Кількість шарів	Коефіцієнт тертя, μ		Інтенсивність зносу, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{м}^{-1}$		Шорсткість, мкм
		Вихідний	Експеримент	Контр-тіло (Al_2O_3)	Покриття	
М3	360	0,62	0,82	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$	0,15
М1	180	0,64	0,81	$1,45 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-5}$	0,18
М4	90	0,53	0,84	$2,4 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-5}$	0,21

Коефіцієнт тертя всіх зразків з покриттями має досить велику величину як у вихідному стані покриття, так і впродовж випробувань. Це може бути обумовлено шорсткістю поверхні (табл. 3.8), яка, у свою чергу, є наслідком утворення крапельної фракції при осадженні покриттів.

Початковому етапу випробувань (до 5000 циклів-обертів) відповідає когезійний механізм зношування покриття, на цьому етапі вдавлення уламків у доріжку зношення ще є незначним. Поступове накопичення при зношенні матеріалу призводить до певного зростання коефіцієнту тертя. Надалі (приблизно на етапі 10000 циклів) контр-тіло глибше занурюється у покриття, когезійне зношення змінюється на абразивне, при цьому зростає об'єм продуктів тертя. Після ≈ 15000 циклів покриття зношується до підкладки, спостерігається різке зростання коефіцієнту зношення та утворення великого об'єму уламків.

Аналіз даних мікроскопії (рис. 3.8) свідчить про значні накопичення залишків зношення та наростів вздовж напрямку ковзання. В середині доріжки зношення помітні ділянки з гладкими канавками, що утворилися в ході випробувань при терті відокремлених від покриття та контр-тіла абразивних частинок. Утворення таких канавок підтверджує підвищену здатність покриття

протидіяти пластичній деформації та руйнуванню внаслідок високим значенням величин твердості та відношень H/E та H^3/E^2 .

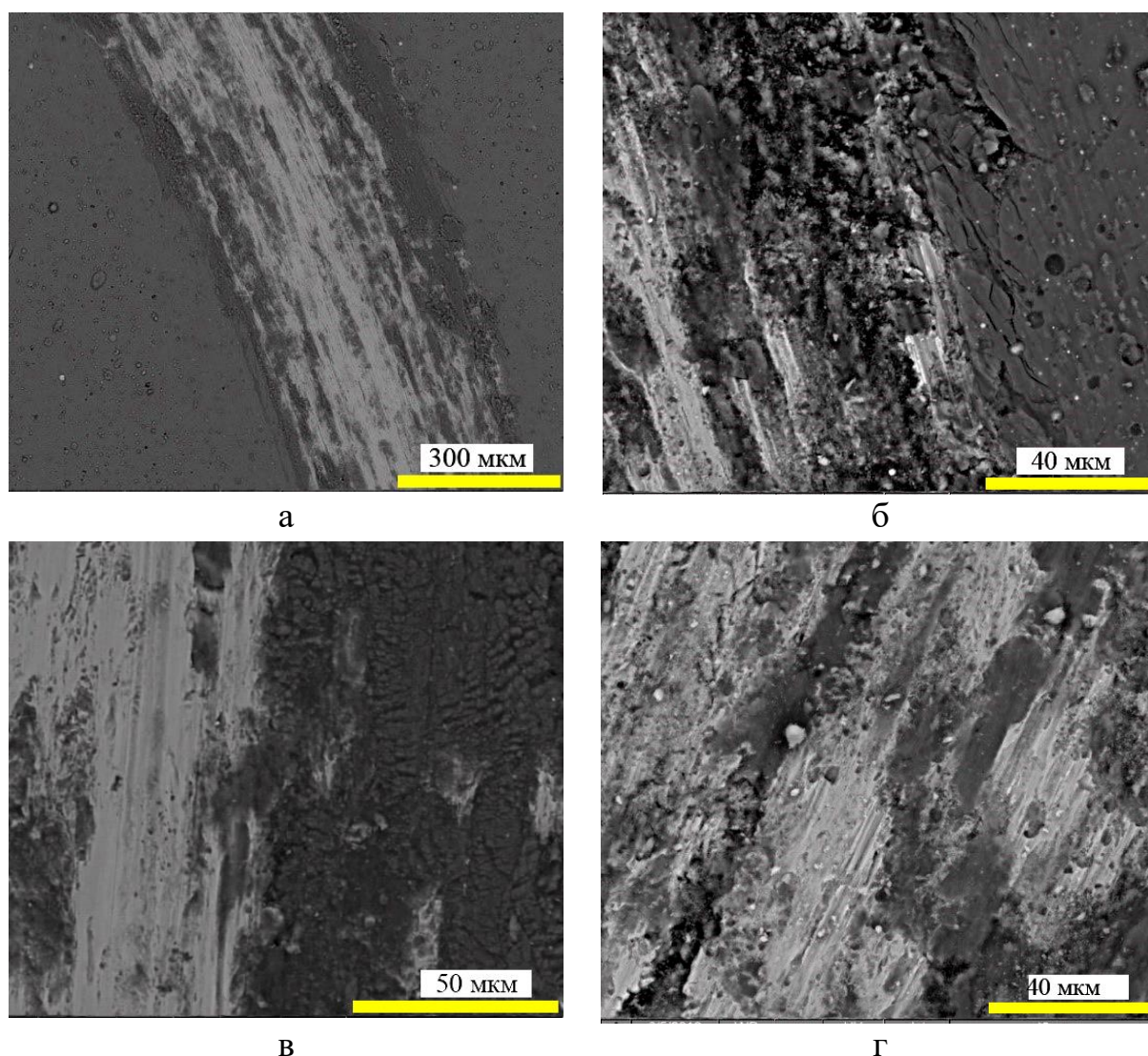


Рис. 3.8 – Зображення поверхні доріжок тертя покриттів та контр-тіла:

а – покриття серії М3, б – відповідне контр-тіло;

в – покриття серії М1, г – відповідне контр-тіло

Елементний аналіз продуктів зношення (рис. 3.9, табл. 3.9) підтверджує адгезійне руйнування покриття. У продуктах зношення наявний алюміній, що є складовою відносно м'якого ($H = 17$ ГПа) контр-тіла, а також кисень. Наявність кисню свідчить, що в процесі зношування в повітряній атмосфері при динамічній взаємодії контактуючих матеріалів на їхній поверхні (та на поверхні

уламків – продуктів зношення) утворюються плівки оксидів, які, з одного боку, можуть виконувати функцію додаткового захисту від зношування, а з іншого боку, можуть внаслідок досить великої твердості посилювати абразивне зношування.

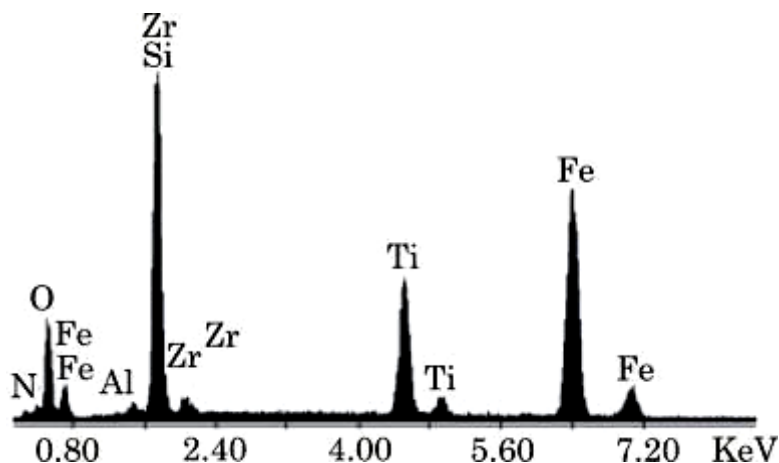


Рис. 3.9 – ЕДС доріжки тертя покриття серії М3.

Таблиця 3.9

Хімічний склад продуктів зношення

Покриття серій	Компоненти які входять до складу продуктів зносу ат.%						
	N	O	Al	Si	Zr	Ti	Fe
М3	13,32	45,53	0,71	18,53	0,97	7,18	13,77
М1	12,11	44,81	0,4	21,52	0,74	5,85	14,43

Підсумовуючі експериментальні дані трибологічних випробувань, можна констатувати, що досліджені покриття при терті руйнуються внаслідок адгезійного, абразивного та окислювального зношення. Найкращу протидію зношенню демонструють багатошарові покриття з найменшим періодом модуляції.

Слід зазначити, що у багатошарових композиційних наноструктурованих покриттях фазові межі (міжкристалітні, міжшарові) є зонами інтенсивної дисипації енергії. Такі межі є перешкодами розвинення і руху як дислокаційних скупчень, так і мікротріщин. Наслідком такого перешкоджання можуть бути

зміна напрямку руху тріщин, часткове або повне гальмування їхнього руху, що за кінцевим рахунком призводить до зміцнення матеріалу. Враховуючи зазначене, можна припускати, що покриття з наномасштабною структурою і багатошаровою архітектурою можуть мати підвищену стійкість в умовах дії циклічних термомеханічних напружень.

3.1.2 Багатошарові багатоелементні керамічні нітридні покриття на основі композицій Ti–Al–Si та Ti–Al–Si–Y у сполученні з мононітридами перехідних металів [10, 13, 14]

Найважливішими експлуатаційними властивостями вакуумно-дугових функціональних покриттів є механічні (твердість, міцність самого покриття та міцність його зчеплення з підкладкою, зносостійкість та ерозійна стійкість), термічні (термічна стабільність структурно-фазового стану, термостійкість, теплопровідність та інші), корозійні (протидія окисленню та руйнуванню в інших хімічно активних середовищах, в тому числі при підвищених або високих температурах) [87, 205, 206]. Здебільшого саме ці властивості визначають здатність покриттів протистояти зовнішнім руйнівним впливам, що призводять до втрати працездатності різних елементів та деталей машин, механізмів та устаткування. Цілеспрямоване покращення фізико-механічних властивостей покриттів досягається шляхом зміни структури (на різних ієрархічних рівнях), елементного та фазового складу, будови та архітектури захисних шарів [207], зокрема, багатошарова архітектура, сформована послідовним або одночасним використанням іонно-плазмових джерел з різним складом мішеней-випарників, останнім часом активно досліджується [7, 9, 16, 48, 62, 65, 113, 124, 126, 131].

На функціональні властивості покриттів, сформованих PVD-технологіями, в тому числі вакуумно-дуговим випаровуванням, активно впливають різноманітні фактори, до яких належать вихідні характеристики підкладки (хімічний склад, стан підготовки поверхні підкладки), взаємодія

підкладинки з плазмовим потоком (глибина зони змішування речовини підкладинки та речовини конденсату, ефективність утворення хімічних сполук у перехідній зоні, вид та густина структурних дефектів, напружений стан, сегрегація газових домішок та ін.), а також всі характеристики структурно-фазового стану безпосередньо покриття. Кожен з цих факторів при осадженні покриття неоднозначно впливає на властивості кінцевого матеріалу, тобто може мати як позитивну, так і негативну дію.

Прикладом такого дуалізму може бути досить поширене попереднє бомбардування підкладинок газовими іонами високої енергії. З одного боку така операція призводить до активації та очищення поверхні підкладинки, що сприяє дифузійній взаємодії на межі покриття–підкладинка, але, з іншого боку, при такому впливі утворюються радіаційні пошкодження, збільшується густина дефектів на поверхні та у приповерхневій області (глибиною до 50 нм). Необхідні експлуатаційні властивості покриттів можуть бути досягнуті лише при правильному виборі та оптимізації всього технологічного циклу, що включає як попередні підготовчі операції, так і операції безпосереднього формування покриття.

У даному підрозділі надано результати дослідження шаруватих багатокомпонентних покриттів на основі нітридів композицій Ti–Al–Si та Ti–Al–Si–Y у сполученні з мононітридами перехідних металів, зокрема це системи (TiAlSi)N, (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/CrN, (TiAlSi)N/CrN, (TiAlSi)N/MoN, (TiAlSi)N/ZrN, та впливу фізико-технологічних чинників на формування певних структурно-фазових станів у покриттях та фізико-механічні властивості цих покриттів.

3.1.2.1 Формування багат шарових композицій на основі систем Ti–Al–Si та Ti–Al–Si–Y та елементний склад покриттів

Розвинення плазмових технологій формування покриттів на основі нітриду титану призвело до створення багатоелементних нітридних композицій

з керованими функціональними властивостями, а перехід до наноструктурного стану надав можливість забезпечити високий зв'язок міжкристалітних границь, що перешкоджає зернограничному ковзанню та зростанню зерен при підвищених температурах [208]. Наноструктурну будову та архітектуру нітридних покриттів реалізують спеціальними технологічними прийомами, наприклад, чергуванням нітридних шарів [209] або розшаруванням при розпаді термодинамічно нерівноважного твердого розчину. Останній варіант може бути реалізований, зокрема, у системах, що містять кремній [172, 210]. Внаслідок малої розчинності кремнію в таких системах пересичення цим елементом призводить до розпаду з утворенням високотвердих композитів [211, 212].

Виходячи з зазначеного, зрозумілим є інтерес до систем типу Ti–Al–Si–N та Ti–Al–Si–Y–N, де з додаванням алюмінію реалізовано підвищення стійкості до окислення, покращення термічної стабільності та продуктивність при використанні на різальному інструменті [213, 214], а добавка в покриття атомів ітрію сприяє протидії окисленню та призводить до подрібнення кристалітів і перебудови стовпчастої структури у більш глобулярну, що покращує опір зношенню тертям [215].

Додамо, що в останні роки активно розроблюються інші підходи до формування надтвердого стану у нітридних багатоелементних покриттях, зокрема через використання катодів-мішеней з високоентропійних сплавів [15]. В нітридах на основі таких сплавів наявні різномірні атоми, а при заміщенні одних атомів іншими відбувається значне викривлення кристалічних ґратів. Це сприяє значному зміцненню твердого розчину, а зменшення вільної енергії високоентропійних сплавів сприяє стабільності твердого розчину при високих температурах. Хоча легування у багатоелементних нітридах створює можливості для підвищення їхньої твердості та зносостійкості, коефіцієнт тертя таких покриттів залишається досить високим, що є певним їхнім недоліком [5].

Покриття формувалися методом вакуумно-дугового випаровування на модернізованій установці «Булат». Для очищення поверхні підкладинок застосовували обробку газовою аргонною або азотною плазмою, а також

бомбардування металевими іонами. Робочий тиск азоту під час осадження покриттів становив 0,5 – 0,6 Па, а негативний потенціал зміщення на підкладинці у різних експериментах складав -50, -110, -200, -280 В. При формуванні покриттів катоди-мішені вміщували в окремі випарники, розташовані або на протилежних боках вакуумної камери на одній горизонтальній осі (рис. 2.7), або за схемою створення перпендикулярних потоків (рис. 2.6).

При протилежному розташуванні катодів підкладинки закріплювали на тримачі, який був змонтований на вертикальній осі на однаковій відстані від катодів та міг обертатись у горизонтальній площині, переміщуючи таким чином підкладинки від зони впливу одного плазмового потоку до зони впливу іншого. За необхідності для формування прошарків певної товщини підкладинки зупиняли навпроти відповідного катоду на певний проміжок часу. Варіанти багат шарових покриттів з різною товщиною прошарків ілюструє рис. 3.10 (потенціал зміщення -200 В, тиск азоту 0,6 Па). У середньому формування покриття загальною товщиною близько 9 – 10 мкм відбувалося за 60 – 90 хвилин.

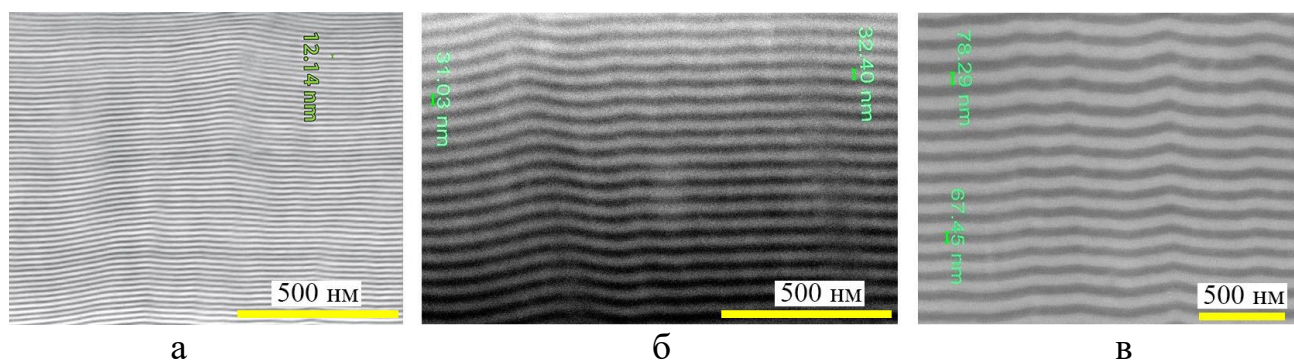


Рис. 3.10 – Бічні зрізи багат шарових покриттів типу $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{TiCrN}$, осаджених з двох мішеней з затримкою на утворення прошарку на 10 с (а), 20 с (б), 40 с (в), РЕМ.

Застосовувалися два варіанти формування покриттів: з однією катодною мішенню та з двома мішенями. У варіанті з однією мішенню використовували катоди зі сплавів різних складів (ат.%): перший сплав $58,5\text{Ti}+36\text{Al}+3\text{Si}+2,5\text{Y}$;

другий сплав $58\text{Ti}+38\text{Al}+3\text{Si}+1\text{Y}$; третій сплав без ітрію $60\text{Ti}+35\text{Al}+5\text{Si}$.

У варіанті з двома мішенями застосовували другий катод, виготовлений з одного чистого металу з низки Cr, Zr, Mo [10, 14], а також в окремих експериментах – зі сплаву $38\text{Cr}+62\text{Ti}$ (ат.%) [13] (див. підрозділ 2.3). Проведені вимірювання та аналіз покриттів (рис. 3.10) свідчать, що за найкоротшої затримки 10 с формується прошарок товщиною ≈ 12 нм. За подвоєний інтервал затримки (20 с) прошарок стає товщиною $\approx (30 - 32)$ нм. Наступне подвійне подовження до 40 с затримки дає результат ≈ 70 нм. Відсутність прямої пропорційності у результатах є наслідком як технологічних і геометричних похибок, так і різним впливом перемішування прошарків, яке є сильнішим у тонких шарах. Усереднений результат швидкості осадження при досить великих товщинах покриття (більше 5 мкм) дає показник $\approx (1,75 - 2,5)$ нм/с.

Практично у всіх досліджених покриттях аналіз елементного складу, виконаний рентгеноспектральним енергодисперсійним мікроаналізом, засвідчив наявність всіх елементів катодів, а в окремих випадках – елементів підкладки (залізо та вуглець).

Результати визначення вмісту елементів у багатокомпонентних шаруватих покриттях, осаджених з катоду складу (ат.%) $60\text{Ti}+35\text{Al}+5\text{Si}$ та металевого катоду з хрому, або цирконію, або молібдену наведено у таблиці 3.10. Розрахунки зроблено з поправками на неврахування вмісту азоту, кількість якого незначна, у покритті № 1 не перевищує 2 %.

Висока термічна стабільність покриттів може бути досягнута у таких системах та за таких умов, коли зберігається висока стійкість нітридних сполук металів, тобто:

- мінімізований розпад цих сполук на метал та газовий азот;
- мінімізована взаємодія вільних металів (частки, що виділилися з нітридів) з киснем та іншими активними домішками робочої газової атмосфери.

Для перевірки впливу міжшарової взаємодії на перерозподіл елементів у покриттях та оцінки рівня термічної стабільності проведено вакуумний

(0,004 Па) відпал покриттів при температурі 700 °С протягом 40 хвилин. Результати ЕДА наведено у таблиці 3.11.

Таблиця 3.10

Результати ЕДА елементного складу багат шарових покриттів, потенціал зміщення -50 В (№ 1) та -100 В (№№ 2-5), тиск азоту 0,5 Па [14]

№№	Катоди	Вміст елементів, ат.%						Ti/Al
		Ti	Al	Si	Cr	Mo	Zr	
1	TiAlSi	74,09	23,27	2,64				3,18
2	TiAlSi	71,89	26,21	1,9				2,74
3	TiAlSi / Cr	44,14	15,31	1,27	39,28			2,88
4	TiAlSi / Mo	34,33	10,02	0,74		54,91		3,43
5	TiAlSi / Zr	39,77	12,28				47,95	3,24

Таблиця 3.11

Результати ЕДА елементного складу багат шарових покриттів (табл. 3.10) після вакуумного відпалу протягом 40 хвилин при 700 °С

№№	Катоди	Вміст елементів, ат.%						Ti/Al
		Ti	Al	Si	Cr	Mo	Zr	
1	TiAlSi	74,04	23,17	2,79				3,20
2	TiAlSi	71,48	26,65	1,87				2,68
3	TiAlSi / Cr	43,57	15,85	1,53	39,05			2,75
4	TiAlSi / Mo	33,32	10,74	1,11		54,83		3,10
5	TiAlSi / Zr	39,4	12,1				48,5	3,26

Порівняння даних таблиць 3.10 та 3.11 свідчить про те, що максимальна серед усіх варіантів покриттів зміна вмісту елементів зафіксована на рівні -3 % для титану, +3,5 % для алюмінію, +50 % для кремнію, -0,6 % для хрому, -0,15 % для молібдену, +1 % для цирконію. Відносно невелика зміна концентрацій

металів свідчить про належну термічну стабільність багат шарових нітридних покриттів, а суттєве зростання частки кремнію є підтвердженням активнішого проникнення цього елементу у багат елементні тверді розчини та наближення до стану зі усталеним стехіометричним співвідношенням елементів у сполуках.

3.1.2.2 Структурно-фазові характеристики шаруватих покриттів (TiAlSiY)N/CrN

При формуванні покриттів (TiAlSiY)N/CrN дослідили вплив режимів попередньої обробки на стан та властивості покриттів. На частину підкладинок після очищення нанесли підшар хрому, тривалість осадження іонів хрому становила 300 с. Однаковими в усіх експериментах були струм дуги (90 А) та струм фокуруючої котушки (0,5 А). Інші конкретні режими попередньої обробки зразків надано у таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

Режими попередньої обробки поверхні підкладинок

Серія №	Склад газу	Тиск газу, Па	Тривалість очистки іонами Cr, с	Потенціал підкладинки, В	Підшар Cr
1	азот	0,3	1800	-1000	є
2	азот	0,3	1200	-1000	немає
3	азот	0,3	1200	-1000	є
4	аргон	0,2	1200	-500	є

Після зазначених обробок на зразках у варіанті двох катодів протягом 1 години формували покриття при потенціалі зміщення -280 В.

Електронно-мікроскопічні дослідження (Nova NanoSEM 450) та аналіз морфології поверхні підкладки після обробки у плазмі двоступінчастого газового розряду (рис. 3.11 а) та поверхні покриття (рис. 3.11 б) свідчать, що поверхня підкладинки є досить якісною та гладкою, але є крапельна складова та інші дефекти, і частка таких дефектів вагома.

Для вакуумно-дугового методу осадження покриттів з несепарованої (нефільтрованої) плазми утворення на поверхні покриття крапельної фракції та наявність інших макрочастинок, що локально порушують шарувату геометрію, є характерними.

Елементний аналіз покриття за даними енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (EDAX PEGASUS) підтвердив (рис. 3.12, табл. 3.13) визначальний вплив енергії частинок плазмового потоку на вміст елементів.

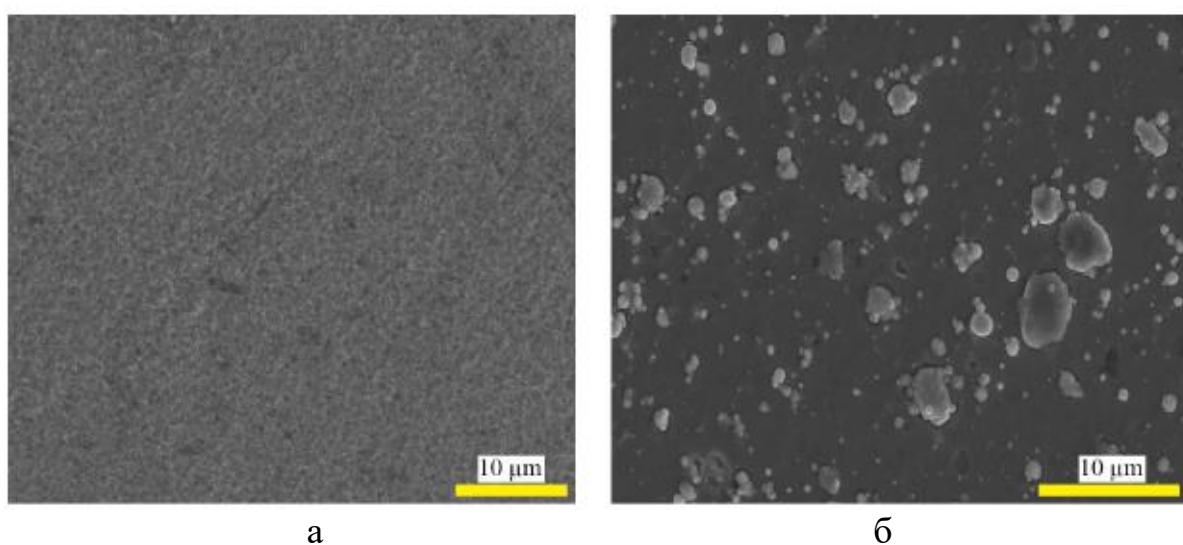


Рис. 3.11 – Зображення поверхні зразка після обробки підкладинки (а) та після формування покриття (зразок серії 1, табл. 3.12), РЕМ

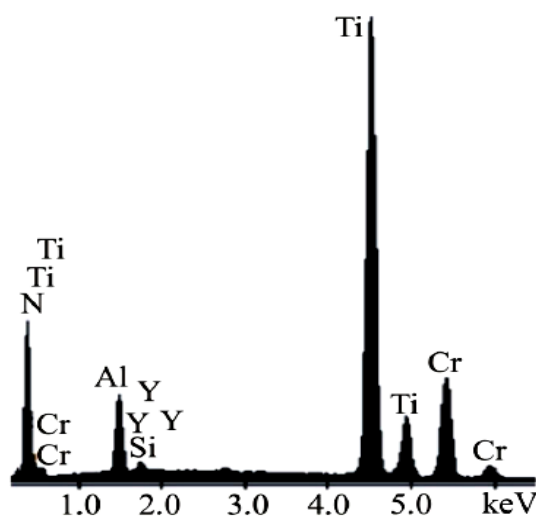


Рис. 3.12 – Частина енергодисперсійного спектру покриття (TiAlSiY)N/CrN

Вміст елементів у покритті (TiAlSiY)N/CrN за даними ЕДА

Серія №	Вміст елементів, ат.%					
	N	Ti	Al	Cr	Si	Y
1	27,9	36,5	7,9	26,7	0,7	0,3
2	28,6	36,4	8,5	25,1	0,8	0,6
3	29,2	32,2	8,6	29,2	0,7	0,1
4	27,6	36,8	7,7	27,0	0,7	0,2

За даними рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-4, Cu-K α) обидва прошарки різного складу у багатошаровому покритті утворені фазами з гранецентрованими кубічними ґратами (рис. 3.13).

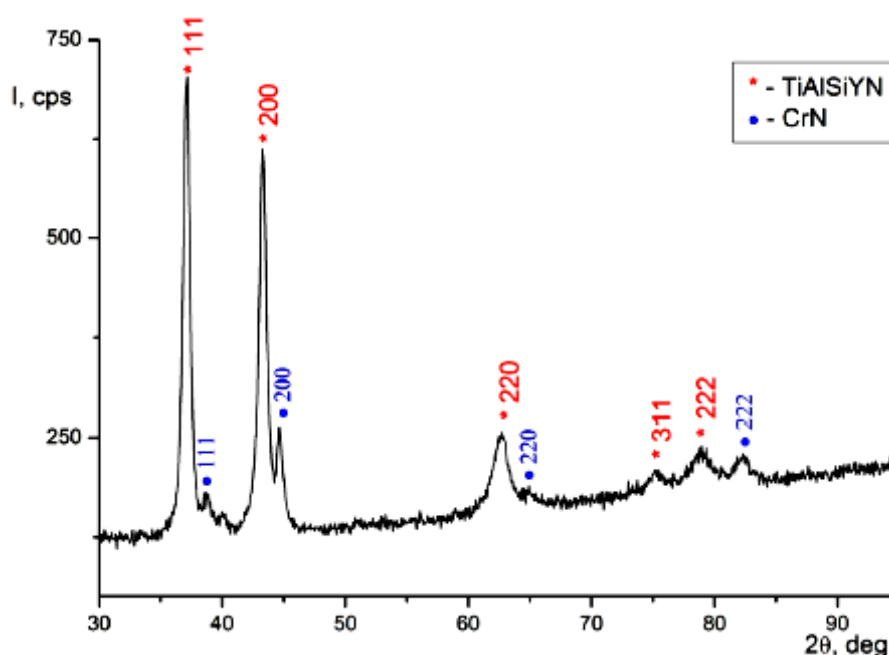


Рис. 3.13 – Рентгенодифракційний спектр покриття (TiAlSiY)N/CrN

Формування ГЦК-ґратів у багатоелементних фазах нітридних покриттів є досить типовим [218, 219], що, вірогідно, можна пояснити термодинамічними чинниками: утворення однофазного (але багатоелементного) твердого розчину нітридної фази для таких матеріалів є енергетично вигіднішим у порівнянні з варіантом утворення низки окремих простих нітридів.

За рентгенівськими даними в покритті ідентифіковано неупорядкований розчин нітриду $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ з кристалічною решіткою структурного типу NaCl , а також моонітрид хрому CrN . Ці структури є сильно текстурованими, кристалографічні площини (111) у кристалах в основному орієнтовані паралельно поверхні зразка. Параметр ґратів нітриду хрому CrN становить 0,4161 нм, а багатокомпонентного нітриду – 0,4241 нм при рівні макронапружень -5,39 ГПа. Розмір ОКР дорівнює 14,6 нм, а мікрореформації порівняно високі (до $5,81 \times 10^{-3}$). Субструктурні властивості нітриду хрому не визначені.

Розрахунок макронапружень у багатокомпонентному нітриді дав величину -5,39 ГПа. При визначенні макронапружень у цьому нітриді використали показники коефіцієнта Пуассона ν та модуля Юнга E для фази TiAlN ($\nu = 0,25$; $E = 378$ ГПа [205]), оскільки для фази $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ дані не знайдені. Незважаючи на сильну текстуру, не враховували анізотропію модуля Юнга [220], оскільки однакова переважна орієнтація кристалітів у прошарках різних нітридних фаз може бути підтвердженням взаємозв'язку структур прошарків багатокомпонентного нітриду $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ та моонітриду CrN у процесі їхнього зародження та зростання.

3.1.1.3 Мікротвердість та адгезійні характеристики багат шарових покриттів $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{CrN}$

Мікротвердість покриттів (AFFRI DM-8) визначали при навантаженні індентора 50 г. Результати усереднювали за вимірюваннями розмірів 10 відбитків на кожному зразку. Для зразків серії 1 показник становить 36,5 ГПа, для зразків серії 2 – 30,0 ГПа, для зразків серії 3 – 31,1 ГПа, для зразків серії 4 – 34,4 ГПа [10].

В ході склерометричних досліджень в режимі зі зростаючим навантаженням (скретч-тестер Revetest CSM Instruments) фіксували динаміку змін коефіцієнту тертя та амплітуди акустичної емісії. За мікроскопічними

зображеннями подряпини оператором зафіксовані основні критичні навантаження (відповідно до визначень у роботах [216, 217]), а саме: Lc1 – утворення першої шевронної тріщини на дні подряпини та діагональних тріщин по її боках; Lc2 – утворення низок шевронних тріщин на дні подряпини; Lc3 – початок локального відшарування покриття; Lc4 – стадія когезійно-адгезійного руйнування покриття; Lc5 – початок пластичного зношення покриття [9, 10]. Критерій адгезійної міцності відповідає рівню критичного навантаження Lc5, за якого відбувається руйнування покриття.

Для ілюстрації процесів, що відбуваються в ході склерометричних досліджень, наведено дані при випробуваннях зразків серій 1 та 2 (рис. 3.14). Різниця стану зразків обумовлена дещо різною підготовкою (табл. 3.12), а саме зразок серії 1 довше обробляли газовими іонами (30 хвилин проти 20 у зразка серії 2), також на зразку 1 сформований підшар хрому.

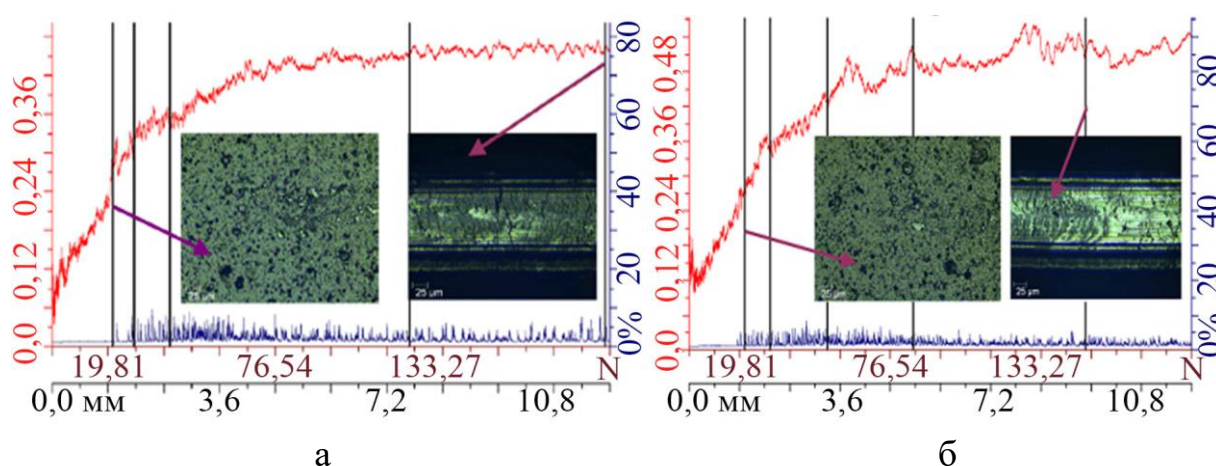


Рис. 3.14 – Зміна коефіцієнту тертя (Т) та акустичної емісії (А) при склерометрії зразків з покриттями (TiAlSiY)N/CrN серій 1 (а) та 2 (б), на вставках мікрозображення елементів подряпини при Lc1=21,5 Н та Lc5=188,6 Н (а); Lc1=21,7 Н та Lc5=150,1 Н (б)

Аналіз мікроструктури подряпини зразка серії 1 показує, що при навантаженні менше 21,5 Н (Lc1) сліди дії індентора на покритті не фіксуються. Збільшення навантаження призводить до утворення на дні подряпини як шевронних тріщин, так і діагональних тріщин. Замикання діагональних тріщин

на боках подряпини призводить до відшарування окремих елементів покриття, при цьому коефіцієнт тертя монотонно зростає до рівня 0,42. Індентор доходить до підкладинки при навантаженні 188,6 Н (Lc5).

Відповідні показники для зразка серії 2 – це 21,7 Н (Lc1) та 150,1 Н (Lc5). Початок руйнування покриття обумовлений як поверхневими, так і об'ємними дефектами. На початкових етапах навантаження, де максимально швидко зростає коефіцієнт тертя (а це означає, що контакт індентора з покриттям посилюється), приблизно до навантаження рівня Lc1 сигнали акустичної емісії не перевищують фону та практично не реєструються. Збільшення навантаження на індентор призводить до певного зростання рівня АЕ, але її рівень не перевищує 10 % за даних налаштувань датчика та підсилювача сигналу. Низький рівень сигналів АЕ свідчить про те, що активного розвинення дефектів (головним чином – розтріскування) у покриттях не відбувається.

Склерометрія показала, що при дряпанні покриття не відшаровуються, а зношуються, тобто руйнування відбувається за когезійним механізмом, який пов'язаний з утворенням у матеріалі покриття втомних тріщин, обумовлених пластичною деформацією. Відмінності в показниках адгезійної міцності покриттів обумовлені як механічною взаємодією індентора з поверхнею, на яку впливає шорсткість контактуючих поверхонь, так і фізико-хімічною міжатоною взаємодією на межі контактуючих тіл.

Випробування підтвердили, що формування хромового підшару на підкладинці покращує властивості покриттів, в першу чергу – його адгезійну міцність. Додатковим підтвердженням позитивного впливу хромового підшару є значно менший розкид значень коефіцієнта тертя у покритті серії 1 (з хромовим підшаром) при навантаженнях, що перевищують рівень Lc3 (рис. 3.14 а), у порівнянні з аналогічними даними для покриття серії 2 без підшару (рис. 3.14 б).

Відзначимо, що покриття типу (TiAlSiY)N/CrN ще далеко не вичерпали своїх можливостей, і їхні властивості можуть бути покращені застосуванням нових технологічних прийомів. Зокрема, є відомості про антибактеріальну дію

такого покриття з імплантованими іонами золота. Оцінений *in vitro* ефект в умовах сухого контакту клітин з поверхнею та при вивільненні цитотоксичних іонів золота у вологе середовище був вельми значним. Композит з імплантованим золотом демонструє чудовий захист від грамнегативних і грампозитивних бактерій без помітного забруднення поверхні, що свідчить про його потенціал для використання в біомедичних областях [130].

3.2. Застосування газових сумішей для коригування властивостей керамічних карбонітридних вакуумно-дугових покриттів

Одним з важливих показників властивостей функціональних керамічних плазмових покриттів є величина коефіцієнту тертя. В більшості випадків бажано створювати покриття з малими коефіцієнтами тертя.

В останні роки перспективним напрямком формування таких покриттів стало вакуумно-дугове осадження в суміші різних газів [221]. Наявні експериментальні дані свідчать про перспективність застосування суміші азоту з ацетиленом C_2H_2 [222], зокрема, для систем на основі хрому [223] і титану [224, 225]. Таким технологічним прийомом можливо створити покриття з високими механічними [226, 227] та трибологічними властивостями [228], низьким коефіцієнтом тертя [229], а також композиції нітридних та алмазоподібних покриттів [230, 231].

Для систем з хромом та титаном основний ефект зменшення коефіцієнта тертя найкраще досягається в карбонітриді хрому [232]. Перспективним може бути застосування газової суміші при формуванні покриттів на основі молібдену, оскільки нітриди молібдену у вуглецевмісному середовищі демонструють високу нестабільність [24] вже при температурах $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ внаслідок інтенсифікації реакції



При застосуванні вакуумно-дугового методу утворення вуглецевої та

азотної плазми з високим ступенем іонізації ще більше активує процес утворення карбідів. У цьому випадку температура переважного формування може бути значно знижена.

Покриття формували вакуумно-дуговим методом на модернізованій установці «Булат». Тиск робочої газової суміші азоту та ацетилену був в інтервалі 0,04 – 4 Па. При проведенні досліджень використовували 2 принципово різні склади газових сумішей: перший з перевагою вуглецевої складової (80 % C_2H_2 +20 % N_2), а другий з перевагою азотної складової (40 % C_2H_2 +60 % N_2).

Осадження плівки зі швидкістю ≈ 2 нм/с здійснювалося на поверхню зразків зі сталевих (12X18H10T) пластин з шорсткістю 0,09 мкм. Катод-мішень був виготовлений з молібдену марки МЧВП. Струм дуги при осажденні становив 105 А або 160 А, а негативний потенціал зміщення на підкладинці – 200 В. Частина експериментів проводили з поданням на підкладку імпульсного (тривалість 7 мкс) високовольтного негативного потенціалу величиною -2000 В. Такий прийом сприяв прискоренню дифузії та не супроводжувався значним нагріванням поверхні підкладинки.

Вивчення фазового складу, структури (текстури, субструктури) проводили на основі даних рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-4). Елементний склад покриттів вивчався за ЕДА спектрометром (суміщений з Quanta 200 3D), топографія поверхні досліджувалася на Nowa NanoSEM 450.

При використанні реакційної суміші складу (40 % C_2H_2 +60 % N_2) застосовували тиски робочого газу 0,13 Па та 0,4 Па, які вважаються найоптимальнішими для досягнення найвищих механічних характеристик. Дані ЕДА елементного складу наведені на рис. 3.15 а.

При температурі на підкладинці ≈ 450 °С визначальними є процеси утворення сполук з вуглецем (карбіди́зація). При тиску 0,13 Па, незважаючи на більший вміст азоту (60 %) у суміші газів, відносний вміст атомів азоту в порівнянні з атомами вуглецю становить лише 5 %. Збільшення тиску реакційних газів у камері до рівня 0,4 Па призводить до зростання цієї частки

(відносно кількості атомів вуглецю) до 10,5 % (рис. 3.15 б). При застосуванні суміші газів з більшим вмістом вуглецевої складової (80 % C_2H_2 +20 % N_2) наявність азоту в покритті при тисках газів в камері 0,04 Па та 0,093 Па не було зареєстровано. Тільки за тиску 0,4 Па у покритті зафіксований азот у кількості менше 1,5 % (рис. 3.16).

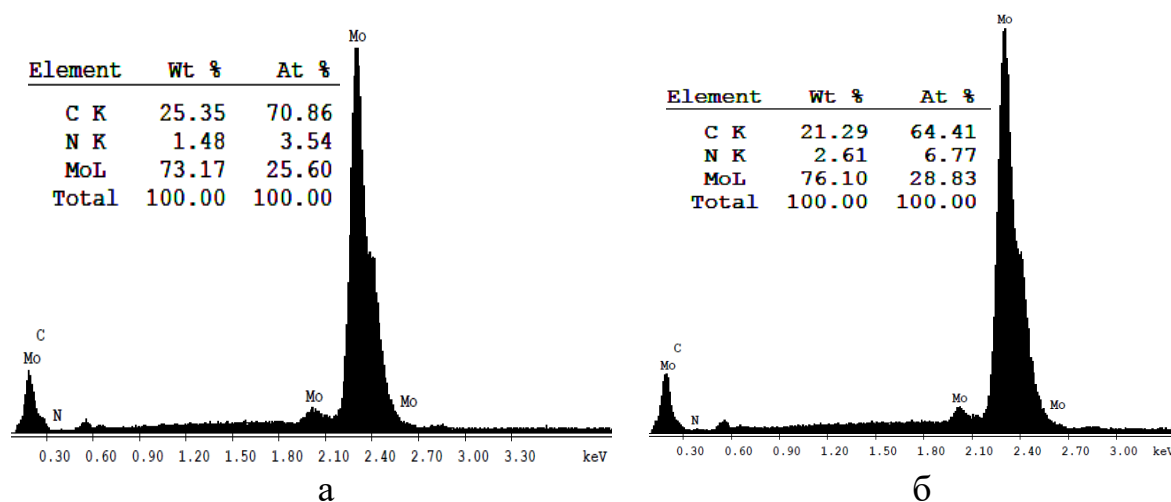


Рис. 3.15 – ЕДА-спектри та визначений склад покриттів, сформованих у газовій суміші 40 % C_2H_2 +60 % N_2 за тиску 0,13 Па (а) та 0,4 Па (б)

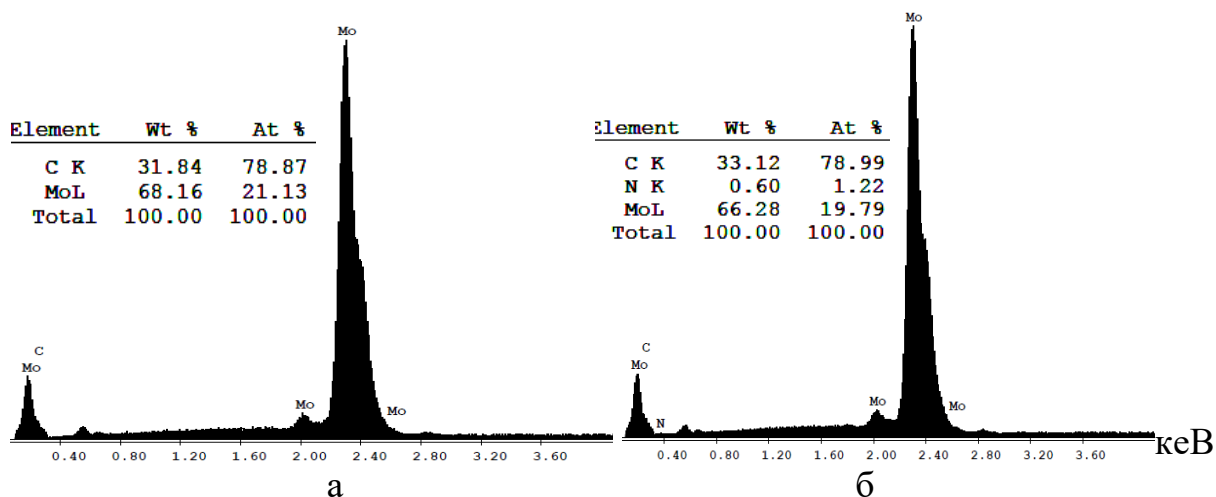


Рис. 3.16 – ЕДА-спектри та визначений склад покриттів, сформованих у газовій суміші 80 % C_2H_2 +20 % N_2 за тиску 0,13 Па (а) та 0,4 Па (б)

За даними рентгенівської дифракції при осадженні покриття в суміші 40 % C_2H_2 +60 % N_2 за низького тиску 0,13 Па формується фаза α - Mo_2C з гексагональними ґратами (Powder Diffraction File 350787). За більшого тиску

0,4 Па у покритті ідентифікуються дві фази γ -MoC та γ -Mo₂N з віссю текстури [110] (рис. 3.17).

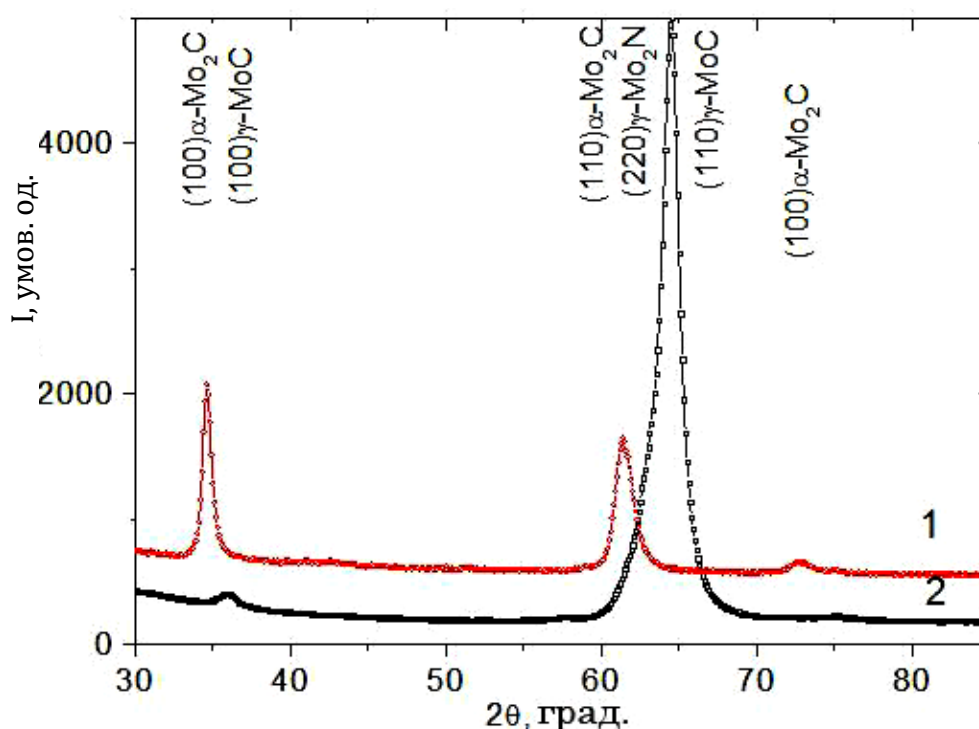


Рис. 3.17 – Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів, осаджених в газовій суміші 40 % C₂H₂+60 % N₂ при постійному потенціалі зміщення -200 В та імпульсному потенціалі -2000 В при тисках 0,13 Па (1) та 0,4 Па (2)

При осадженні в умовах низького тиску газів у камері частота зіткнень частинок є меншою, втрати енергії при розсіюванні частинок також менші, а потенціал зміщення -200 В забезпечує велике прискорення іонів. У таких умовах в газовій суміші 80 % C₂H₂+20 % N₂ відбувається формування фази MoC з кубічними ґратами (структурний тип NaCl) та текстурою (111) (рис. 3.18). Збільшення тиску газів у камері розсіювання частинок частішає, втрати ними енергії стають суттєвішими, і у покритті формується фаза γ -MoC з гексагональними ґратами (рис. 3.18, спектр 3).

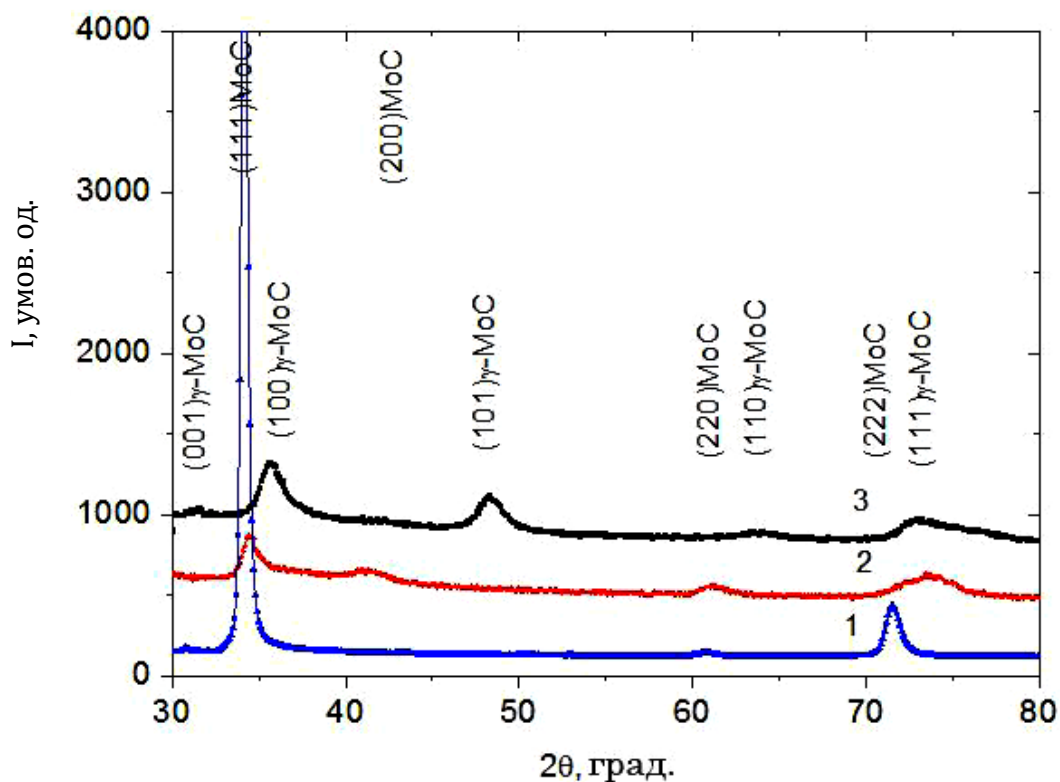


Рис. 3.18 – Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів, осаджених в газовій суміші 80 % C_2H_2 +20 % N_2 при постійному потенціалі зміщення -200 В при тисках 0,04 Па (1), 0,093 Па (2) та 0,4 Па (3)

Дослідження механічних характеристик покриттів склалися з визначення мікротвердості, яку вимірювали на приладі 402MVD Instron за методом Віккерса при навантаженні на індентор 50 г, а також зі склерометричних випробувань (скретч-тестера Revetest CSM Instruments), в ході яких реєстрували потужність АЕ, коефіцієнт тертя, глибину проникнення індентора та нормальне навантаження на індентор. Для покращення достовірності результатів на поверхню кожного зразка з покриттям наносили три подряпини. При випробуваннях навантаження на індентор зростало від 0,9 до 70 Н, швидкість переміщення індентора становила 1 мм/хв., довжина подряпини – 10 мм, швидкість зростання величини навантаження – 6,91 Н/хв., частота дискретності сигналу АЕ – 60 Гц, потужність сигналу АЕ – 9 дБ.

При вимірюваннях мікротвердості покриття зафіксовано суттєвий вплив на показники тиску суміші газів у камері при осадженні (рис. 3.19).

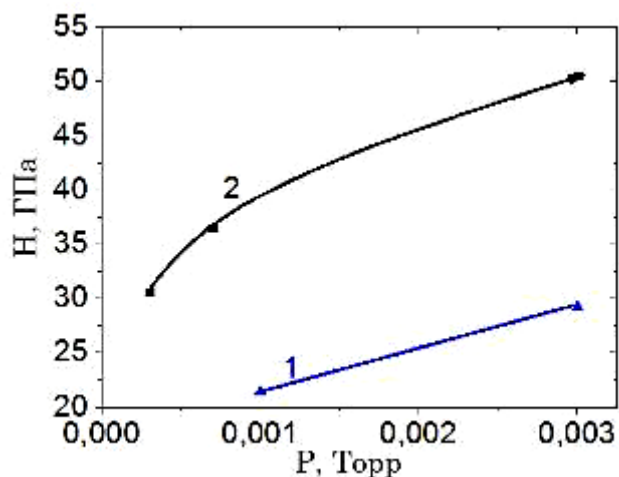


Рис. 3.19 – Вплив тиску робочої атмосфери суміші газів на мікротвердість покриттів: суміш 40 % C_2H_2 +60 % N_2 (1), суміш 80 % C_2H_2 +20 % N_2 (2), потенціал зміщення на підкладинці -200 В

Найбільші значення мікротвердості досягаються за найвищого тиску 0,4 Па в атмосфері, що містить найбільшу кількість вуглецю (рис. 3.19, крива 2). Фазовий склад цього покриття – однофазний карбід γ -MoC з гексагональними ґратами. Покриття сформовано нанометровими кристалітами з середнім лінійним розміром 7 нм.

Отримані покриття на основі молібдену одночасно з надвисокою (> 40 ГПа) твердістю характеризуються досить високою крихкістю. Непрямим підтвердженням цього є утворення поверхневих тріщин під дією структурних напружень у покриттях (рис. 3.20 а), а також невисокої адгезійної міцності (рис. 3.21 та 3.22).

У зразках, де вдалося створити покриття з максимальним вмістом азоту ($\approx 10,5$ % від кількості вуглецю), при відповідному зменшенні твердості пластичність дещо підвищується і крихкі злами зменшуються (рис. 3.20 б).

Аналіз зображень елементів подряпин при скретч-тестуванні покриттів свідчить про їхню досить високу крихкість: для покриття, сформованого у суміші з великим вмістом вуглецю, рух індентора супроводжується утворенням у покритті тріщин, значна частина яких поширюється перпендикулярно (чи під

значним кутом) до напрямку руху індентора (рис. 3.21). При цьому як утворення тріщин, так і руйнування покриття відбувається при порівняно низьких навантаженнях (рис. 3.21, 3.22).

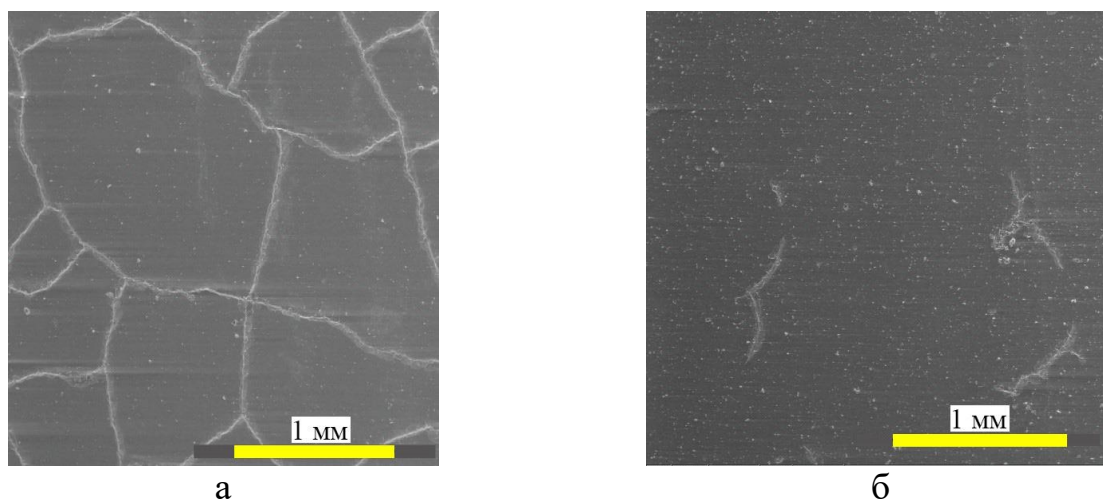


Рис. 3.20 – Мікроструктура поверхні покриттів, осаджених у сумішах 80 % C_2H_2 +20 % N_2 (а) та 40 % C_2H_2 +60 % N_2 (б) за тиску 0,4 Па

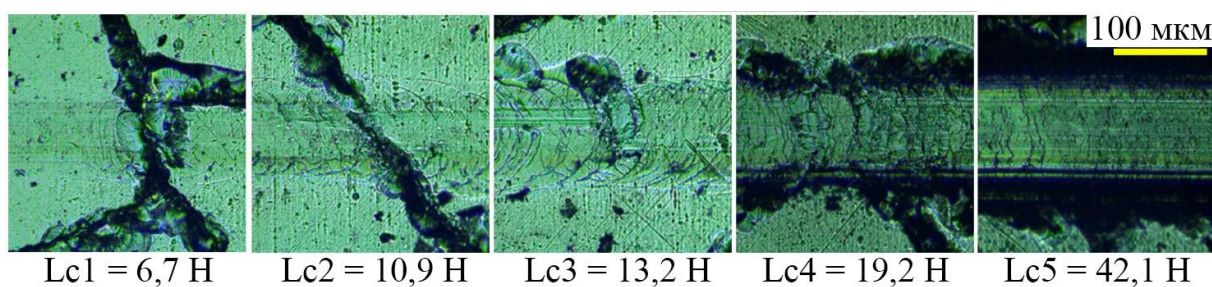


Рис. 3.21 – Зображення елементів подряпини та значення навантаження критичних точок покриття з найвищою твердістю 50,5 ГПа, осадженого при потенціалі зміщення -200 В та тиску 0,4 Па суміші 80 % C_2H_2 +20 % N_2

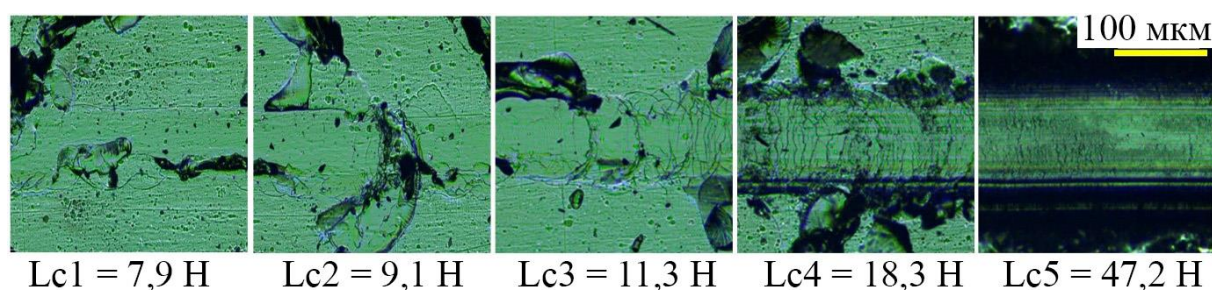


Рис. 3.22 – Зображення елементів подряпини та значення навантаження критичних точок покриття осадженого при потенціалі зміщення -200 В та тиску 0,4 Па суміші 40 % C_2H_2 +60 % N_2

У покриттях, сформованих за переважання азоту у реакційній газовій суміші руйнування відбувається тільки у напрямку руху індентора (за основною доріжкою зношення при тестуванні, рис. 3.22). При цьому величина навантажень у критичних точках утворення тріщини та руйнування покриття зростає відповідно для Lc1 від 6,7 Н до 7,9 Н, а для Lc5 від 42,1 Н до 47,2 Н, а коефіцієнт тертя до навантаження рівня Lc2 не перевищує 0,1.

Підсумовуючи, зазначимо, що менша порівняно з відповідними карбідами високотемпературна термодинамічна стабільність нітридів є чинником активної їхньої взаємодії з газоподібними сполуками вуглецю з утворенням відповідних карбонітридів. При осадженні покриттів у температурному інтервалі 400 – 550 °С у газовій суміші 80 % C_2H_2 +20 % N_2 вміст азоту у покриттях є незначним, максимальна частка не перевищує 1,5 ат.%. Застосування суміші з 60 ат.% азоту створює умови для збільшення частки азоту у покритті, хоча ця частка залишається малою і навіть за максимального тиску реакційних газів при осадженні не перевищує 10,5 % відносно кількості атомів вуглецю. Визначальним фактором підвищення твердості є загальний тиск суміші газів при осадженні покриття. При тиску 0,4 Па формується текстура [100] нанокристалітів карбіду молібдену γ -MoC у надтвердому стані з твердістю 50,5 ГПа.

Висновки до розділу 3

1. При формуванні та дослідженні вакуумно-дугових нітридних керамічних покриттів, що містять кремній, встановлено:

- багат шарові покриття TiZrN/TiSiN є нанокомпозитами, що складаються з нанокристалітів потрійної сполуки TiZrN і нанокристалітів мононітриду TiN, які вбудовані в аморфну матрицю нестехіометричного нітриду кремнію SiN_x ;
- у багат шарових покриттях TiZrN/TiSiN твердість збільшується з 24,5 ГПа до 38,2 ГПа при зменшенні періоду модуляції (товщини бішару) зі 85,9 нм до 20 нм; потенційну високу зносостійкість такого покриття підтверджують

високі значення відношень $H/E = 0,089$ та $H^3/E^2 = 0,301$;

- ступінь текстурованості покриття $(TiAlSiY)N$ можна коригувати зміною негативного потенціалу зміщення на підкладинці: при збільшенні потенціалу зміщення до величини -200 В підвищується досконалість текстури покриттів з віссю $[111]$ та реалізується відносне збільшення твердості до 50% як одношарових, так і багатошарових композицій;
- висока твердість покриттів на основі нітриду $(TiAlSiY)N$, що досягає 49,5 ГПа, не перешкоджає високій зносостійкості та високій адгезійній міцності ($Lc5 \approx 185$ Н).
- твердість багатошарових покриттів з товщиною прошарків 7–8 нм та кубічними ГЦК ґратами (структурний тип NaCl) не перевищує 25–30 ГПа; таке зменшення може бути пов'язано з утворенням у багатошарових композиціях прошарків, що не містять кремній;
- розроблена технологічна схема попередньої обробки підкладинки, що складається з операцій очищення у плазмі двоступінчастого газового розряду з варіюванням складу (азот, аргон) та тиску газу в камері, оптимізованого за тривалістю бомбардування підкладинки іонами розпорошеного матеріалу зокрема (TiZr, TiCr, Cr, Ti) та оптимізованою величиною потенціалу зміщення на підкладинці діє можливість значного підвищення адгезійної міцності системи «покриття – підкладинка»;
- склерометрія підтверджує позитивний вплив формування підшару на підкладинці на властивості покриттів, зокрема, на адгезійну міцність.

2. При формуванні та дослідженні вакуумно-дугових нітридних керамічних покриттів, що осаджені у газових сумішах N_2 та C_2H_2 визначено:

- при осадженні покриттів у інтервалі температур 400 – 550 °С у газовій суміші (80 % C_2H_2 +20 % N_2) вміст азоту у покриттях є незначним, максимальна частка не перевищує 1,5 ат.%; при збільшенні частки азоту в суміші до 60 ат.% вдалося збільшити вміст цього елементу у покритті, хоча ця частка не перевищує 10,5 % відносно кількості атомів вуглецю;
- головним фактором підвищення твердості є робочий (сумарний) тиск суміші

газів при осадженні; при найбільшому випробуваному тиску 0,4 Па, коли формується текстура [100] нанокристалітів карбиду молібдену γ -MoC, досягнуто надтвердий стан покриття з твердістю 50,5 ГПа.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, СФОРМОВАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПОРОШЕННЯ

Серед великої низки технологічних прийомів обробки поверхні матеріалів для надання їй особливих властивостей важливе місце посідають іонно-вакуумні технології формування функціональних покриттів, які належать до так званих методів фізичного осадження з парової фази (англійською – Physical Vapour Deposition, PVD). Різноманітні технічні варіанти цих методів є нанотехнологічними, оскільки роблять можливим створення нанорозмірних або наноструктурованих поверхневих шарів, синтез композиційних матеріалів з наномасштабними складовими та інші об'єкти з елементами нанорозмірів [234].

Спільними рисами PVD-методів є подібна загальна схема формування покриття та вакуумні умови: на першому етапі певний матеріал переводять з кристалічної фази або конденсованого стану до газового агрегатного стану, тобто, у паровий стан, а на другому етапі реалізується транспортування цієї пари до оброблюваної поверхні з осадженням у вигляді покриття. Використання вакуумних умов сприяє здійсненню цих операцій.

Фізичними методами осадження можна створювати поверхневі шари з високим ступенем рівномірності при дуже широкому спектрі товщини (від нанометрів до сотень мікрометрів) можна покривати як великі за площиною поверхні, так і робити селективне нанесення на окремі ділянки малих розмірів, можна варіювати склад, структуру, архітектуру та будову покриттів. Важливою є можливість не чинити на матеріал при формуванні покриттів суттєвого термічного впливу.

Чи не найпоширенішими серед іонно-вакуумних технологій на сьогодні є іонно-плазмові – вакуумно-дугове випаровування, варіанти якого розглянуто у попередніх розділах, та магнетронне розпорошення [235], де використовуються схрещені електричні і магнітні поля для гальмування електронів та зміни траєкторія їхнього руху. До переваг магнетронного методу зазвичай відносять

високу швидкість розпилення при відносно низьких напругах (600 – 800 В) та невеликих тисках робочого/реакційного газу (0,5 Па – 10 Па), відносно низьку температуру підкладинки, незначне забруднення плівок, добру рівномірність покриттів на значних площинах та інші.

Розробка покриттів з низьким коефіцієнтом тертя, що призначені експлуатуватись при підвищених або високих температурах та зберігати в таких умовах робочі характеристики протягом значного терміну, є важливим прикладним завданням з точки зору захисту різноманітних виробів, деталей механізмів і машин, що працюють в умовах високих навантажень.

Перспективними матеріалами для покриттів є керамічні сполуки, зокрема нітриди, бориди, карбіди, силіциди перехідних металів. Треба зважати, що, наприклад, нітриди перехідних металів мають кращу пластичність у порівнянні з карбідами і боридами, і можуть позитивно впливати на механічні властивості покриття в цілому. Вельми перспективними для функціонального та конструкційного застосування є керамічні композиції на основі карбіду кремнію SiC, нітриду кремнію Si₃N₄, нітриду алюмінію AlN, оскільки ці сполуки характеризуються сильними ковалентними зв'язками та високим рівнем внутрішніх напружень, що ініціюють рух дислокацій (бар'єр Пайєрлса). Внаслідок ускладненого переміщення дислокацій у таких твердих речовинах вони зберігають свою міцність до дуже високих температур. Прикладом напрямку перспективного використання таких матеріалів є, зокрема, двигунобудування [236], де застосування керамічних деталей може підвищити робочу температуру до 1400 °С, а це, у свою чергу, призведе до збільшення ККД майже вдвічі. Окрім того, використання кераміки у таких пристроях може виключити необхідність у спеціальному примусовому охолодженні, сприяє зменшенню ваги та покращенню економічності агрегатів [237, 238].

Серед низки методик, що активно застосовуються при розробці таких покриттів, вагоме місце посідають іонно-плазмові, зокрема магнетронне розпорошення [239].

На підставі зазначеного, можна казати, що формування магнетронних

керамічних покриттів становить науковий інтерес. Для проведення дослідження було обрано систему SiC–AlN, оскільки ці сполуки відзначаються стійкістю до термічної, радіаційної, хімічної та механічної дії, а також мають близькі параметри кристалічних ґратів.

4.1 Дослідження магнетронних покриттів на основі керамічної композиції SiC–AlN [6, 24, 25]

4.1.1 Морфологія поверхні та склад покриттів

Дослідження процесів формування плазмових покриттів у газових сумішах (див. підрозділ 3.2) було продовжено у застосуванні до керамічних магнетронних покриттів.

Для формування покриттів за оптимізованими методиками шлікерного лиття та наступної консолідації з порошків SiC і AlN виготовили мішені для магнетронного розпорошення (див. підрозділ 2.3). Підкладинками для формування покриттів були сталеві пластини (нержавіюча сталь 12Х18Н9Т, розмір $20 \times 20 \times 2$ мм³) та монокристали кремнію (для визначення товщини покриття за зображенням сколів).

Перед формуванням покриттів поверхню підкладинок обробляли в аргонівій плазмі з застосування іонного джерела при напрузі 2,5 кВ протягом 600 с з обертанням зі швидкістю 25 обертів за хвилину. Витрати аргону при попередній обробці склали біля 200 мл.

Розпорошення мішеней здійснено на установці «Ника 2012». Формування покриттів здійснювали за двома варіантами. За першим варіантом на зразки осаджували покриття в атмосфері аргону. Магнетрон живили стабілізованим струмом величиною 2,5 А, потужність магнетрона склала 1 кВт. Тиск аргону в камері був 0,4 Па, а його витрати складали 4 л/год. За другим варіантом нанесення покриття SiC–AlN здійснювалося в атмосфері, складеній з 44,4 % Ar та 55,6 % N (мас.%). Магнетрон живили стабілізованим струмом

величиною 2,5 А без обертання. Потужність магнетрона склала 0,8 кВт. В процесі формування покриття витрати газів становили склав 4 л/год. для аргону та 5 л/год. для азоту. Залишковий тиск газової суміші у камері підтримували на рівні 0,5 Па.

За обома варіантами відстань від мішені до зразка становила близько 85 мм. Покриття формували протягом 1 години.

Морфологію поверхні покриттів та бічні перетини зразків, сформованих за обома варіантами осадження, ілюструють зображення на рис. 4.1.

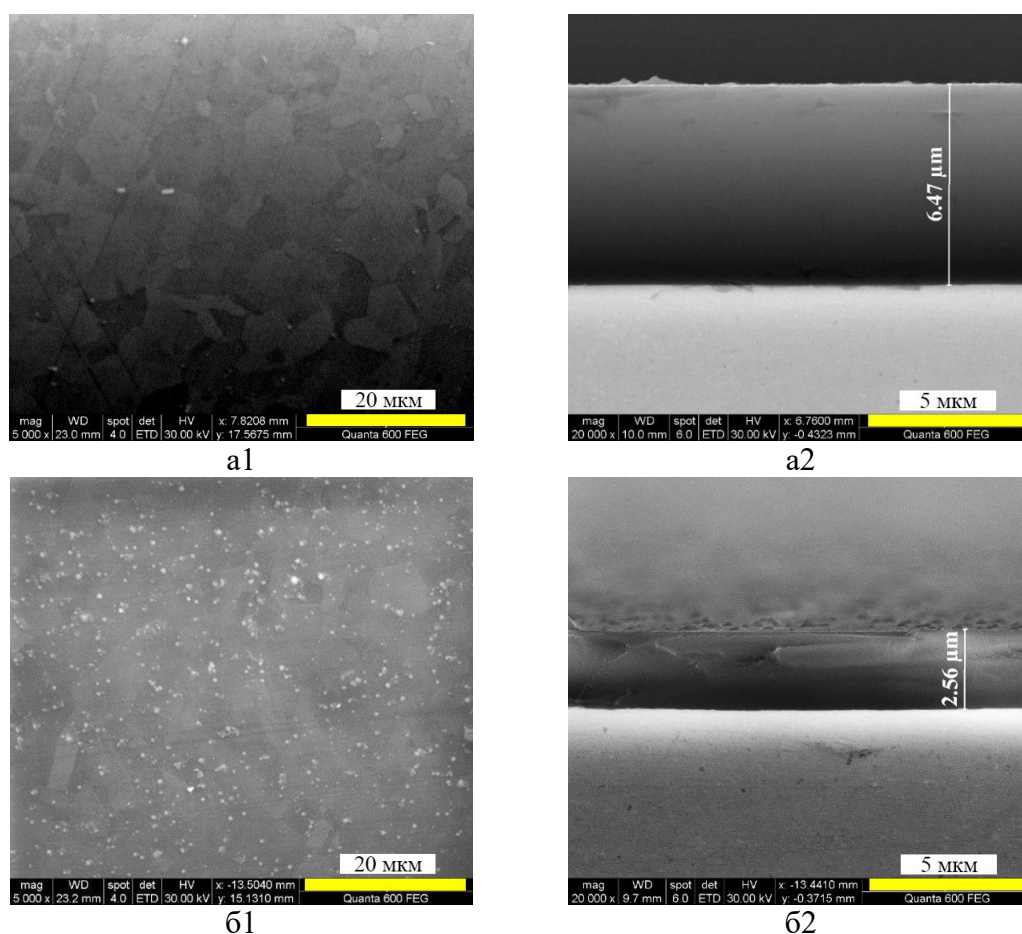


Рис. 4.1 – Зображення поверхні (а1, б1) та бічних перетинів (а2, б2) зразків, сформованих в аргоні (а, покриття SiC-AlN) та у газовій суміші (б, покриття (SiC-AlN)N), PEM

Аналіз електронно-мікроскопічних зображень поверхні покриттів (SiC-AlN) та (SiC-AlN)N показав, що за наявності при осадженні покриття у газовій атмосфері камери азоту значно зростає кількість закристалізованих частинок

крапельної фракції на поверхні покриття. За стереологічними вимірюваннями розміру кристалітів, межі яких розрізняються на зображеннях, їхній середній лінійний перетин на поверхні становить 10 – 15 мкм. Зазначимо, що при товщині покриття вже у кілька мікрометрів кристалітна мікроструктура підкладки не розрізняється. Врахуємо, що, з одного боку, розмір зерна покриттів зазвичай не перевищує 100 нм, а з іншого боку, у застосованих режимах роботи растрового електронного мікроскопу глибина проникнення електронів в матеріал значно менша за показник подвоєної товщини покриття (подвоєння через шлях електронів до підкладки та у зворотному напрямку до поверхні). Враховуючи зазначене, можна вважати можливість спостереження зерен на поверхні наслідком того, що покриття успадковує кристалографічну структуру підкладки. За даними зондової мікроскопії (рис. 4.2 – 4.4) розмір зерен покриття становить 60 – 70 нм, проте їхня кристалографічна орієнтація повторює орієнтацію великих зерен підкладки.

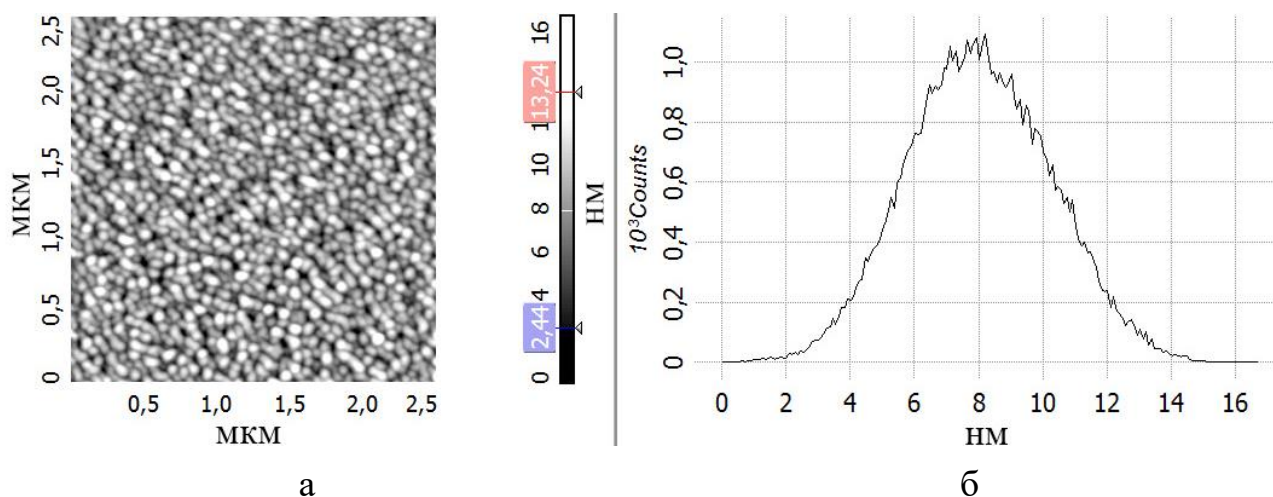


Рис. 4.2 – Морфологія (а) і статистичний аналіз (б) рельєфу поверхні покриття SiC-AlN

Порівняння товщини покриттів, осаджених у східних умовах, свідчить, що застосування аргон-азотної газової суміші призводить до зменшення швидкості нанесення покриття.

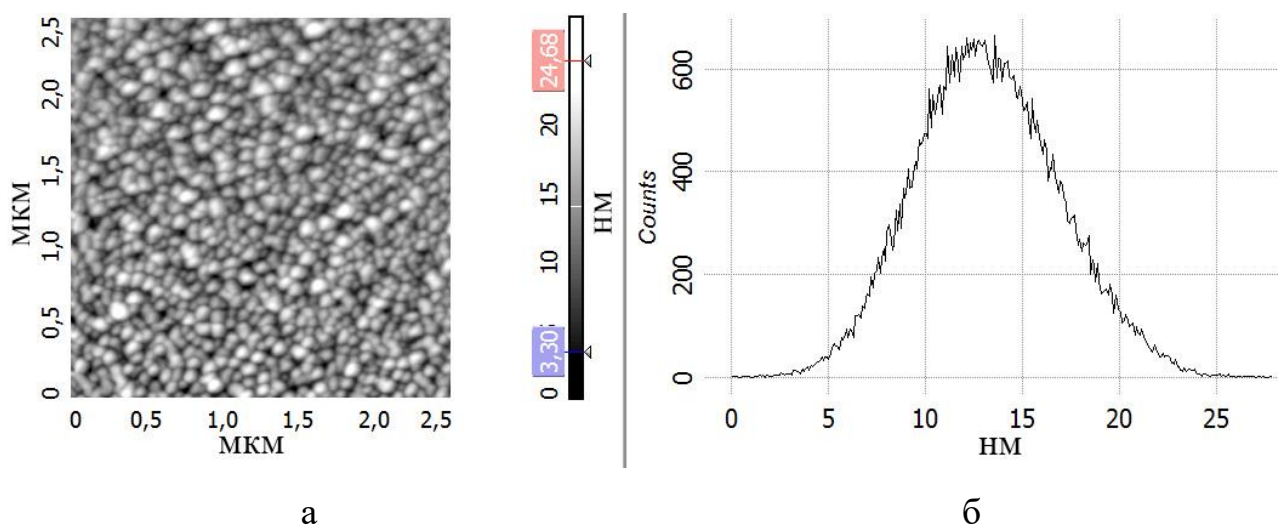


Рис. 4.3 – Морфологія (а) і статистичний аналіз (б) рельєфу поверхні покриття (SiC-AlN)N

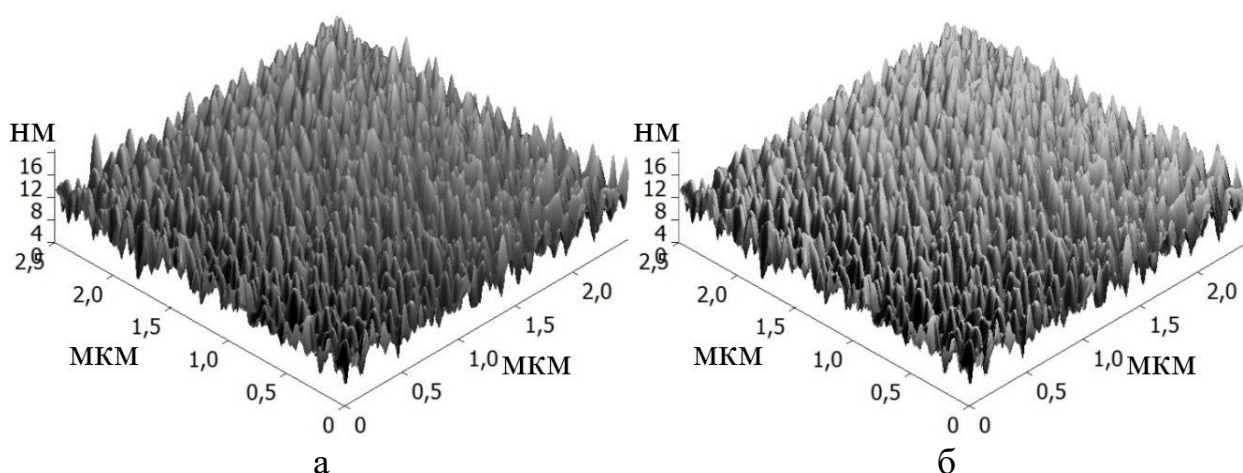


Рис. 4.4 – Загальний вигляд топографії поверхні покриттів SiC-AlN (а) та (SiC-AlN)N (б)

З аналізу АСМ зображень можна зробити висновок, що покриття складаються з зерен розмірів в кілька десятків нанометрів. Встановлено, що наявність азоту у вакуумній камері призводить до незначного збільшення середнього діаметра зерен з 67,7 нм до 72,5 нм.

Елементний склад покриттів, визначений за даними ЕДС-аналізу (рис. 4.5), наведений у таблиці 4.1. Дані показують, що за наявності газового азоту в камері концентрація цього елементу в покритті зростає у півтори рази з 23 % до 35 % (ат.%), а вміст вуглецю відповідно зменшується більше ніж вдвічі з 26 % до 11 %. Вміст алюмінію і кремнію в покритті змінюється значно менше:

алюмінію зростає з 25,62 % до 27,25 % (тобто, всього у 1,06 рази), кремнію зростає з 24,84 % до 25,08 % (ще менше, ніж алюміній).

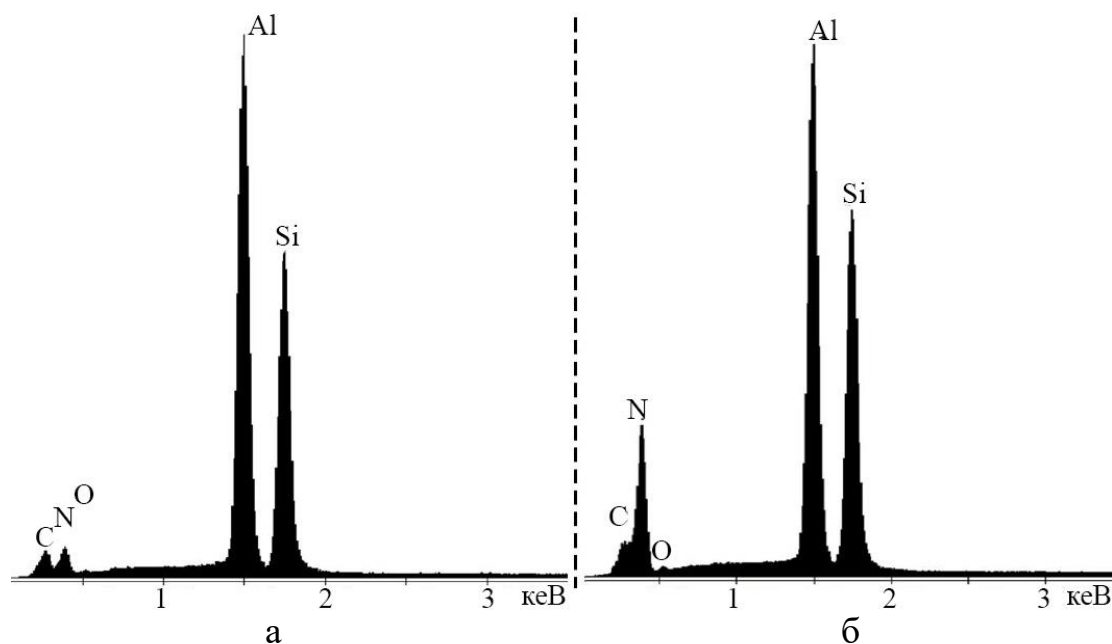


Рис. 4.5 – Рентгенівські спектри покриттів, сформованих в аргоні (а) та газовій аргано-азотній суміші (б)

Таблиця 4.1

Елементний склад покриттів

Вміст елементів						
Елементи	C	N	O	Al	Si	Σ
Газ у камері 100 % Ar						
Мас.%	15,43	15,83	0,38	34,03	34,34	100
Ат.%	26,09	22,96	0,48	25,62	24,84	100
Газ у камері 44,4 % Ar+55,6 % N						
Мас.%	6,59	24,10	0,27	35,26	33,78	100
Ат.%	11,44	35,88	0,35	27,25	25,08	100

Необхідно відзначити, що співвідношення атомів кремнію та алюмінію в покритті є близьким до 1:1, тобто відповідає співвідношенню цих елементів у мішені, причому воно мало залежить від складу залишкового газу в камері і від потужності магнетрона при формуванні покриттів. Цей факт є підтвердженням того, що у застосованій мішені ерозія різних компонентів (концентрація яких є

близькою) відбувається з близькими швидкостями. Можна припустити, що зміною за необхідності складу мішені можна буде точно регулювати склад покриттів.

4.1.2. Визначення мікротвердості та адгезійної міцності покриттів на основі SiC-AlN

Мікротвердість покриттів визначалося з застосуванням ультрамікротвердоміру фірми SHIMADZU. Навантаження на індентор складало 5 г, що забезпечило його занурювання проникнення у покриття відстань не більше 20 % загальної товщини покриття (це виключило вплив підкладки на результати вимірювання). Для покриттів, нанесених в атмосфері аргону, мікротвердість складала близько 3320 HV, а для покриттів, сформованих у газовій суміші (Ar + N) – біля 1600 HV.

Випробування адгезійної і когезійної міцності зразків виконано склерометричними випробуваннями (скретч-тестер REVETEST CSM Instruments) за методикою з постійно зростаючим навантаженням на індентор (інтервал навантажень 0,9 – 50 Н, швидкість збільшення навантаження 0,066 Н/с), індентор переміщували зі швидкістю 16 мкм/с до загальної довжини подряпини 12 мм. Для більшої достовірності результатів на кожному зразку робили 3 подряпини. Момент адгезійного або когезійного руйнування покриття фіксував оператор скретч-тестера через оптичний мікроскоп з цифровою камерою. Автоматично ці показники фіксувалися через реєстрацію АЕ та коефіцієнта тертя (рис. 4.6 – 4.8).

Аналіз кривих зміни коефіцієнту тертя μ свідчить, що на першому етапі навантаження збільшення навантаження на індентор супроводжується аналогічним практично лінійним зростанням коефіцієнту тертя. Для покриття, сформованого в аргоні (рис. 4.6), ця залежність виконується до навантаження ≈ 10 Н, що відповідає величині коефіцієнту тертя 0,16 та характеризується практично відсутністю імпульсів АЕ (утворення яких супроводжує процеси

руйнування покриття).

Для покриттів, сформованих у суміші газів (рис. 4.7), цей інтервал є вужчим: навантаження до 6 Н, коефіцієнт тертя – до 0,11.

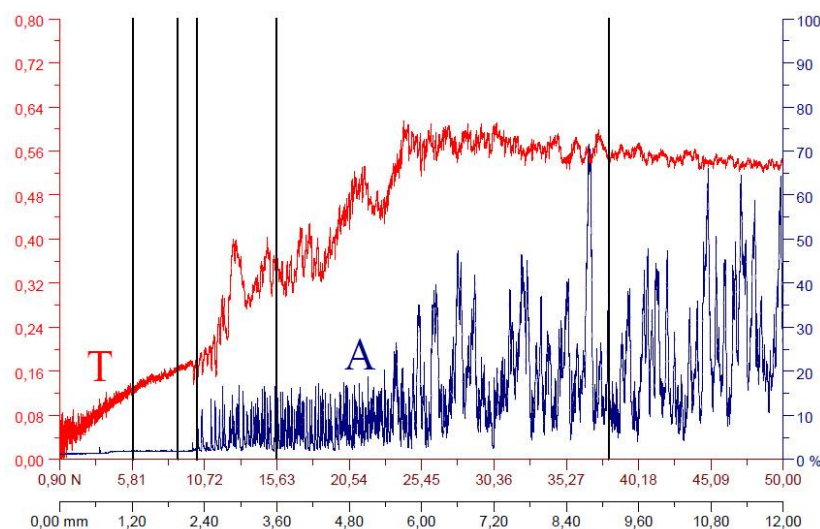


Рис. 4.6 – Зміна коефіцієнту тертя (Т) та акустичної емісії (А) при склерометрії зразків з покриттями SiC-AlN

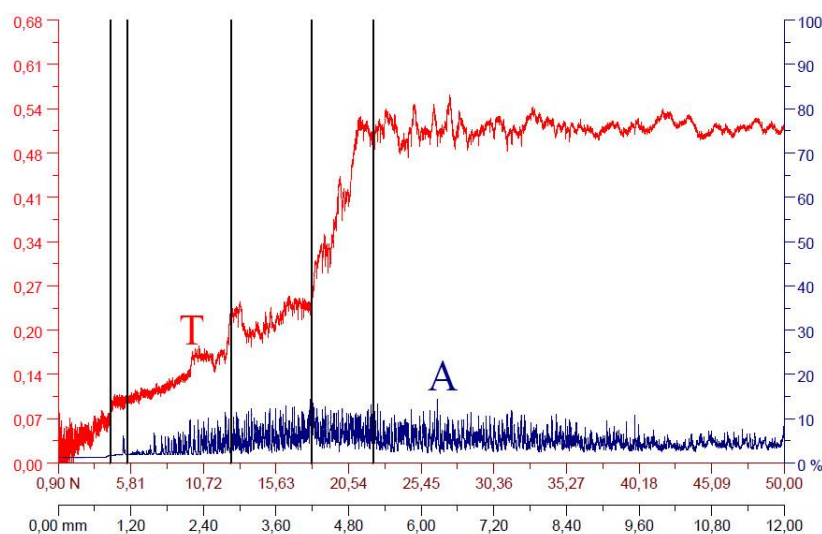
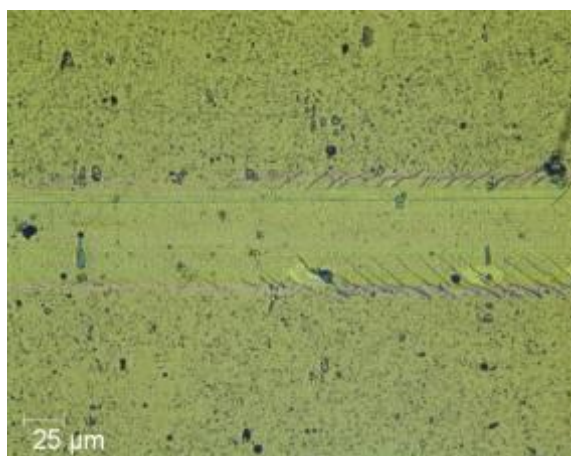
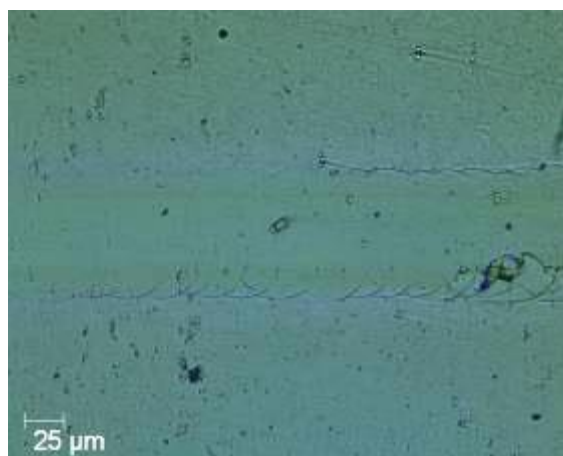


Рис. 4.7 – Зміна коефіцієнту тертя (Т) та акустичної емісії (А) при склерометрії зразків з покриттями (SiC-AlN)N

Надалі для покриття SiC-AlN зростання навантаження на індентор до рівня ≈ 25 Н супроводжується пришвидшеним збільшенням коефіцієнту тертя до 0,6, причому з великими стрибками на кривій. АЕ демонструє невелике загальне зростання при обмеженому рівні імпульсів в інтервалі 3–13 %.



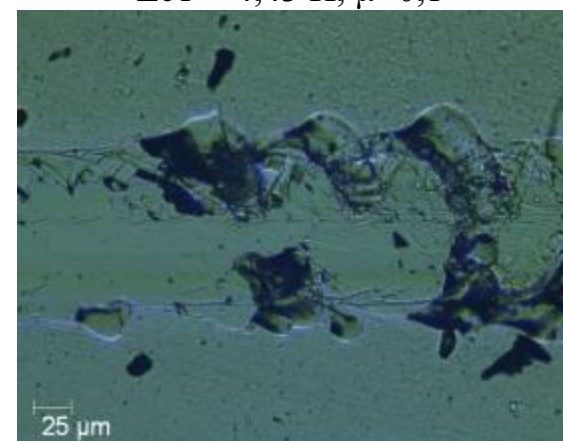
$$Lc1 = 5,86 \text{ H}, \mu=0,07$$



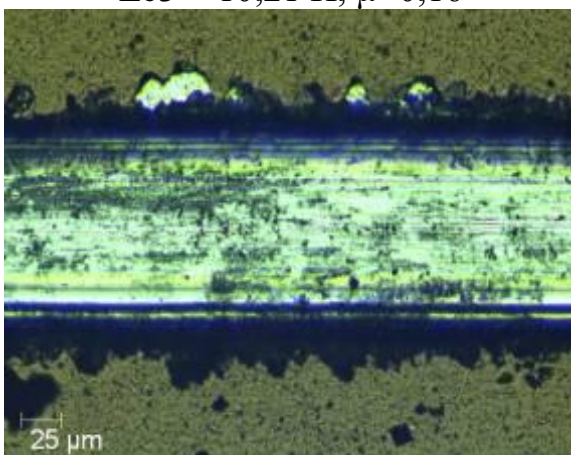
$$Lc1 = 4,43 \text{ H}, \mu=0,1$$



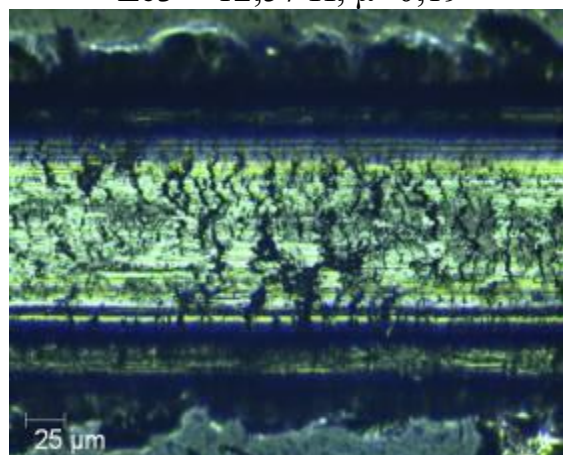
$$Lc3 = 10,21 \text{ H}, \mu=0,16$$



$$Lc3 = 12,57 \text{ H}, \mu=0,19$$



$$Lc5 = 38,14 \text{ H}, \mu=0,54$$



$$Lc5 = 22,19 \text{ H}, \mu=0,5$$

а

б

Рис. 4.8 – Мікробірографії ділянок подряпин на поверхні покриттів SiC-AlN (а) та (SiC-AlN)N (б) у зоні руйнування в діапазоні навантажень 0,9 –50 Н

Для покриття (SiC-AlN)N лінійне зростання коефіцієнту тертя (з певними стрибками) спостерігається до навантаження 18 Н зі зміною АЕ, що відповідає

за характером та величиною показникам покриття SiC-AlN.

Головний висновок випробувань – максимальне навантаження, при якому відбувається руйнування покриття, зменшується при наявності азоту в камері.

В подальшому при зростанні навантаження на індентор коефіцієнт тертя практично не змінюється для покриття (SiC-AlN)N та трохи лінійно зменшується для покриття SiC-AlN (з 0,6 до 0,52), але суттєво різняться сигнали АЕ: у покритті (SiC-AlN)N спостерігається поступове звуження інтервалу зміни рівня сигналів АЕ до кінцевого рівня біля 4 – 5 %, а у покритті SiC-AlN спостерігаються суттєве зростання АЕ зі стрибками більшості сигналів від 10 % до 50 %, а окремих імпульсів до 65 – 75 %, що свідчить про крихке руйнування.

4.2. Структура і властивості керамічних магнетронних покриттів на основі оксидних сполук

Оксидні функціональні та конструкційні матеріали та покриття зараз широко використовуються та розглядаються як перспективні у високотемпературних технологіях та пристроях [18, 21, 22], в напівпровідниковій промисловості [240, 241], в сонячних батареях [242], у мікроелектромеханічних системах [243], у радіаційних технологіях та ядерних енергетичних пристроях [23, 26, 244, 245]. Багато матеріалів створено на основі чи з додаванням оксиду алюмінію [246, 247] через його високу діелектричну проникність, хороші адгезійні властивості до багатьох матеріалів, високу температуру плавлення і хімічна сумісність з напівпровідниковими процесами.

Відомо, що властивості покриттів визначаються технологічними особливостями процесу їхнього формування. Отримання покриттів магнетронним методом є перспективним варіантом створення щільних і однорідних покриттів з високою адгезійною міцністю і повторюваністю.

Важливою перевагою магнетронних систем є висока швидкість нанесення покриття та низький тиск робочого газу [248, 249], що дозволяє

отримувати складні багат шарові покриття. Сформовані структури мають низькі внутрішні напруження, що є істотним фактором при нанесенні покриттів на тонкі підкладинки.

Покриття Al_2O_3 і $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ були отримані магнетронним методом при розпорошенні відповідних металевих мішеней у газовій суміші кисню та аргону. Покриття наносили на підкладинки з кремнію (з титановим підшаром) для мікроскопічних досліджень і на алюмінію для діелектричних досліджень, щоб виключити вплив підкладинки на результати.

Покриття Al_2O_3 формували на одному боці підкладинок, які розташовувалися в камері робочою поверхнею до поверхні мішені. Після вакуумування камери до тиску 10^{-4} Па зразки для очищення поверхні протягом 3 хвилин бомбардували пучком середньоенергетичних іонів аргону з застосуванням високочастотного іонного джерела. Тиск аргону в камері сягав $(5 \div 6) \times 10^{-2}$ Па. Після завершення очищення джерело іонів вимикали, подачу аргону припиняли. В камері встановлювали залишковий тиск аргону $\sim 10^{-4}$ Па, а потім туди додавали кисень (тиск кисню $\sim (7 \div 8) \times 10^{-2}$ Па) та протягом 2 хвилин продовжували очищення підкладинки після вмикання генератора радіочастотної плазми (RPG), потужність якого становила 500 Вт. Під час очищення потік кисню підтримували на рівні 3 – 4 л/год., потім його рівень підвищували до 6 – 7 л/год. та після подавання на підкладинку потенціалу зміщення -100 В формували оксидний шар покриття. Потік аргону (2 – 3 л/год.) проходив через спеціальний блок навкруги магнетрона. Тиск в камері при формуванні покриття протягом 1 години тримали на рівні 0,4 Па.

Зображення мікроструктури покриття (ПЕМ), а також електронно-дифракційні картини покриттів Al_2O_3 представлені на рис. 4.9.

Плівкові покриття Al_2O_3 складені з пов'язаних між собою глобул розміром близько 20 нм, які, в свою чергу, утворені дрібнішими структурними елементами.

На зображенні поперечного перетину зразка з покриттям (рис. 4.10) розрізняється стовпчаста структура шару покриття.

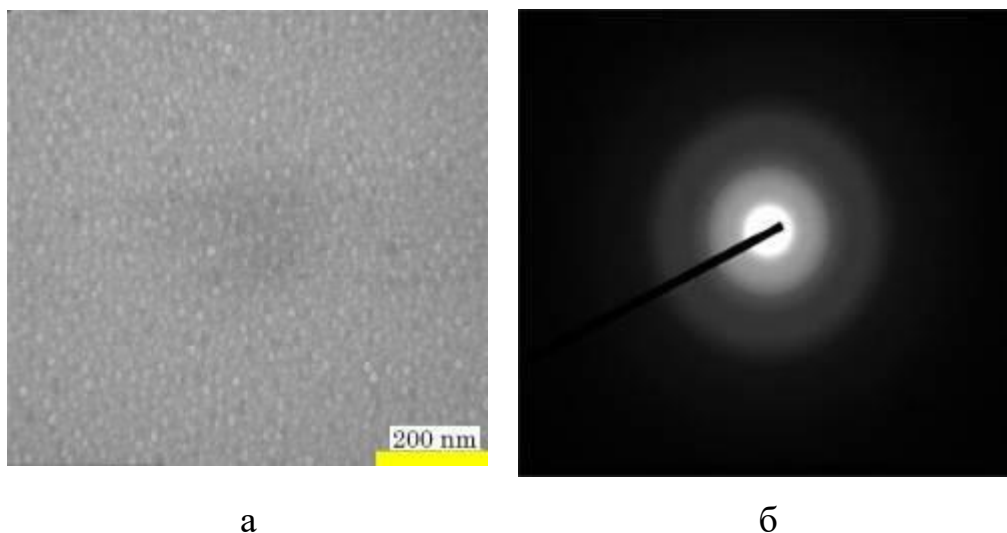


Рис. 4. 9 – Зображення мікроструктури (а) і дифракції електронів (б) покриття Al_2O_3 (ПЕМ)

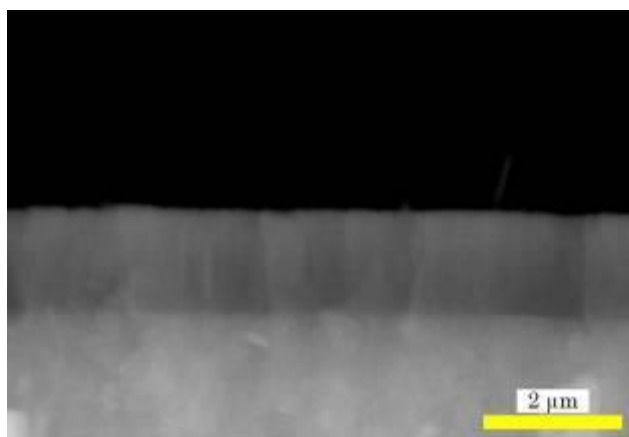


Рис. 4.10 – Структура поперечного перетину зразка з покриттям Al_2O_3 (ПЕМ)

За даними сканувальної зондової мікроскопії (СЗМ) на поверхні покриття на основі оксиду алюмінію Al_2O_3 розрізняються округлі піраміди діаметром близько 100 нм., вершини яких виступають на відстань близько 7 – 8 нм (рис. 4.11).

Елементний склад покриттів визначався за даними ЕДС-аналізу (рис. 4.12). В спектрі наявні два великих піки, що відповідають кисню і алюмінію. Співвідношення атомів кисню і алюмінію в покритті становить 40,94 до 59,06 ат.%, що є дуже близьким показником до стехіометричного співвідношення елементів в оксиді алюмінію Al_2O_3 (2/3). Зафіксоване

відхилення матеріалу від точного стехіометричного показника може бути пов'язано з системними апаратними похибками вимірювань. Така похибка становить близько $0,2 \div 0,3 \%$ для алюмінію та $3 \div 5 \%$ для кисню.

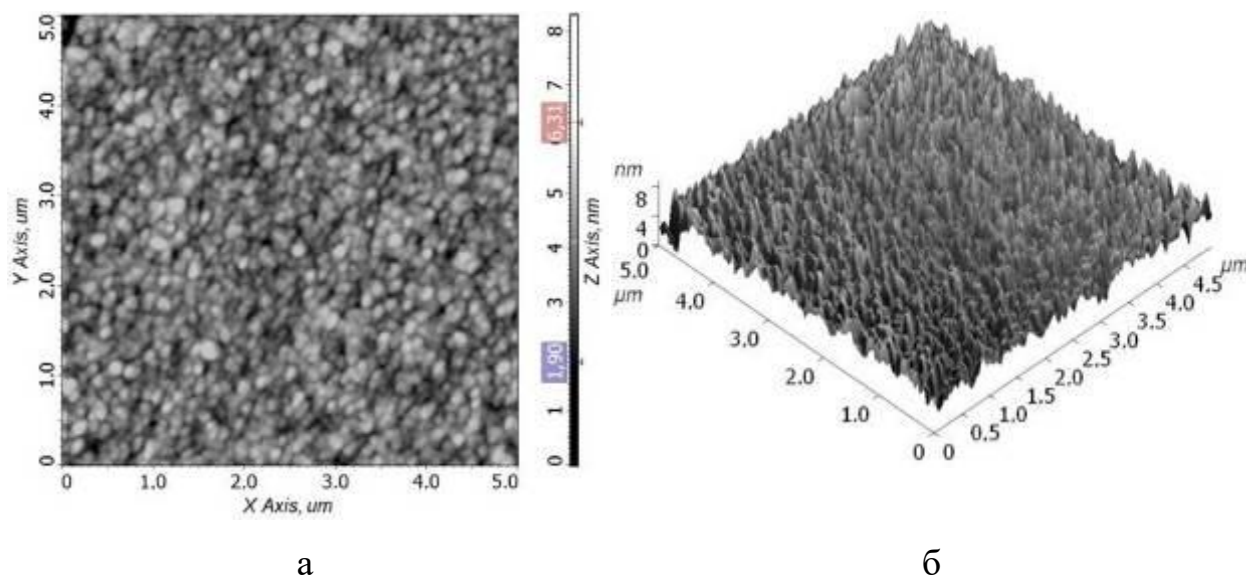


Рис. 4.11 – Морфологія (а) і загальний вигляд топографії (б) поверхні покриття Al_2O_3

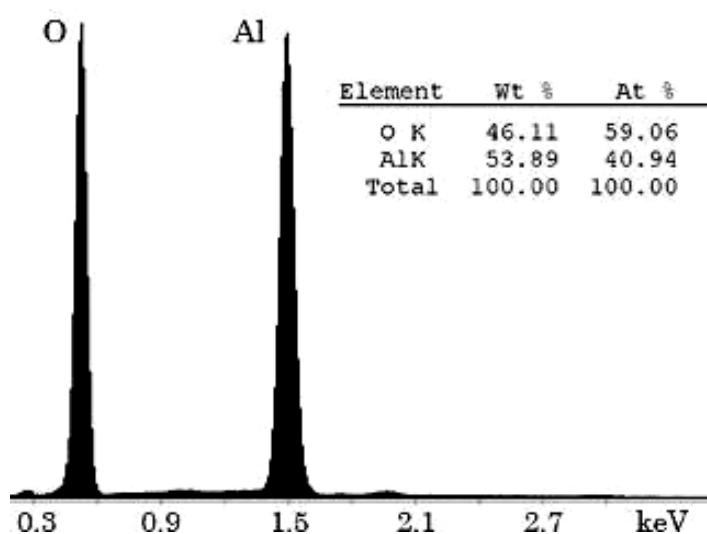


Рис. 4.12 – Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання і вміст елементів в покритті Al_2O_3 (ЕДА-РЕМ)

Наступним об'єктом дослідження було багат шарове покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Покриття формували з двох металевих мішеней при обертанні підкладки, яку зупиняли навпроти кожного магнетрону на 2 хвилини для формування прошарку певного оксиду.

Одна мішень була зроблена з алюмінію, а інша – з цирконію із залізними вставками. Призначення вставок – утворення оксиду заліза, який стабілізує до кімнатних температур кубічну структуру діоксиду цирконію. Вставки, що виготовлені у формі циліндрів діаметром 5 мм, у кількості 6 штук розташовані симетрично центру мішені (рис. 4.13). Розмір, кількість та геометричне розташування вставок підібрані так, що в зоні ерозії частка поверхні, яка вкрита залізом, становить близько $6 \div 7 \%$ поверхні, вкритої цирконієм.

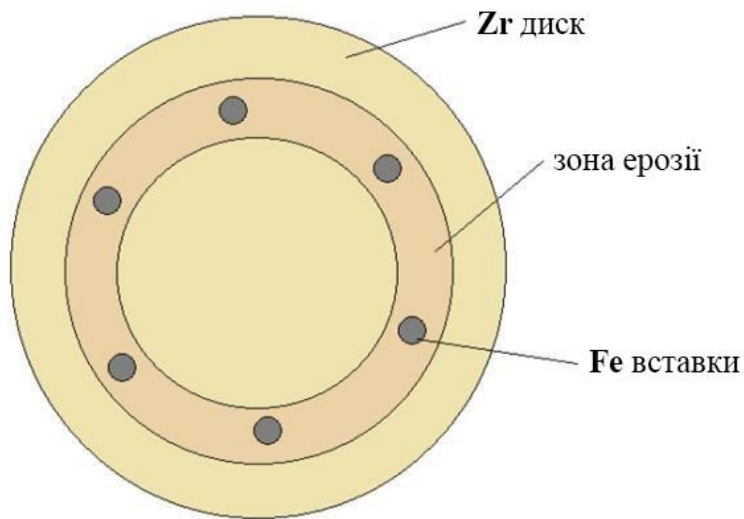


Рис. 4.13 – Схематичне зображення композитної мішені для осадження шарів, що містять ZrO_2

За 80 хвилин осадження формували покриття загальної товщиною близько 2 мкм, побудоване 40 шарами (по 20 кожного типу).

Очищення підкладки здійснювали за тією ж схемою, як і при формуванні покриття з оксиду алюмінію. Для перевірки рівня адгезії покриття до титану додатково було сформовано буферний шар титану товщиною близько 150 нм, для чого спочатку у камері встановлювали катоди-мішені з алюмінію та титану. Після формування титанового підшару титанову мішень замінювали на цирконієву з залізними вставками. Для полегшення виготовлення поперечних перерізів для мікроскопічних досліджень покриття формували на кремнієвих підкладках. Після напуску газу в камеру частину титанового підшару витравили іонним бомбардуванням з подачею аргону протягом 10 с. Після

вимикання іонного джерела до камери вводили кисень, в область магнетрона подавали аргон, і осаджували багатошарове покриття при таких параметрах процесу: тиск газу 0,5 Па; подача аргону 1,1 л/год. для кожного магнетрона; подача кисню безпосередньо до камер 3,2 л/год. Живлення мішеней магнетронів здійснювали стабілізованим струмом величиною 5 А при напрузі на алюмінієвій мішені 770 В, а на композитній цирконієво-залізній – 930 В.

Структуру покриттів аналізували за зображеннями, отриманими растровою електронною мікроскопією у топографічному (рис. 4.14 а) та фазовому (рис. 4.14 б) контрастах.

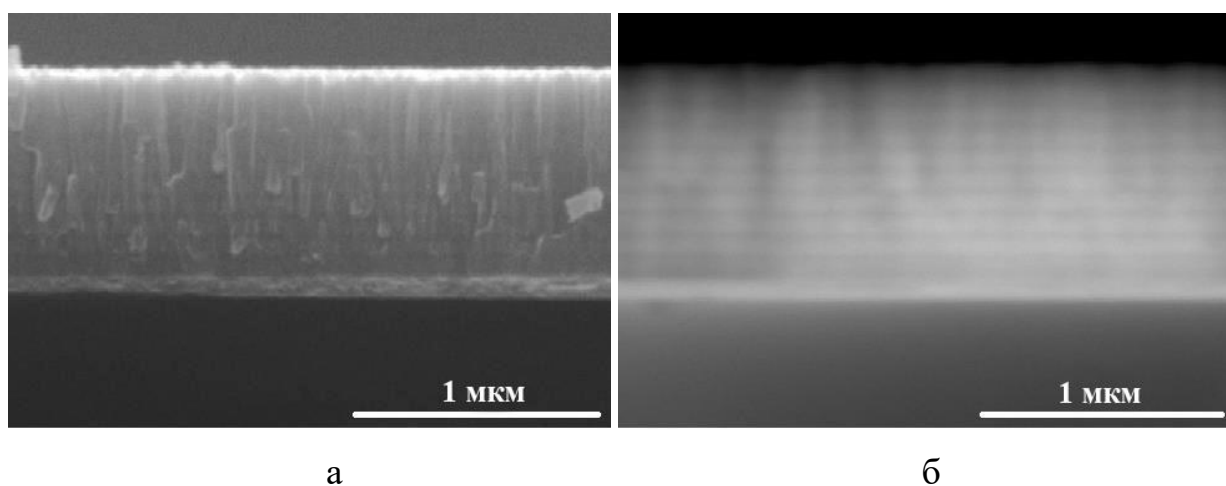


Рис. 4.14 – Зображення поперечного перерізу багатошарового покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ у топографічному (а) і фазовому (б) контрасті, РЕМ

По всьому багатошаровому покриттю чітко простежується стовпчаста структура, яка не порушується при чергуванні прошарків різних складів по всій товщині покриття (рис. 4.14). Швидше за все, така структура визначається динамікою зростання покриття та не залежить від типу підкладинки. Стовпчасті кристаліти у покриттях утворюються та зростають як на полікристалічних, так і на монокристалічних підкладинках.

Матеріал підкладинка практично не впливає на ступінь текстурування та напрямок осі текстури, які визначаються швидкістю росту покриття та конкретними технологічними параметрами процесу його осадження. Ці

фактори, у свою чергу, визначають рівень механічних напружень в покритті, а, отже, впливають і на структуру та текстуру.

Серед діелектричних властивостей вимірювали діелектричні константи (ϵ) і тангенс діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) покриттів Al_2O_3 в залежності від частоти показані (рис. 4.15).

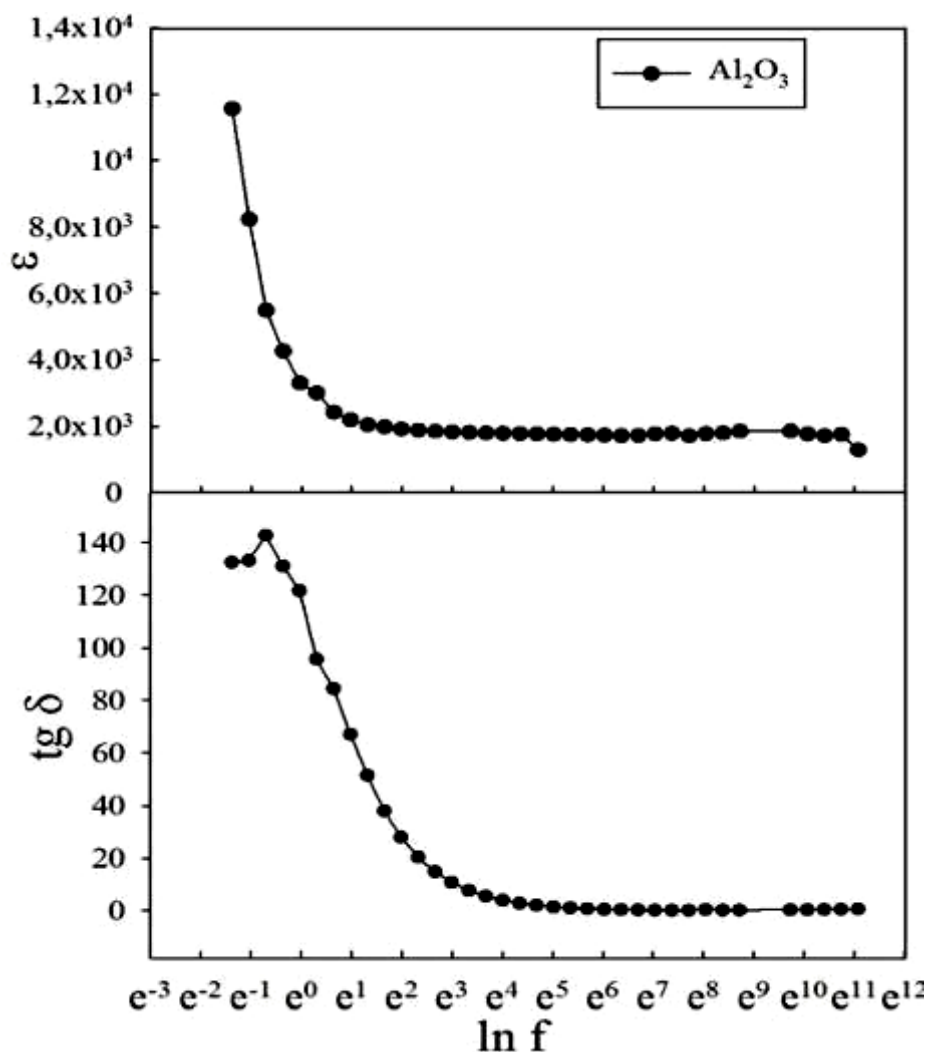


Рис. 4.15 – Частотна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ) і тангенса діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) при кімнатній температурі для покриттів на основі оксидів алюмінію

Виміряні залежності свідчать про монотонне зменшення ϵ і $\text{tg}\delta$ зі збільшенням частоти, що підтверджує відсутність фазових переходів і процесів діелектричної релаксації. Відносно високі значення ϵ на всіх частотах, а також

високе значення $\text{tg}\delta$ на низьких частотах характеризують діелектричні властивості отриманого покриття Al_2O_3 .

Узагальнюючи результати цього підрозділу, зазначимо, що сформовані керамічні оксидні покриття (і одношарове Al_2O_3 , і багатшарове $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) мають стовпчасту структуру з орієнтацією стовпців кристалітів перпендикулярно поверхні. Стовпці виходять на поверхню у вигляді глобул діаметром близько 20 нм. Імпедансна спектрометрія показала, що покриття Al_2O_3 має діелектричні властивості.

Головним результатом вивчення фізико-механічних властивостей магнетронних керамічних оксидних покриттів є висновок, що магнетронним методом можна формувати якісні багатшарові діелектричні покриття, які можуть бути використані як термобар'єрні покриття для захисту елементів турбін авіаційних двигунів.

Висновки до розділу 4

1. При магнетронному розпорошенні композиційної мішені в атмосфері аргону або його суміші з азотом для формування покриттів на основі SiC-AlN визначено:

- при формуванні покриттів у газовій суміші з азотом у порівнянні з процесом у чистому аргоні зафіксовано зростання у складі покриття азоту з 23 до 35 %, якому відповідає зменшення вмісту вуглецю 26 до 11 %; співвідношення алюмінію та кремнію при зміні складу газу в камері не змінюється;
- при осадженні покриття в газовій суміші азоту та аргону швидкість осадження покриття зменшується, для застосованої суміші це зменшення становить 2,5 рази;
- додавання до аргону азоту у вакуумній камері призводить до незначного збільшення середнього діаметра зерен з 67,7 нм до 72,5 нм.
- твердість покриттів, сформованих в аргоні, є близькою до 3320 HV, а для покриттів, сформованих у суміші $\text{Ar} + \text{N}$ – лише 1600 HV, при цьому

адгезійна міцність покриття зменшується приблизно в 1,5 рази;

2. Вивчення покриттів Al_2O_3 та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, сформованих магнетронним методом (частина з титановим підшаром) при розпорошенні однієї або низки мішеней засвідчили:

- покриття Al_2O_3 визначається високим рівнем стехіометрії: співвідношення атомів кисню та алюмінію в покритті становить 40,94 до 59,06, що дуже близько до точного стехіометричного показника $2/3$;
- покриття Al_2O_3 продемонстрували добрі діелектричні характеристики;
- багат шарове покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ має стовпчасту структуру, яка зберігається по всій товщині покриття і не порушується при переході від прошарку одного складу до прошарку іншого складу.

ВИСНОВКИ

У результаті виконаних досліджень у роботі вирішено науково-технічну задачу сучасної прикладної фізики та фізики наноматеріалів, яка полягає у створенні фізико-технологічних основ формування плазмових нанокомпозитних функціональних покриттів на основі керамічних сполук та визначенні зв'язків структурно-фазового стану покриттів з механічними та фізико-хімічними властивостями композитів «металева підкладка – покриття».

Основними науковими і практичними результатами є такі:

1. В результаті вивчення впливу технологічних умов осадження на структурно-фазові характеристики вакуумно-дугових багатошарових покриттів TiZrN/TiSiN встановлено, що покриття є нанокомпозитами, які складаються з нанокристалітів потрійної сполуки TiZrN і нанокристалітів мононітриду TiN, вбудованих в аморфну матрицю нестехіометричного нітриду кремнію SiN_x. Утворення аморфної фази підтверджено рентгенівськими даними. Зафіксовано зростання твердості та модуля пружності цих покриттів при зменшенні періоду модуляції. Найвищі показники 38,2 ГПа для твердості та 430 ГПа для модуля пружності досягнуті в покриттях з періодом модуляції (товщиною бішару) 20 нм. Потенційну високу зносостійкість такого покриття підтверджують високі значення відношень $H/E = 0,089$ та $H^3/E^2 = 0,301$.
2. Розроблено фізико-технологічну схему попередньої обробки підкладки для підвищення адгезії керамічних багатоелементних покриттів TiZrN/TiSiN та (TiAlSiY)N/CrN. Доведено позитивний вплив нітридних підшарів на механічні властивості різних типів плазмових покриттів, що містять кремній. Нанокристалітна текстурована структура з ГЦК-гратами з підшаром мононітриду демонструє поєднання надтвердого стану з твердістю 49,5 ГПа з високою зносостійкістю та високою адгезійною

міцністю ($Lc5 \approx 185 \text{ Н}$). Вакуумний відпал при 700°C принципово не змінює структурний стан, проте релаксація конденсаційних напружень стискання призводить до зменшення твердості.

3. Результати випробувань покриттів $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ з додатковим підшаром нітриду хрому на робочих поверхнях різального інструменту на основі кубічного нітриду бору при обробці загартованої сталі зафіксували підвищення стійкості інструменту у 1,5 – 1,6 рази у порівнянні з інструментом без покриття, що є підставою для рекомендації впровадження розроблених покриттів у виробництво зазначеного різального інструменту.
4. Оптимізацією технологічних чинників, а саме складу ($80\% \text{ C}_2\text{H}_2 + 20\% \text{ N}_2$) та тиску ($0,4 \text{ Па}$) реакційного газу, у карбонітридних покриттях на основі молібдену реалізовано текстурований $[100]$ нанокристалітний стан карбїду молібдену $\gamma\text{-MoC}$, завдяки чому досягнуто надтвердий стан з показником твердості $50,5 \text{ ГПа}$.
5. При магнетронному розпорошенні композиційної мішені SiC-AlN в газовій суміші Ar+N швидкість осадження покриття у порівнянні з аналогічним процесом у чистому Ar зменшується. Для випробуваної суміші $44,4\% \text{ Ar}$ та $55,6\% \text{ N}$ (мас.%) це зменшення становить 2,5 рази, при цьому в покритті зростає вміст азоту з 23 до 35 %, якому відповідає зменшення вмісту вуглецю 26 до 11 %, а співвідношення алюмінію та кремнію при зміні складу газу в камері не змінюється.
6. Для керамічних оксидних покриттів Al_2O_3 та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ зафіксовано високий ступінь стехіометрії оксиду алюмінію. Підвищення механічних властивостей багат шарового покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ забезпечує нанокристалітний стан з середнім лінійним розміром стовпчастих зерен менше 100 нм, при цьому покриття зберігає високі діелектричні властивості. Досягнутий рівень механічних характеристик та термічної стабільності покриття $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ є достатнім для застосування таких покриттів як термобар'єрів для захисту деталей авіаційної техніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Достанко А.П., Залесский В.Г., Русецкий А. М. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые. Минск: Бестпринт, 2009. 199 с.
2. Берлин Е.В., Сайдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 528 с.
3. Лисенков А.А., Ветров Н.З. Вакуумно-дуговые источники плазмы. С-П.: Энергоатомиздат, 2000. 208 с.
4. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование / Аксенов И.И. и др. К.: «Наукова думка», 2012. 726 с.
5. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Meylekhov A. A., Nemchenko U. S., Stolbovoy V. A., Evtushenko N. S., Kolesnikov D. A., Kovaleva M. G., Mazilin B. A., Malikov L. V., Protsenko Z. M., Doshchechkina I. V. Use of a mixture of gases ($C_2H_2+N_2$) to obtain high-strength molybdenum-based carbonyl nitride coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 5. Art. 05043.
6. Goncharov I. Y., Kolesnikov D. A., Novikov V. Ju., Kovaleva M. G., Lytovchenko S. V., Mazilin B. A., Horokh D. V., Beresnev V. M., Yanez D. A. D. Investigation of the effect of the composition of residual gases on the hardness, adhesion properties and the composition of SiC-AlN coatings deposited by the magnetron sputtering. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 3. Art. 03028.
7. Lytovchenko S. V., Mazilin B. A., Beresnev V.M., Stolbovoy V. M., Kovalyova M. G., Kritsyna E. V., Kolodiy I. V., Glukhov O. V., Malikov L. V. (TiZr)N/(TiSi)N multilayer nanostructured coatings obtained by vacuum arc deposition. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 5. Art. 05041.
8. Mihal O. V., Moroz O. V., Starovoytov R. I., Lytovchenko S. V., Mazilin B. A., Iliushyn L. O. Dynamics of the plasma electrolytic polishing process of

- austenitic steel AISI 304 in a solution of ammonium sulfate. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 117, Iss. 5. P. 126–131.
9. 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.
 10. 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. Iss. 4. P. 119–126.
 11. Kolesnikov D. A., Sudzhanskaya I. V., Goncharov I. Y., Lytovchenko S. V., Novikov V. Y., Kudryavtsev Y. A., Mazilin B. O., Krytsyna Y. V., Beresnev V. M., Glukhov O. V. Production, structure and properties of coatings based on Al_2O_3 obtained by magnetron method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 1. Art. 01022.
 12. 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.
 13. Beresnev V. M., Sobol O. V., Pogrebnyak A. D., Lytovchenko S. V., Ivanov O. N., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Meylekhov A. A., Barmin A. Y., Stolbovoy V. A., Novikov V. Y., Mazilin B. A., Kritsyna E. V., Serenko T. A., Malikov L. V. Single layer and multilayer vacuum-arc coatings based on the nitride TiAlSiYN: Composition, structure, properties. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, Iss. 4. P. 88–96.
 14. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Lytovchenko S. V., Stolbovoy V. A., Srebniuk P. A., Novikov V. Ju., Doshchechkina I. V.,

- Meylehov A. A., Postelnyk A. A., Nyemchenko U. S., Mazylin B. A., Kruhlova V. V. Structure and properties of vacuum arc single-layer and multiperiod two-layer nitride coatings based on Ti(Al):Si layers. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 1. Art. 01033.
15. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Klimenko S. A., Litovchenko S. V., Kovteba D. V., Meilekhov A. A., Postel'nik A. A., Nemchenko U. S., Novikov V. Y., Maziilin B. A. Formation of Superhard State of the TiZrHfNbTaYN Vacuum–Arc High-Entropy Coating. *Journal of Superhard Materials*. 2018. Vol. 40, Iss. 2. P. 102–109.
 16. 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.
 17. Starovoytov R. I., Mihal O. V., Moroz O. V., Mazilin B. A., Donets S. E., Lytvynenko V. V., Lonin Y. F., Ponomarev A. G., Uvarov V. T. Electrolyte-plasma smoothing of relief on targets modified by a high-current relativistic electron beam. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 117, No. 5. P. 126–131.
 18. Chishkala V., Lytovchenko S., Mazilin B., Gevorkyan E., Shkuropatenko V., Voyevodin V., Rucki M., Siemiątkowski Z., Matijošius J., Dudziak A., Caban J. Novel microwave-assisted method of $Y_2Ti_2O_7$ powder synthesis. *Materials*. 2020. Vol. 13, Iss. 24. P. 1–11.
 19. Мазілін Б.О. Принципи оптимізації структурно-фазового стану композитів молібден – силіцидне покриття. *Студентська наукова конференція з прикладної фізики «Актуальні проблеми сучасної фізики» до 55-річчя Фізико-технічного факультету*: Тези. Харків, ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2017. С. 43–45.
 20. Мазілін Б. О. Литовченко С. В. Формування та оптимізація радіаційно- та корозійностійких структур у гетерогенних матеріалах. *Проблеми сучасної*

- ядерної енергетики: тези доп. XIII міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців (м. Харків, 18–20 жовт. 2017 р.). Харків, 2017. С. 68–69.*
21. Мазілін Б. О. Високотемпературний синтез складних оксидів при нагріванні вихідних продуктів випромінюванням різної природи. *Актуальні проблеми сучасної фізики: тези наук. конф. студентів та аспірантів з прикладної фізики до 110-річчя з дня народження академіка В.Є. Іванова: Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2018. С. 51–53.*
 22. Мазілін Б. О. Литовченко С. В., Чишкала В. О., Ілюшин Л. О. Твердофазний синтез оксиду $Y_2Ti_2O_7$ при термообробці з використанням НВЧ-випромінювання. *Проблеми сучасної ядерної енергетики: тези доп. XIV міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців, м. Харків, 14–16 листоп. 2018 р. Харків: «Фінарт», 2018. С. 43.*
 23. Мазілін Б. О. Литовченко С. В., Чишкала В. О. Синтез складних оксидних наносполук для перспективних матеріалів ядерної енергетики. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019: збірка тез наук. конф., Київ, 13–15 травня 2019 р. Київ: ІМФ імені Г.В. Курдюмова, С-60. С. 83.*
 24. Mazilin B. O., Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Horokh D. V. Structure and Properties of AlN-SiC Coatings Obtained by Magnetron Sputtering. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019) : Abstract Book of The Int. research and practice conf., Lviv 27–30.08.2019 p. Ed. By Dr. O. Fesenko. Kiev: LLC “Computer-publishing, information center” 2019. P. 378.*
 25. Mazilin B. O., Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Gorokh D. V., Podchernyaeva I. A. Influence of Ceramic Coating Formation Conditions on the Properties of AlN-SiC and AlN-SiC-TiB₂ Systems. *VIII National Student Scientific Conference on Physics and Engineering Technologies with international participation: Book of Abstracts, Plovdiv, Bulgaria, 31 oct. – 1 nov. 2019. Univer. “Paisii Hilendarski”, 2019. P. 27.*

26. Мазілін Б. О., Литовченко С. В., Береснев В. М., Горох Д. В. Оценка возможности применения плазменных покрытий для защиты элементов энергетических устройств. *Проблеми сучасної ядерної енергетики*: тези доп. XV міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців, м. Харків, 13–15 листоп. 2019 р. Харків: «Фінарт», 2019. С. 42.
27. Аксенов И.И., Белоус В.А. Хроники «Булата». Харьков : Форт, 2013. 110 с.
28. А. с. 284883 СССР. Электродуговой испаритель / А. А. Романов, А. А. Андреев, В. Н. Козлов. Заявл. 10.01.1969 ; опубл. бюл. № 18, 1976.
29. Anders A. Cathodic Arcs – From Fractal Spots to Energetic Condensation. Springer, 2008. 540 p.
30. Андреев А. О., Павленко В. М., Сисоев Ю. О. Технологія машинобудування. Основи отримання вакуумно-дугових покриттів : підручник. Харків : Нац. аерокосм. ун-т ім. М. Є. Жуковського «Харків. авіац. ін-т», 2018. 288 с.
31. Hot-pressed Ti-Al targets for synthesizing $Ti_{1-x}Al_xN$ films by the arc ion plating method / A. Kimura, et al. *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 382. P. 101–105.
32. Morphology and properties of sputtered (Ti,Al)N layers on high speed steel substrates as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere / H.A. Jehn, et al. *J. Vac. Sci. Technol.* 1986. Vol. A4. № 6. P. 2701–2705.
33. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М. «Машиностроение», 2008. 311 с.
34. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
35. Азаренков Н.Ф., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Литовченко С.В., Иванов О.В. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы: Сумский государственный университет. 2012. 683 с.
36. Advanced PVD-TiAlN coatings on carbide and cermet cutting tools / H G. Prengel, et al. *Surface & Coatings Technology*. 1997. Vol. 94–95, P. 597–602.

37. Транспортировка плазменных потоков в криволинейной плазмооптической системе / И. И. Аксёнов, В. А. Белоус, В. Г. Падалка, В. М. Хороших. *Физика плазмы*. 1978. Т. 4. Вып. 4. С. 758–763.
38. Формирование потоков вакуумно-дуговой плазмы источниками с широкоапертурным фильтром / И. И. Аксёнов и др. *Вісник Харківського університету*. 2008. № 794. С. 3–20.
39. Аксенов Д. А., Аксенов И. И., Стрельницкий В. Е. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор. *Вопросы атомной науки и техники, сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007. Т. 90 (2). С. 190–203.
40. Rectilinear filtering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coating / I. I. Aksenov, et al. *Diamond and Related Materials*. 1999. Vol. 8. P. 468–471.
41. Kleiman A., Marques A., Boxman R. L. Performance of a magnetic island macroparticle filter in a titanium vacuum arc. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. Vol. 17, Iss. 1. Art. 015008, 7 pp.
42. Спосіб транспортування вакуумно-дугової катодної плазми із фільтруванням від макрочасток і пристрій для його здійснення : пат. 97584 Україна : МПК C23C 14/35 / Васильєв В. В., Стрельницький В. Е.; заявник ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»; № а 2010 13230; заявл. 08.11.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 4.
43. USA Patent # US 9,035,552 B2, Method and Device for Transporting Vacuum Arc Plasma / Vasyliiev V. V., Strelnytskiy V. E.; assignee: National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»; No. PCT/UA2011/000105; Date: 04.08. 2013; Date of Patent: 05.19.2015.
44. Васильєв В. В. Структура та властивості покриттів Ti-N, Ti-Al-N, Ti-Al-Y-N, осаджених з високопродуктивного джерела фільтрованої вакуумно-дугової плазми : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / НАН України, Ін-т електрофізики і радіац. технологій. Харків, 2016. 22 с.

45. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R. L. Boxman, et al. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. P. 257–262.
46. Наноструктурные покрытия. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. Де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. 648 с.
47. Nanoscale architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) nanocomposite coatings: Microstructure, composition, mechanical properties and firstprinciples calculations / Maksakova O.V., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. Vol. 831. Art. 154808.
48. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / Pogrebnjak A.D., et al. *Materials & Design*. 2018. Vol. 153. P.47–59.
49. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства / Анищик В.М. и др. *Перспективные материалы*. 2003. № 4. С. 75–78.
50. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations / Pogrebnjak A., et al. *Materials Characterization*. 2017. Vol. 134. P. 55–63.
51. Comparison of Tribological Characteristics of Nanostructured TiN, MoN, and TiN/MoN Arc-PVD Coatings / Beresnev V. M., et al. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, No. 5. P. 374–382.
52. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems / Pogrebnjak A. D., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 48. P. 222–228.
53. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000. Vol. 56. P. 159–172.
54. Malykhin S.V., Kondratenko V.V., Kopylets I.A., Surovitskiy S.V., Baturin A.A., Mikhailov I.F., Reshetnyak M.V., Borisova S.S., Bogdanov Y. Structure and phase formation features of Ti-Zr-Ni quasicrystalline films under heating. *J. of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, Iss. 3. Art. 0300.

55. Свадковский И.В. Направления развития магнетронных распылительных систем. *Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники*. 2007. № 2 (18). 112–121.
56. AlN-TiB₂-TiSi₂ coatings obtained by pulsed magnetron sputtering / V.M. Beresnev, I.N. Toryanik, O.V. Sobol, et al. *Technical Physics*. 2014. Vol. 59, No. 8. С. 1220–1223.
57. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328 с
58. Кузмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. К.: Аверс, 2008. 244 с.
59. Sproul W.D. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. *Vacuum*. 1998. Vol. 51, No. 4. P. 641–646.
60. Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering / Lin J., Moore J.J., Sproul W.D., et al. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. P. 3676–3685.
61. Никитин М.М. Магнетронное распыление: эволюция схем напыления. *Физика и химия обработки материалов*. 2011. № 2. С. 27–36.
62. Maksakova O. V., Pogrebnjak O. D., Beresnev V. M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Usp. Fiz. Met.* 2018. Vol. 19, Iss. 1. P. 25–48.
63. Valvoda V., Kuzel R., Ern R., Musil J. Structure of TiN Coatings Deposited at Relatively High Rates and Low Temperatures by Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. 1988, Vol. 156, Iss. 1. P. 53–64.
64. Yao S. H.; Su Y. L. The Tribological Potential of CrN and Cr(C,N) Deposited By Multi-Arc PVD Process. *Wear*. 1997. Vol. 212, Iss. 1. P. 85–94.
65. Preparation and Characterization of CrAlN/TiAlSiN Nano-Multilayers by Cathodic Vacuum Arc. / Chen W., et al. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 265. P 205–211.
66. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Bentham Science Publishers, 2012. 159 p.

67. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. 236 с.
68. Interrelationship between processing coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (TiAl)N and (TiNb)N coatings / J.R. Roos, et al. *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193/194. P. 547–556.
69. Dobrzanski L.A., Adamiak M. Structure and properties of the TiN and Ti(CN) coatings deposited in the PVD process on the high-speed steels. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. Vol. 133. P. 50–62.
70. Structure and properties of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R.L. Boxman, et al. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. P. 257–262.
71. Luridiana S., Miotello A. Spectrofotometric study of oxide growth on arc evaporated TiN and ZrN coatings during hot air oxidation tests. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 290–291. P. 289–29.
72. Hatschek R.L. Coatings: Revolution in HSS tools. *American Machinist*. Special Report. 1983. Vol. 752. P. 129–144.
73. Мацевитый В.М. Покрытия для режущих инструментов. Харьков: Вища школа, 1987. 127 с.
74. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. Москва: Машиностроение, 1993. 336 с.
75. Вакуумная ионно-плазменная обработка конструкционных материалов авиационной техники / А.А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М. Петров и др. *Авиационная промышленность*. 2007. № 1. С. 31–34.
76. Sue J.A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1993. Vol. 61. P. 115–120.
77. Ljungcrantz H., Hultman L., Sungren J.-E. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films. *Journal of Applied Physics*. 1995. Vol. 78, Iss. 2. P. 832–837.
78. Калиниченко А.И., Козионов С.А., Перепелкин С.С., Стрельницкий В.Е. Внутренние напряжения в покрытиях, осаждаемых при плазменно-

- иммерсионной ионной имплантации. *East Eur. J. Phys.* 2014. Vol. 1, Iss. 4. P. 57–63.
79. Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature / P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, et al. *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 281–282. P. 298–301.
 80. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti–Zr–N coatings / V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, et al. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2394–2398.
 81. Characterization of Ti–Zr–N films deposited by cathodic vacuum arc with different substrate bias / E. Niu, et al. *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 3909–3914.
 82. Synthesis of (Ti, Zr)N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering / D.-Y. Wang, C.-L. Chang, C.-H. Hsu, H.-N. Lin. *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 130. P. 64–68.
 83. Structural characterization and mechanical properties of Ti–Zr–N coatings, deposited by vacuum arc / V.V. Uglov, et al. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 180–181. P. 519–525.
 84. Veprék S. Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 268. P. 64–71.
 85. Musil J. Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends. *Handbook of plasma surface engineering research and its practical applications*. India: Research Singpost, 2008. P. 1–34.
 86. Veprék S. The origin of superhardness in TiN/Si₃N₄ nanocomposites: the role of the interfacial monolayer. *High Pressure Research*, 2006. Vol. 26, Iss. 2. P. 119–125.
 87. Сребнюк П. А. Структура та фізико-механічні властивості комбінованих іонно-плазмових кремнійвміщуючих функціональних покриттів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / НАН України, Ін-т електрофізики і радіац. технологій. Харків, 2018. 20 с.

88. Effect of Bias Voltage and Nitrogen Pressure on the Structure and Properties of Vacuum-Arc (Mo+Ti6%Si)N coatings / V.M. Beresnev, O.V. Sobol', S.V. Litovchenko, et al. *Technical Physics*. 2017. Vol. 62, Iss. 5. P. 795–798.
89. Исследование процессов формирования TiSiN покрытий путём распыления мишеней из Ti и Si ионами, генерируемыми источником газовой плазмы / В.А.Белоус, В.М. Лунёв, Г.И. Носов и др. *Физическая инженерия поверхности*, 2013. Т. 11. № 4. С. 412–419.
90. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high Si content. *Surf. and Coat. Technol*, 2006. Vol. 200. P. 4091–4096.
91. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIP&D technique from filtered vacuum-arc plasma / V. Belous, V. Vasyliiev, A. Luchaninov, et al. *Surface and Coatings Technol.*, 2013. Vol. 223. P. 68–74.
92. Влияние добавок третьего элемента на структуру и механические свойства наноструктурных твердых пленок на основе переходных металлов. Часть I - нитриды / А. Кавалейро, Б. Триндаде, М.Т. Виейра. *Наноструктурные покрытия*. Сборник под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. С. 318–375.
93. Li S.Z., Shi Y., Peng H. Ti–Si–N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1992. Vol. 12. P. 287–297.
94. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н. и др. Структура и твердость Ti-N- и Ti-Si-N-покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. *Вопросы атомной науки и техники*. 2009. №2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (93). С. 173–180.
95. Pohrebniak O.D., Bondar O.V., Sobol O.V., Beresnev V.M. Changing of defect's structure and properties of superhard nanostructured Ti-Si-N coatings, fabricated using CPVD, before and after annealing. *Soft Nanoscience Letters*. 2013. № 3. P. 46-51

96. Wan Q., Liu N., Yang B. et al. Influence of Si Content on Properties of $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{N}$ Coatings. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, 2019. Vol. 34. P. 774–780.
97. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings. S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, et al. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2003. Vol. A21. P. 532–544.
98. Veprek S. The search for superhard materials. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1999. Vol. A17. P. 2401–2420.
99. Диаграмма титан – кремний / В.Н. Свечников, Ю.А. Кочержинский, Л.М. Юпко и др. *Докл. Акад. АН СССР*, 1970. Т. 193 (2). С. 393–396.
100. Murray J.L. Si-Ti (Silicon-Titanium). Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski. 1990. Vol. 3. P. 3367–3371.
101. Patscheider J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection. *MRS Bull.* 2003. Vol. 28, Iss. 3. P. 180–183.
102. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites / A. Niederhofer, T. Bolom, P. Nesladek, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2001. Vol. 146–147. P. 183–188.
103. Diserens M., Patscheider J., Lévy F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon. *Surface and Coatings Technology*, 1998. Vol. 108–109. P. 241–246.
104. Comparative investigation of Ti–Si–N films magnetron sputtered using Ti_5Si_3 +Ti and Ti_5Si_3 +TiN targets / D.V. Shtansky, I.V. Lyasotsky, N.B. D'yakonova, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2004. Vol. 182. P. 204–214.
105. Superhard Ti–Si–N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques / Kwang Ho Kim, Sung-Ryong Choi, Soon-Young Yoon. *Surface and Coatings Technology*, 2002. Vol. 161. P. 243–248.
106. Wilson S. Alpas A.T. Tribo-layer formation during sliding wear of TiN coatings. *Wear*, 2000. Vol. 245. P. 223–229.
107. Kang M.C., Kim J. S., Kim K. H. Cutting performance using high reliable device

- of Ti–Si–N-coated cutting tool for high-speed interrupted machining. *Surface and Coatings Technology*. 2005, Vol. 200. P. 1939–1944.
108. Houska J., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions. *Surf. Coat. Technol.*, 2009. Vol. 203. P. 3348–3355.
 109. Pilloud P., Pierson J.F., Marques A.P., Cavaleiro A. Structural changes in Zr–Si–N films vs. their silicon content. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 180–181. P. 352–356.
 110. Наноструктурные сверхтвёрдые nc-TiN/a-Si₃N₄ покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения / В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов и др. *ВАНТ, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 2006. Т. 89(4). С. 185–190.
 111. A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings. *Phys. Usp.*, 2009. Vol. 52, Iss. 1. P. 29–54.
 112. Jehn H.A. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. *Surf Coat Technol.*, 2000. Vol. 131. P. 433–440.
 113. Khadem M., Penkov O.V., Yang H.K., Kim D.E., et al. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: a review. *Friction*, 2017. Vol. 5. P. 248–262.
 114. Maksakova O.V., Pogrebnyak O.D., Beresnev V.M. Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr. *Prog. Phys. Met.*, 2018. Vol. 19. P. 25–48.
 115. Sadki E.S., Barber Z.H., Lloyd S.J., et al. Effects of interlayer coupling on the irreversibility lines of NbN/AlN superconducting multilayers. *Phys. Rev. Lett.*, 2000. Vol. 85. P. 4168–4171.
 116. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Abadias G., et al. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: experiment and molecular dynamics simulations. *Ceram Int.*, 2016. Vol. 42. P. 11743–11756.
 117. Pogrebnyak A., Smyrnova K., Bondar O. Nanocomposite multilayer binary nitride coatings based on transition and refractory metals: structure and

- properties. *Coatings*, 2019. Vol. 9, Iss. 3. P. 155.
118. Smallman R.E., Ngan A.H.W. Surfaces Grain Boundaries and Interfaces. *Modern Physical Metallurgy*. Amsterdam : Elsevier, 2014. P. 415–442.
 119. Makhlof A.S.H. Handbook of smart coatings for materials protection. Amsterdam : Elsevier Inc, 2014. 628 p.
 120. Hansen N. Hall-petch relation and boundary strengthening. *Scr. Mater.*, 2004. Vol. 51. P. 801–806.
 121. Wan H., Shen Y., Jin X., et al. Effects of coherency stress and vacancy sources/sinks on interdiffusion across coherent multilayer interfaces – Part II: interface sharpening and intermixing rate. *Acta Mater.*, 2012. Vol. 60. P. 2539–2553.
 122. Pogrebnjak A.D., Ivashchenko V.I., Skrynskyy P.L., et al. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multilayered TiN/SiC films: temperature effects on the nanocomposite structure. *Compos. Part B: Eng.*, 2018. Vol. 142. P. 85–94.
 123. Kravchenko Y.O., Coy L.E., Peplin'ska B., et al. Nanomultilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr): influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties. *J. Alloys Compd.*, 2018. Vol. 767. P. 483–495.
 124. Stueber M., Holleck H., Leiste H., et al. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. *J. Alloys Compd.*, 2009. Vol. 483. P. 321–333.
 125. Boing D., de Oliveira A.J., Schroeter R.B. Limiting conditions for application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al₂O₃/TiN) coated cemented carbide grades in the turning of hardened steels. *Wear*, 2018. Vol. 416. P. 54–61.
 126. Wang T., Zhang G., Jiang B. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiMoN/Si₃N₄ nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2015. Vol. 326. P. 162–167.
 127. Chang Y.Y., Chang H., Jhao L.J., Chuang C.C. Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc

- evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, 2018. Vol. 350. P. 1071–1079.
128. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Smyrnova K.V., et al. The influence of nitrogen pressure on the fabrication of the two-phase superhard nanocomposite (TiZrNbAlYCr)N coatings. *Mater. Lett.*, 2018. Vol. 211. P. 316–318.
 129. Ward L., Pilkington A., Dowey S. Studies on the effect of arc current mode and substrate rotation configuration on the structure and corrosion behavior of PVD TiN coatings. *Coatings*, 2017. Vol. 7, Iss. 4. P. 50.
 130. Pogrebnjak A.D., Kong C.H., Webster R.F., et al. Antibacterial effect of au implantation in ductile nanocomposite multilayer (TiAlSiY)N/CrN coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019. Vol. 11. P. 48540–48550.
 131. Pylypenko M.M. High pure zirconium. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 113, Iss. 1. P. 3–8.
 132. Nestler K., Böttger-Hiller F., Adamitzki W., et al. Plasma Electrolytic Polishing – an Overview of Applied Technologies and Current Challenges to Extend the Polishable Material Range. *Procedia CIRP*. 2016. № 42. P. 503–507.
 133. Kalenchukova O. V., Nagula P. K., Tretinnikov D. L. About changes in the chemical composition of the electrolyte in the process of electrolytic-plasma treatment of materials. *Materials, Methods & Technologies*. 2015. Iss. 9. P. 404–413.
 134. Rashid M. H. Power electronics handbook. Elsevier. Academic Press, 2006. 1192 p.
 135. Yerokhin A. L., Xueyuan N., Adrian L., et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. № 122. P. 73–93.
 136. Nikolic D., Muresan R. C., Feng W. Scaled correlation analysis: a better way to compute a cross-correlogram. *European Journal of Neuroscience*. 2012. P. 1–21.
 137. Rodgers J. L., Nicewander W. A. Thirteen Ways to Look at the Correlation Coefficient. *The American Statistician*. 1988. Vol. 42, Iss. 1. P. 59–66.
 138. Игнатович С. Р., Закиев И. М., Борисов Д. И., Закиев В. И. Методика исследования физико-механических свойств поверхностных слоев материалов при усталости с использованием многофункционального

- прибора «микрон-гамма». *Авиационно-космическая техника и технология*. 2004. Вып. 8 (16). С. 163–166.
139. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харків : ННЦ ХФТИ, 2010. 317 с.
140. Столбовой В. А. Влияние толщины периода многослойного покрытия MoN/CrN на физико-механические характеристики. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2016. Т. 1. Вып. 3. С. 320–328.
141. Beams&Plasmas [Электронный ресурс]. [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : https://vaclab.ru/pvf_machines/nika-2012/ (дата звернення 02.08.2021) – Назва з екрана.
142. Литовченко С. В., Чишкала В. А., Бурковская В. В., Шабанова Г. Н. Влияние условий консолидирования на теплофизические свойства силицидов тугоплавких металлов. *Вісник Національного технічного ун-ту «ХПИ»* : зб. наук. праць. 2013. № 64 (1037). С. 84–92.
143. Gevorkyan E., Mechnik V., Bondarenko N., Vovk R., Lytovchenko S., Chishkala V., Melnik O. Peculiarities of obtaining diamond-(Fe-Cu-Ni-Sn) composite materials by hot pressing. *Functional Materials*. 2017. Vol. 24, Iss. 1. P. 31–45.
144. Vovk R. V., Prokopiv N. M., Chishkala V. A., Kislitsa M. V. Investigation of structure and properties of composite material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ obtained by electroconsolidation process. *Func. Materials*. 2018. Vol. 25, Iss. 1. P. 43–47.
145. Папынов Е. К., Шичалин О. О., Майоров В. Ю. и др. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик. *Вестник ДВО РАН*. 2016. Вып. 6 (190). С. 15–30.
146. Пристрій для гарячого пресування порошків шляхом прямого пропускання електричного струму: пат. 72841 Україна: МПК6 B22F3/00; № u201203031; заявл. 15.03.2012 ; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 16. 5 с.
147. Thermal Technology [Электронный ресурс]. [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : <https://www.thermaltechnology.com/products/dcs-sps-fast/>

(дата звернення 02.08.2021) – Назва з екрану.

148. Yefimov A.V., Pylypenko M.M., Potanina T.V., Yesypenko T.A., Harkusha T.A., Stadnik Y.S. Processing of experimental data of the process of refining nuclear material Zr1%Nb by electron-beam melting by means of interval analysis methods. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Iss. 5. P. 118–123.
149. Столбовой В. А. Методы пайки изделий в вакууме с помощью вакуумно-дугового разряда. *Журнал физики и инженерии поверхности*. 2016. Т. 1. Вип. 2. С. 152–157.
150. Беляков В. И. Диффузионная сварка изделий с принудительным деформированием в вакуумных печах. *Изв. вузов. Машиностроение*. 1993. № 3–5. С. 92–96.
151. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы приготовления образцов. М.: Металлургия, 1988. 320 с.
152. Литовченко С. В., Кириченко В. Г., Доценко Е. А., Кочетова С. Ю. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. Методические материалы к выполнению лабораторных работ по металлографии. Учебное пособие : [Электронный ресурс] : - электрон. дан. (1 файл) Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2012. Режим доступа: http://dspace.univer.kharkov.ua/bitstream/123456789/6010/Metallography_samples.pdf (дата обращения: 15.08.2019).
153. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 276 с.
154. Литовченко С. В. Малыхина Т. В., Шпагина Л. О., Шпагина В. О. Автоматизация анализа металлографических структур. *Вісник Харківського національного університету*. 2011. № 960. Серія «Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління». Вип. 16. С. 215–223.
155. Уманский Л. С., Скаков Ю. С., Иванов А. С., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.:

Металлургия, 1982. 632 с.

156. Гладких Л. И., Малыхин С. В., Пугачев А. Т., Решетняк М. В. Структурный анализ в физическом материаловедении : учеб. пособие. Харьков : Підручник НТУ «ХП», 2014. 383 с.
157. Лунёв В. М., Немашкало О. В.. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения. *Физическая инженерия поверхности*. 2010. Т. 8. Вип. 1. С. 64–71.
158. Oliver W. C. Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Research*. 1992. Vol. 7, Iss. 6. P. 1564–1583.
159. Каверин М. В., Krause-Rehberg R., Береснев В. М. и др. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела. *Физическая инженерия поверхности*. 2013. Т. 11, Вип. 2. С. 160–184.
160. Фирстов С. А., Роголь Т. Г. Теоретическая (предельная) твердость. *Доповіді НАН України*. 2007. Вип. 4. С. 110–114.
161. Хрущев М. Н. Склерометрия. М.: Наука, 1968. 205 с.
162. Гадалов В. Н., Бредихина О. А., Камышников Ю. П. и др. Использование метода склерометрии для оценки металлов и сплавов с электрофизическими покрытиями. *Новые материалы и технологии в машиностроении* : сб. науч. трудов. Вып. 6. Брянск: БГИТА, 2006. С. 10–15.
163. INNOVATEST®FALCON 500 SERIES [Электронный ресурс] . [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : <https://finfocus.fi/media/tuoteliitteet/31/FALCON%20500%20series.pdf> (дата звернення 05.08.2021) – Назва з екрану
164. Affri DM 8 / DM 2 [Электронный ресурс] . [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : <https://www.affri.com/index.php/hardness-testers/vickers-hardness-testing-machines/micro-vickers-knoop-hardness-testing-machine-dm-series> (дата звернення 05.08.2021) – Назва з екрану

165. Wilson® Instruments 402 MVD Microhardness Tester: 10 gf – 2 kgf [Електронний ресурс] . [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : https://www.bergeng.com/mm5/downloads/hardness/402MVD_Wilson.pdf (дата звернення 05.08.2021) – Назва з екрану.
166. Shimadzu Corporation. Material Testing [Електронний ресурс] . [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : <https://www.shimadzu.com/an/products/materials-testing/hardness-testing/index.html> (дата звернення 05.08.2021) – Назва з екрану.
167. ДСТУ ISO 6507-1:2007. Металеві матеріали. Визначення твердості за Віккерсом. Частина 1. Метод випробування. (ISO 6507-1:2005, IDT). [Чинний від 2007-05-07]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2010. 20 с.
168. CSM Instruments BALL/PIN-ON-DISK TRIBOMETER [Електронний ресурс]. [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : https://www.hellopro.fr/documentation/doc_societe/217239_c02a6223096114b0a4e62023a7e32e57.pdf (дата звернення 05.08.2021) – Назва з екрану.
169. Левашов Е. А. Обеспечение единства измерений физико-механических и трибологических свойств наноструктурированных поверхностей. *Нанометр*. URL: http://www.nanometer.ru/2009/02/11/nanometrologia_58090.html (дата звернення 05.08.2021)
170. Shirley D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5, Iss. 12. P. 4709–4714.
171. Martinez G., Shutthanandan V., Thevuthasan S., Chessa J.F., Ramana C. V.. Effect of thickness on the structure, composition and properties of titanium nitride nano-coatings. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 5757–5764.
172. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476. P. 1–29.
173. Lugscheider E., Knotek O., Barimani C., Leyendecker T., Lemmer O., Wenke R. PVD hard coated reamers in lubricant-free cutting. *Surf. Coatings Technol.* 1999.

Vol. 112. P.146-151.

174. Chang C.L., Chen W.C., Tsai P.C., Ho W.Y., Wang D.Y. Characteristics and performance of TiSiN/TiAlN multilayers coating synthesized by cathodic arc plasma evaporation. *Surf. Coatings Technol.* 2007. Vol. 202. P. 987–992.
175. Maksakova O. V., Pogrebnjak A. D., Yerbolatova G., Beresnev V. M., Kupchishin A. I., Baymoldanova L. S. Triple sandwich design of multilayered (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) hard coating with nanoscale architecture: Microstructure and composition. *Mater. Res. Express.* 2019. Vol. 6, No.10. P. 106438–106450.
176. Khadem M., Penkov O. V., Yang H. K., Kim D. E. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review. *Friction.* 2017. Vol. 5. P. 248–262.
177. Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russ. Chem. Rev.* 2014. Vol. 83. P.1027–1063.
178. Maksakova O.V., Simões S., Pogrebnjak A.D., et al. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 776. P. 679–690.
179. Sadki E.S., Barber Z.H., Lloyd S.J., et al. Effects of interlayer coupling on the irreversibility lines of NbN/AlN superconducting multilayers. *Phys. Rev. Lett.*, 2000. Vol. 85. P. 4168–4171.
180. Pogrebnjak A.D., Ivashchenko V.I., Skrynskyy P.L., et al. Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multilayered TiN/SiC films: temperature effects on the nanocomposite structure. *Composites. Part B: Engineering.* 2018. Vol. 142. P. 85–94.
181. Żukowski T., Kołtunowicz J., Partyka Yu., Fedotova A., Larkin A.V. Electrical properties of nanostructures $(\text{CoFeZr})_x + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ with use of alternating current. *Vacuum.* 2009. Vol. 83. P. S275–S279.
182. Koltunowicz T. N., Zhukowski P., Fedotov A. K., et al. Influence of matrix type on negative capacitance effect in nanogranular composite films FeCoZr-insulator. *Elektronika ir Elektrotechnika.* 2013. Vol. 19, No 4. P. 37–40.
183. Xu Y., Li L., Cai X., Chu P.K. Hard nanocomposite TiSi-N films prepared by

- DC reactive magnetron sputtering using Ti-Si mosaic target. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 6824–6827.
184. Engberg D. L. J. Atom Probe Tomography of TiSiN Thin Films. Linköping: Linköping University Electronic Press, 2015. 41 p.
 185. Kravchenko Y.O., Coy L.E., Peplińska B., et al. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr and Zr): Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. Vol. 767. P. 483–495.
 186. Pshyk A.V., Kravchenko Ya.O., Coy L.E., et al. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures. *Surface and Coatings Technology*, 2018. Vol. 350. P. 376–390.
 187. International Centre For Diffraction Data [Електронний ресурс] . [Веб-сайт]. Електронні дані. – Режим доступу : <https://www.icdd.com/pdfsearch/> (дата звернення 18.05.2020) – Назва з екрана.
 188. Gates-Rector S., Blanton T. The Powder Diffraction File: A quality materials characterization database. *Powder Diffraction*, 2019. Vol. 34, Iss. 4. P. 352–360.
 189. Hoerling A., Sjöln J., Willmann H., et al. Thermal stability, microstructure and mechanical properties of $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin films. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, Iss. 18. P. 6421–6431
 190. Dong H. Tribological properties of titanium-based alloys – Surface Engineering of Light Alloys. *Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2010. P. 58–80.
 191. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. N-Y : Wiley, 1995. 523 p.
 192. Выбор и применение материалов : учебное пособие. В 5 т. Т. 2. Выбор и применение конструкционных сталей / Н.А. Свидунович и др. ; под ред. Н.А. Свидуновича. Минск : Беларуская навука, 2019. – 625 с.
 193. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000. Vol. 246. P. 1–11.

194. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties / N.V. Novikov, M.A. Voronkin, S.N. Dub, et al. *Diamond and Related Materials*. 1997. Vol. 6, Iss. 5–7. P. 574–578.
195. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования. Методы анализа и испытаний материалов. *Материаловедение*. 2007. № 11. С. 26–31.
196. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий. *Успехи физических наук*. 2009. Т. 179, № 1. С. 3–64.
197. Veprek S. The search for novel superhard material. *J. Vac. Sci. Tech.* 1999. Vol. 17, No. 5. P. 2401–2420.
198. Musil J. Tribological and mechanical properties of Nanocrystalline n-TiC/a-C nanocomposites thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2010. Vol. 28, Iss. 2. P. 244–249.
199. Musil J., Jirout M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201, Iss. 9–11. P. 5148–5152.
200. Bhowmick S., Kale A.N., Jayaram V., Biswas S.K. Contact damage in TiN coatings on steel. *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 436, Iss. 2. P. 250–258.
201. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. 2000. Vol. 246, Iss. 1–2. P. 1–11.
202. Structure and Mechanical Properties of TiAlSiY Vacuum-Arc Coatings Deposited in Nitrogen Atmosphere / V.M. Beresnev, O.V. Sobol, A.D. Pogrebnjak, S.V. Litovchenko, et al. *Inorganic Materials: Appl. Research*, 2018. Vol. 9, Iss. 3. P. 410–417.
203. Грудницкий В.В. Структура и физико-механические свойства вакуумно-дуговых нанокompозитных покрытий Ti-Hf-N и Ti-Hf-Si-N : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / ХНУ имени В.Н. Каразина. Харьков, 2012. 170 с.
204. Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А. и др. Адгезионная

- прочность и сверхтвёрдость, фазовый и элементный состав наноструктурных покрытий, сформированных на основе Ti-Hf-Si-N. *Физика твёрдого тела*. 2012. -.54, № 4. С. 1764–1771.
205. Pogrebnjak A. D., Ivasishin O. M., Beresnev V. M. Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation. *Usp. Fiz. Met.* 2016. Vol. 17, Iss. 1. P. 1–28
206. Мамонова М.М., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. Москва : Физматлит, 2011. 400 с.
207. Correlating structural and mechanical properties of AlN/TiN superlattice films / N. Koutná, P. Řehák, Zh. Chen, et al. *Scripta Materialia*, 2019. Vol. 165, P. 159–163.
208. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings / A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, et al. *Technical Physics Letters*. 2014. Vol. 40, Iss. 3. P. 215–218.
209. 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.
210. Veprek S. New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites. *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 317. P. 449–454.
211. Features of the structural state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)-Si-N coatings obtained by ion-plasma deposition technique / A.D. Pogrebnnyak, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, et al. *Technical Physics Letters*. 2009. Vol. 35, Iss. 10. P. 925–928.
212. Deposition and characterization of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD coating system. J. Wu, N. He, H. Li, et al. *Surface and Interface Analysis*. 2015. Vol. 47, Iss. 2. P. 184–191.
213. Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti,Si,Al)N nanocomposite films grown by d.c. reactive magnetron sputtering /

- S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, et. al. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 177–178. P. 459–468.
214. Cavitation and abrasion resistance of Ti-Al-Y-N coatings prepared by the PIII&D technique from filtered vacuum-arc plasma / V. Belous, V. Vasyliiev, A. Luchaninov, et. al. *Surface and Coatings Technol.* 2013. Vol. 223. P. 68–74.
215. Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoi V.A., Fil'chikov V.E. Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition. *Technical Physics Letters*. 2012. Vol. 38, Iss. 2. P. 168–171.
216. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, Iss. 6. Art. 3007.
217. Sekler J., Steinmann P.A., Hintermann H.E. The scratch test: Different critical load determination techniques. *Surface and Coatings Technology*. 1988. Vol. 36, Iss. 1–2. P. 519–529.
218. Pogrebnjak A. D., Bagdasaryan A. A., Yakushchenko I. V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*. 2014. Vol. 83, Iss. 11. P. 1027.
219. Effects of nitriding on the microstructure and properties of VAlTiCrMo high-entropy alloy coatings by sputtering technique / R. Chen, Z. Cai, J. Pu, et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 827. Art. 153836.
220. Radhika R., Arivuoli D. Studies on mechanical properties of titanium aluminium nitride coatings. *Indian J. Phys.* 2013. Vol. 87. P. 1199–1206.
221. The Influence of Ar/N₂ Plasma Gases on Microstructure of Ceramic Coatings Produced by PS-PVD Method / Peđrak P., Góral M., Dychtoń K., et al. *Materials Science Forum*, 2016. Vol. 844. P. 187–192.
222. Strnad G., Biro D., Vida-Simitl I. Contributions to processing of self-lubricated, nanocomposite wear resistant coatings by reactive UM magnetron co-sputtering. *Advanced Materials Research*, 2007. Vol. 23. P. 197–200.
223. Effects of carbon content on the microstructure and mechanical property of cathodic arc evaporation deposited CrCN thin films / C.-Y. Tong, J.-W. Lee,

- C.-C. Kuo, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2013. Vol. 231. P. 482–486.
224. Chang C.-L., Hsieh T.-J. Effect of C_2H_2 gas flow rate on synthesis and characteristics of Ti–Si–C–N coating by cathodic arc plasma evaporation. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209, Iss. 15–16. P. 5521–5526.
225. Olteanu C., Munteanu A., Munteanu D., et al. The influence of the deposition conditions on the mechanical properties of Ti(C,O,N) thin films obtained by sputtering process. *Metalurgia International*. 2009. Vol. 14. P. 129–132.
226. Yang Y.-S., Cho T.-P., Ye H.-W. The effect of deposition parameters on the mechanical properties of Cr–C–N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2014. Vol. 259. P. 141–145.
227. Tillmann W., Momeni S. Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. Vol. 90. P. 45–53.
228. Phase transitions of doped carbon in CrCN coatings with modified mechanical and tribological properties via filtered cathodic vacuum arc deposition / J.J. Guan, H.Q. Wang, L.Z. Qin, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017. Vol. 397. P. 86–91.
229. Low Friction-Coefficient TiBCN Nanocomposite Coatings Prepared by Cathode Arc Plasma Deposition / B. Lin, L. Wang, Q. Wan, et al. *Plasma Science and Technology*, 2015. Vol. 17, Iss. 3. P. 221.
230. Investigation of (Ti:N)-DLC coatings prepared by ion source assisted cathodic arc ion-plating with varying Ti target currents / Y. Cai, R.Y. Wang, H.D. Liu, et al. *Diamond and Related Materials*, 2016. Vol. 69. P. 183–190.
231. Antibacterial activity and cell compatibility of TiZrN, TiZrCN, and TiZr-amorphous carbon coatings / H.-L. Huang, Y.-Y. Chang, J.-X. Liu, et al. *Thin Solid Films*, 2015. Vol. 596. P. 111–117.
232. Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings / T. Polcar, T. Vitu, L. Cvrcek, et al. *Tribology*

- International*, 2010. Vol. 43, Iss. 7. P. 1228–1233.
233. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
 234. Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник / Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Воєводін В. М. та ін. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2014. – 323 с.
 235. Данилин Б. С. Сырчин В. К. Магнетронные распыленные системы. М. : Радио и связь, 1982. 287 с.
 236. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М. Современное состояние и основные тенденции развития высокотемпературных теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД. *Авиационная промышленность*. 2008. № 4. С. 33–37.
 237. Clarke D.R., Phillpot S.R. Thermal barrier coating materials. *Materialstoday*. 2005. Vol. 8, Iss. 6. P. 22–29.
 238. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier system. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2004. Vol. 8, Iss. 1. P. 77–91.
 239. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S5. С. 38–44.
 240. Liu H., Ye P. D. MoS₂ Dual-Gate MOSFET With Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ as Top-Gate Dielectric. *IEEE Electron Device Letters*. 2016. Vol. 33, Iss. 4. P. 546–548.
 241. Improvement of electrical properties of ferroelectric gate oxide structure by using Al₂O₃ thin films as buffer insulator / Choi H. S., Lim G.-S., Lee J.-H., et al. *Thin Solid Films*, 2003. Vol. 444, Iss. 1–2. P. 276–281.
 242. Bordihn S., Mertens V., Müller J.W., Kessels W.M.M. Deposition temperature dependence of material and Si surface passivation properties of O₃-based atomic layer deposited Al₂O₃-based films and stacks. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2014. Vol. 32. P. 01A128-1/7.
 243. Si surface passivation by Al₂O₃ thin films deposited using a low thermal budget atomic layer deposition process / G. Seguini, E. Cianci, C. Wiemer, et al. *Appl.*

- Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. Art. 131603.
244. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., Bryk V.V., Vasilenko R.L., Ovcharenko V.D., Tolmachova G.N., V'ygov P.N. High-temperature air oxidation of E110 and Zr-1Nb alloys claddings with coatings. *Problems Of Atomic Science and Technology*. 2014. №1 (89). P. 126-132.
 245. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air / A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.N. Voyevodin, et al. *Journal of Nuclear Materials*. 2015. Vol. 465. P. 400–406.
 246. Hubbard K.J., Schlom D.G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, 1996. Vol. 11. P. 2757–2776.
 247. Robertson J. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 28, Iss. 3. P. 265–291.
 248. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and application. *Vacuum*. 2000. Vol. 56. P. 159–172.
 249. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным напылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus

1. Beresnev B. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Meylekhov A. A., Nemchenko U. S., Stolbovoy V. A., Evtushenko N. S., Kolesnikov D. A., Kovaleva M. G., **Mazilin B. A.**, Malikov L. V., Protsenko Z. M., Doshchekina I. V. Use of a mixture of gases ($C_2H_2+N_2$) to obtain high-strength molybdenum-based carbonyl nitride coatings. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 5. Art. 05043.
[https://www.doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05043](https://www.doi.org/10.21272/jnep.9(5).05043)
(Особистий внесок здобувача: участь у підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).
2. Goncharov I. Y., Kolesnikov D. A., Novikov V. Ju., Kovaleva M. G., Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Horokh D. V., Beresnev V. M., Yanez D. A. D. Investigation of the effect of the composition of residual gases on the hardness, adhesion properties and the composition of SiC-AlN coatings deposited by the magnetron sputtering. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 3. Art. 03028.
[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(3\).03028](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03028)
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).
3. Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Beresnev V. M., Stolbovoy V. M., Kovalyova M. G., Kritsyna E. V., Kolodiy I. V., Glukhov O. V., Malikov L. V. (TiZr)N/(TiSi)N multilayer nanostructured coatings obtained by vacuum arc deposition. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, Iss. 5. Art. 05041.

[https://doi.org/10.21272/jnep.10\(5\).05041](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05041)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

4. Mihal O. V., Moroz O. V., Starovoytov R. I., Lytovchenko S. V., **Mazilin B. A.**, Iliushyn L. O. Dynamics of the plasma electrolytic polishing process of austenitic steel AISI 304 in a solution of ammonium sulfate. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018. Vol. 117, Iss. 5. P. 126–131.

URL:<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85056248243&origin=resultslist>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

5. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

6. 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 формулюванні задач дослідження,

підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

7. Kolesnikov D. A., Sudzhanskaya I. V., Goncharov I. Y., Lytovchenko S. V., Novikov V. Y., Kudryavtsev Y. A., **Mazilin B. O.**, Krytsyna Y. V., Beresnev V. M., Glukhov O. V. Production, structure and properties of coatings based on Al_2O_3 obtained by magnetron method. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, Iss. 1. Art. 01022.
[https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01022](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01022)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

8. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

9. Beresnev V. M., Sobol O. V., Pogrebnyak A. D., Lytovchenko S. V., Ivanov O. N., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Meylekhov A. A., Barmin A. Y., Stolbovoy V. A., Novikov V. Y., **Mazilin B. A.**, Kritsyna E. V., Serenko T. A., Malikov L. V. Single layer and multilayer vacuum-arc coatings based on the nitride TiAlSiYN : Composition, structure, properties. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. Vol. 110, Iss. 4. P. 88–96.
https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2017_4/article_2017_4_88.pdf

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

10. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnjak A. D., Lytovchenko S. V., Stolbovoy V. A., Srebniuk P. A., Novikov V. Ju., Doshchekina I. V., Meylehov A. A., Postelnyk A. A., Nyemchenko U. S., **Mazylin B. A.**, Kruhlova V. V. Structure and properties of vacuum arc single-layer and multiperiod two-layer nitride coatings based on Ti(Al):Si layers. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Iss. 1. Art. 01033.
[https://doi.org/10.21272/jnep.9\(1\).01033](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01033)

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).

Публікації у періодичних наукових виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази SCOPUS, країн, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку

11. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Klimenko S. A., Litovchenko S. V., Kovteba D. V., Meilekhov A. A., Postel'nik A. A., Nemchenko U. S., Novikov V. Y., **Maziilin B. A.** Formation of Superhard State of the TiZrHfNbTaYN Vacuum–Arc High-Entropy Coating. *Journal of Superhard Materials*. 2018. Vol. 40, Iss. 2. P. 102–109.
<https://doi.org/10.3103/S1063457618020041>
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів).
12. Maksakova O. V., Zhanyssov S., Plotnikov S. V., Konarski P., Budzynski P., Pogrebnjak 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.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05606-2>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

13. **Мазілін Б.О.** Принципи оптимізації структурно-фазового стану композитів молібден – силіцидне покриття. *Студентська наукова конференція з прикладної фізики «Актуальні проблеми сучасної фізики» до 55-річчя фізико-технічного факультету*, 24 листоп. 2017 р. : тези доп. Харків, 2017. С. 43–45.
14. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В. Формування та оптимізація радіаційно- та корозійностійких структур у гетерогенних матеріалах. *XIII Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 18–20 жовт. 2017 р. : тези доп. Харків, 2017. С. 68–69.
(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).
15. **Мазілін Б. О.** Високотемпературний синтез складних оксидів при нагріванні вихідних продуктів випромінюванням різної природи. *«Актуальні проблеми сучасної фізики»: Наук. конф. студентів та аспірантів з прикладної фізики до 110-річчя з дня народження академіка В. Є. Іванова*, 23 листоп. 2018 р. : тези доп. Харків, 2018. С. 51–53.
16. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Чишкала В. О., Ілюшин Л. О. Твердофазний синтез оксиду $Y_2Ti_2O_7$ при термообробці з використанням НВЧ-випромінювання. *XIV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих вчених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики»*, 14–16 листоп. 2018 р. : тези доп. Харків, 2018. С. 43.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).

17. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Чишкала В. О. Синтез складних оксидних наносполук для перспективних матеріалів ядерної енергетики. *Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2019*, 13–15 трав. 2019 р. : тези доп. Київ, 2019. С. 83.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

18. **Mazilin B. O.**, Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Horokh D. V. Structure and Properties of AlN-SiC Coatings Obtained by Magnetron Sputtering. *Int. research and practice conf. “Nanotechnology and nanomaterials” NANO-2019*, 27–30 aug. 2019. : abstr. Kiev, 2019. P. 378.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

19. **Mazilin B. O.**, Lytovchenko S. V., Beresnev V. M., Gorokh D. V., Podchernyaeva I. A. Influence of Ceramic Coating Formation Conditions on the Properties of AlN-SiC and AlN-SiC-TiB₂ Systems. *VIII National Student Scientific Conference on Physics and Engineering Technologies with international participation*, 31 oct. – 1 nov. 2019. : abstr. Plovdiv, Bulgaria. 2019. P. 27.

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, постерна доповідь).

20. **Мазілін Б. О.** Литовченко С. В., Береснев В. М., Горох Д. В. 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 формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, усна доповідь).

Публікації, які додатково відображають зміст дисертації

21. Starovoytov R. I., Mihal O. V., Moroz O. V., **Mazilin B. A.**, Donets S. E., Lytvynenko V. V., Lonin Y. F., Ponomarev A. G., Uvarov V. T. Electrolysite-plasma smoothing of relief on targets modified by a high-current relativistic electron beam. Problems of Atomic Science and Technology. 2018. Vol. 118, No. 6. P. 234–240.

https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2018_6/article_2018_6_237.pdf

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

22. Chishkala V., Lytovchenko S., **Mazilin B.**, Gevorkyan E., Shkuropatenko V., Voyevodin V., Rucki M., Siemiątkowski Z., Matijošius J., Dudziak A., Caban J. Novel microwave-assisted method of $Y_2Ti_2O_7$ powder synthesis. *Materials*. 2020. Vol. 13, Iss. 24. P. 1–11.

<https://doi.org/10.3390/ma13245621>

(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні задач дослідження, підготовці зразків, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації результатів, написанні статті).

ДОДАТОК Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
д.ф.-м.н., проф.



Віктор Катрич

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заступник директора з наукової роботи
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України,
чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф.



Сергій Клименко

АКТ

випробування різального інструменту з покриттям

Даним актом підтверджується, що у відділі № 18 «Технологічного управління якістю обробки інструментами з НТМ» проведено випробування різального інструменту, оснащеного змінними непереточувальними пластинами RNMN 070300 з полікристалічного надтвердого матеріалу (ПНТМ) на основі кубічного нітриду бору (КНБ) торгової марки «борсиніт» з функціональним захисним багатоелементним нітридним покриттям (TiAlSiY)N з додатковим підшаром нітриду хрому.

Покриття сформовані вакуумно-дуговим осадженням. Склад, конструкція, технологія формування покриття розроблені на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

В процесі випробувань проведено точіння загартованої сталі ШХ15 (60–62 HRC). Режими різання: $t = 0,15$ мм; $S = 0,08$ мм/об; $v = 75–85$ м/хв. Застосовувався різальний інструмент з механічним кріпленням різальних пластин із ПНТМ.

Результати випробувань показують, що застосоване покриття підвищує стійкість інструменту з ПНТМ на основі КНБ при обробці загартованої сталі у порівнянні зі стандартним різальним інструментом без покриттів в 1,5–1,6 разів.

Позитивні результати випробувань є підставою для рекомендації впровадження розробленого покриття при виробництві різального інструменту із полікристалічних надтвердих матеріалів на основі кубічного нітриду бору та його використання в технологіях механічної обробки виробів зі сталей високої твердості.

ХНУ імені В. Н. Каразіна

Сергій Литовченко

Богдан Мазілін

ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України

Андрій Манохін

Марина Копейкіна