

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

**Шовкопляс Оксана Анатоліївна**

**УДК 539.234-022.532:539.261:538.951(043.5)**

**ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ ТА ТЕРМОРАДІАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ  
НА СТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ  
СИСТЕМ Ti-W-C І Ti-W-B**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

**Соболь Олег Валентинович**

доктор фізико-математичних наук, професор

**СУМИ - 2016**

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1 МІКРОСТРУКТУРНЕ КОНСТРУЮВАННЯ ПОКРИТТІВ КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФАЗ ПРОНИКНЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....</b>	<b>14</b>
1.1 Закономірності формування структури й властивостей покриттів фаз проникнення на основі перехідних металів.....	14
1.2 Структурна інженерія покриттів багатоелементних фаз проникнення.....	27
1.3 Діаграми стану систем Ti-W-C і Ti-W-B .....	29
1.3.1 Карбіди, що утворюють систему Ti-W-C .....	29
1.3.2 Бориди, що утворюють систему Ti-W-B .....	31
1.4 Моделювання енергетичної стійкості структурних станів квазібінарних систем на основі диборидів .....	34
Висновки до розділу 1 .....	36
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	<b>38</b>
2.1 Матеріали й обладнання для одержання покриттів.....	39
2.2 Високотемпературний вакуумний відпал зразків.....	41
2.3 Радіаційно-імітаційні випробування .....	42
2.4 Методи й методики дослідження елементного складу, структури та властивостей покриттів.....	44
2.4.1 Дослідження елементного складу методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії, резерфордівського зворотного розсіювання та растрової мікроскопії з мікроаналізом .....	44
2.4.2 Рентгенодифрактометричне та електронномікроскопічне дослідження структурного стану.....	48
2.4.3 Визначення фізико-механічних характеристик: твердості, модуля пружності, адгезійної міцності, коефіцієнта тертя.....	54

	3
2.5 Математична обробка даних структурного аналізу .....	57
2.5.1 Задача аналізу експериментального спектра .....	58
2.5.2 Математична модель апаратного спектра .....	59
2.5.3 Використання програмних пакетів «SpecDec» і «New-profile» для обробки рентгенодифракційних даних .....	61
Висновки до розділу 2 .....	64

## **РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНА ІНЖЕНЕРІЯ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Ti-W-C 65**

3.1 Вплив складу мішені й термічного фактора на елементний та фазовий склад і структуру покриттів системи Ti-W-C.....	66
3.1.1 Залежність елементного складу покриттів від складу розпилювальної мішені та температури підкладки під час осадження.....	66
3.1.2 Структурний стан і фазовий склад покриттів, одержаних за різних температур підкладки під час осадження та атомного співвідношення Ti й W	71
3.1.3 Вплив складу розпилювальної мішені та температурного фактора під час осадження покриття на його субструктурні характеристики .....	80
3.2 Вплив постконденсаційного відпалу на фазовий склад, структуру і субструктурні характеристики покриттів системи Ti-W-C .....	84
3.3 Вплив умов осадження на напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-C .....	88
3.4 Вплив опромінення протонами на фазовий склад, структуру та напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-C.....	92
Висновки до розділу 3 .....	96

## **РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНА ІНЖЕНЕРІЯ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Ti-W-V 99**

4.1 Вплив термічного фактора на морфологію та структуру покриттів системи Ti-W-V .....	100
4.2 Вплив постконденсаційного відпалу на морфологію, фазовий склад, структуру і субструктурні характеристики покриттів системи Ti-W-V.....	111
4.3 Використання схеми зйомки з ортогональними дифракційними векторами для вивчення анізотропних структурних станів.....	117

4.4 Вплив складу на напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B .....	123
--	-----

4.5 Вплив опромінення протонами на структуру, субструктурні характеристики й напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B	127
---	-----

Висновки до розділу 4 .....	128
-----------------------------	-----

## **РОЗДІЛ 5 ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-W-C І Ti-W-B ТА ЇХ ЗВ'ЯЗОК ЗІ СТРУКТУРНИМ СТАНОМ..... 130**

5.1 Фізико-механічні характеристики покриттів системи Ti-W-C .....	130
--	-----

5.1.1 Твердість і модуль пружності.....	130
---	-----

5.1.2 Адгезійна міцність і коефіцієнт тертя.....	134
--	-----

5.2 Фізико-механічні характеристики покриттів системи Ti-W-B .....	140
--	-----

5.2.1 Твердість і модуль пружності покриттів, одержаних іонним розпиленням за низької (520–670 К) температури підкладки під час осадження.....	140
--	-----

5.2.2 Твердість і модуль пружності покриттів, одержаних іонним розпиленням за високої (970–1 170 К) температури підкладки під час осадження.....	143
--	-----

5.2.3 Адгезійна міцність і коефіцієнт тертя покриттів залежно від складу розпилювальної мішені та температури підкладки під час осадження.....	145
--	-----

5.3 Механізми підвищення міцності покриттів на основі систем Ti-W-C і Ti-W-B, осаджених на металеву підкладку .....	152
---	-----

Висновки до розділу 5 .....	158
-----------------------------	-----

<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>160</b>
----------------------	------------

<b>ПРИМІТКИ .....</b>	<b>163</b>
-----------------------	------------

<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>164</b>
--	------------



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- $T_S$  – температура підкладки під час осадження матеріалу покриття;  
 $T_M$  – температура плавлення матеріалу;  
 $K_H$  – гомологічна температура;  
 $T_R$  – кімнатна температура;  
 $T_{HP}$  – температура гарячого пресування;  
 $T_{ann}$  – температура відпалу;  
 $P_{Ar}$  – тиск аргону у вакуумній камері;  
 $P_{rem}$  – тиск залишкової атмосфери;  
 $j_{Me}$  – густина потоку осаджуваних частинок;  
 ВР ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія високої роздільної здатності;  
 РЗР – резерфордівське зворотне розсіювання;  
 РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз;  
 $E_{EDX}$  – енергія емісії її рентгенівського спектра;  
 $C_{Ti}$ ,  $C_W$  – вміст (ат.%) елементів Ti і W в покритті відповідно;  
 $\omega_H$  – ширина на половині висоти;  
 $E_{int}$  – елемент проникнення;  
 $U_S$  – потенціал зміщення, що подається на підкладку під час осадження;  
 $i_S$  – густина іонного струму під час осадження на підкладку;  
 $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметри кристалічної ґратки;  
 $L$  – розмір кристалітів;  
 ГЦК – гранецентрована кубічна (ґратка);  
 ГЩП – гексагональна з щільним пакуванням (ґратка);  
 $F$  – прикладене навантаження;  
 $l$  – довжина подряпини;  
 $\mu$  – коефіцієнт тертя;  
 АЕ – акустична емісія;  
 $Ae$  – амплітуда акустичної емісії;

$h$  – товщина покриття;

$h_D$  – глибина проникнення індентора;

$E$  – модуль пружності (модуль Юнга);

$\nu$  – коефіцієнт Пуассона;

$\varepsilon$  – деформація;

$\sigma^-$  – напруження стиснення;

$\sigma^+$  – напруження розтягнення;

СМ – склад (розпилювальної) мішені;

КТР – (лінійний) коефіцієнт термічного розширення;

$L_C$  – мінімальні (критичні) навантаження:

$L_{C1}$  – початок проникнення індентора в покриття,

$L_{C2}$  – поява першої тріщини,

$L_{C3}$  – поява скупчень тріщин,

$L_{C4}$  – відшаровування деяких ділянок покриття,

$L_{C5}$  – сколення покриття або його пластичне стирання до підкладки;

МНК – метод найменших квадратів.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Впровадження багатьох сучасних прогресивних технологій вимагає створення нових та удосконалення відомих матеріалів, які б мали високі експлуатаційні характеристики в умовах постійно зростаючих вимог виробництва. Завдання створення матеріалів із заданими властивостями може бути успішно вирішене методами осадження багатоелементних покриттів із використанням іонно-плазмових технологій. Значною перевагою модифікування поверхні завдяки нанесенню покриттів іонно-плазмовими методами є можливість їх структурної інженерії на стадії формування, що є основною передумовою досягнення унікальних характеристик: високої твердості, низького коефіцієнта тертя, тугоплавкості, заданої пористості тощо.

Одержання високих фізико-механічних характеристик матеріалів покриттів, що формуються в сильно нерівноважних умовах, може забезпечити упорядкування в системі базових елементів нанометрових розмірів [1–4]. Таким чином, одним із перспективних напрямів підвищення твердості, міцності й тріщиностійкості може бути створення нових матеріалів на основі елементного упорядкування в квазібінарних системах диборидів і карбідів перехідних металів [5, 6]. Визначальну роль у підвищенні твердості, міцності й тріщиностійкості при цьому відіграють об'ємний вміст та структура меж між зернами однотипних або різних фаз [7, 8].

У зв'язку з цим зацікавленість викликають системи Ti-W-C і Ti-W-B з обмеженою розчинністю складових компонент у твердому стані. Останнє відкриває перспективи зміцнення таких матеріалів шляхом розпаду пересиченого твердого розчину, стабілізованого у нерівноважному стані в результаті високої швидкості термалізування осаджуваних частинок з іонно-плазмових потоків [9].

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрах моделювання складних систем Сумського державного університету й матеріалознавства Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» та пов'язана з

виконанням таких науково-дослідних робіт: № 0112U000402 «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокомпозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (2012–2014 рр.), № 0113U001079 «Багатокомпонентні композиційні матеріали та покриття на основі наносполук тугоплавких металів» (2013–2015 рр.), № 0113U000424 «Дослідження еволюції структурно-фазового стану багатокомпонентних композиційних матеріалів та покриттів при зовнішньому впливі» (2013–2015 рр.), № 0115U000508 «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (2015–2017 рр.) і госпдоговору № 20462 «Розвиток структурного підходу до оптимізації технологічного процесу одержання покриттів» (2014 р.). Здобувач брала участь у проведенні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень.

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягала у проведенні комплексних досліджень впливу умов одержання, термічного фактору в процесі осадження та постконденсаційної обробки, а також опромінення протонами на елементний і фазовий склад, структуру, субструктуру та напружено-деформований стан і фізико-механічні характеристики покриттів квазібінарних систем монокарбідів і диборидів перехідних металів титану й вольфраму.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– вивчити вплив термічного фактора на формування фазово-структурного стану покриттів, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні мішеней квазібінарних систем різного складу та установити закономірності впливу фізико-технологічних умов осадження на морфологію та напружено-деформований стан покриттів квазібінарних систем;

– апробувати методику комплексних структурних досліджень у двох ортогональних напрямках для вивчення процесу розвитку анізотропності кристалітів при збільшенні товщини досліджуваних покриттів;

– установити межу температурної стабільності одержаних покриттів та можливі фазово-структурні перебудови при постконденсаційному вакуумному відпалі та вивчити вплив опромінення протонами на фазовий склад, структуру та напружено-деформований стан покриттів;

– провести дослідження впливу структури та напружено-деформованого стану на механічні властивості, характеристики яких визначаються методами індентування і скретч-тестування.

**Об’єкт дослідження** – процеси формування фазово-структурних та напружено-деформованих станів під час іонно-плазмового осадження покриттів та постконденсаційні перетворення під впливом відпалу й опромінення протонами.

**Предмет дослідження** – елементний та фазовий склад, структура, субструктура, напружено-деформований стан та фізико-механічні властивості покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B.

**Методи дослідження** – магнетронне розпилення, рентгенівська дифрактометрія, електронна мікроскопія: просвічувальна та растрова з дисперсійною рентгенівською спектроскопією за довжиною хвилі, рентгенофлуоресцентна спектроскопія, резерфордівське зворотне розсіювання, комп’ютерне моделювання рентгенодифракційних профілів для дослідження структури і субструктурних характеристик, високотемпературний вакуумний відпал, опромінення протонами високих енергій, нано- і мікроіндентування, скретч-тестування.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Проведені в роботі комплексні дослідження процесів утворення структури, фазового складу, субструктурних характеристик, напружено-деформованого стану та їх впливу на фізико-механічні властивості залежно від параметрів осадження, постконденсаційних відпалу та опромінення протонами покриттів дозволили одержати такі нові результати.

1. Уперше на основі даних структурного аналізу при використанні рентгенівських схем із двома взаємно ортогональними дифракційними

векторами обґрунтована модель росту покриття системи Ti-W-B із переважним збільшенням розміру кристалітів уздовж осі росту в міру збільшення товщини покриття, що перебуває під дією напружень стиснення.

2. Уперше встановлено, що формування пересичених твердих розчинів систем Ti-W-C і Ti-W-B та виділення на їх основі нижчих за елементом проникнення фаз зумовлюють диспергування кристалітів й збільшення мікрODEформації. Формування нижчих фаз стимулюється збільшенням відносного вмісту атомів W із низькою теплою утворення карбідів і боридів.

3. Уперше доведено, що в покриттях фаз проникнення на основі перехідних металів Ti й W, одержаних за гомологічної температури  $K_H = 0,2-0,25$ , збільшення співвідношення концентрацій атомів титану і вольфраму ( $C_{Ti}/C_W$ ) від 0 до 0,95 приводить до зміни напружень від розтягнення до стиснення та появи переважних орієнтацій росту кристалітів з осями [111] і [001] в монокарбідах та диборидах відповідно.

4. Установлено, що найбільш нестійкими до високотемпературного постконденсаційного відпалу є нижчі за елементом проникнення фази. В однофазних покриттях фазовий стан, структура та субструктурні характеристики залишаються практично незмінними до температури відпалу  $T_{ann} = 1300$  K, а також при високодозному опроміненні ( $6,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) протонами з енергією 200 кеВ. При цьому в тріаді фазовий склад – структура (субструктура) – напружено-деформований стан істотних змін зазнає лише напружено-деформований стан, зменшуючи за абсолютною величиною конденсаційні напруження стиснення.

5. Уперше встановлено, що найбільших значень твердість набуває у покриттях, одержаних за високої температури підкладки під час осадження ( $T_s > 670$  K), коли процеси розшарування в металічній підґратці приводять до стану передвиділення з нижчою за елементом проникнення фазою ( $\alpha$ -W<sub>2</sub>C – для карбідів і  $\beta$ -WB – для боридів), у той час як за низької  $T_s$  (670 K і менше), коли в покриттях відбувається формування твердорозчинового стану, твердість не перевищує 40 ГПа.

6. Запропонована модель самоузгодженого підвищення міцності в системі «металева підкладка – покриття квазібінарної системи на основі фаз проникнення на стадії упорядкування металічної складової» під дією точкового навантаження.

**Практичне значення одержаних результатів.** Наукова і практична цінність результатів, одержаних упродовж виконання дисертаційної роботи, полягає у розширенні уявлень про закономірності формування елементного та фазового складу, структури, субструктури, напружено-деформованого стану покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B, осаджених іонно-плазмовими методами, що є основою для їх структурної інженерії та досягнення при цьому необхідних фізико-механічних характеристик.

Одержані в роботі результати структурних досліджень та створені на їх основі моделі розвитку анізотропності кристалітів при збільшенні товщини конденсату й зміцнення при упорядкуванні твердого розчину у системах Ti-W-C і Ti-W-B можуть застосовуватися для прогнозування властивостей покриттів залежно від умов їх функціонування. Максимальна твердість досліджуваних покриттів становить 39,2 ГПа у системі Ti-W-C і 68,3 ГПа – у системі Ti-W-B, що визначає гарні перспективи використання цих покриттів як захисних зносостійких на металевих конструкційних елементах.

Прикладний характер результатів дисертації також полягає в їх використанні у навчальному процесі СумДУ та НТУ «ХП» при викладанні дисциплін «Наноматеріали» та «Нові функціональні матеріали».

**Особистий внесок здобувача.** Представлені в роботі результати одержані як особисто автором, так і у співробітництві зі співавторами. Постановку завдань досліджень, планування експериментальних і теоретичних досліджень, розроблення методик експерименту, узагальнення та інтерпретацію результатів дисертаційного дослідження проведено спільно з науковим керівником проф. О. В. Сободем.

Особисто автором проведені пошук та аналіз літературних джерел, одержані дослідні зразки, побудована математична модель апаратного спектра та проведені обчислювальні експерименти.

Дослідження процесів утворення структури, фазового складу, субструктурних характеристик, напружено-деформованого стану покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні, проведені разом із науковим керівником проф. О. В. Сободем; результати механічних випробувань досліджуваних покриттів одержані разом із проф. О. В. Сободем, проф. В. М. Бересневим, старш. наук. співроб. М. Г. Ковальновою, М. Ю. Арсеєнко, П. А. Сребнюком.

Особисто автором підготовлені статті [12, 15], тези доповідей [20, 22, 26, 27, 30], окремі розділи статей [10, 11, 13, 14, 16–19] та пункти тез доповідей [21, 23–25, 28, 29, 31]. Матеріали усіх робіт обговорювалися разом зі співавторами. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових конференціях.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: науково-технічних конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2013, ФЕЕ-2014, ФЕЕ-2015) (Суми, 2013, 2014, 2015 рр.); IV Міжнародній науковій конференції «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Київ, 2013 р.); 4-й Міжнародній Самсонівській конференції «Материаловедение тугоплавких соединений» (Київ, 2014 р.); 3-й та 4-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Applications & Properties» (NAP-2013, NAP-2014) (Алушта, 2013 р.; Львів, 2014); IV Міжнародній науковій конференції «Наноструктурные материалы-2014» (НАНО-2014) (Мінськ, 2014 р.); 1-й, 2-й та 3-й Міжнародних науково-практичних конференціях «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2013, NANO-2014, NANO-2015) (Буковель, 2013; Львів, 2014, 2015 рр.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи відображені у 22 публікаціях: 6 статтях у періодичних фахових наукових виданнях України [10–15], зокрема 3 – у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus; 1 статті у зарубіжному виданні, яке індексується БД Scopus [16]; 3 статтях у матеріалах конференцій [17–19]; 12 тезах доповідей на наукових



конференціях [20–31] (9 тез наведено у списку опублікованих праць в авторефераті).

**Структура і зміст роботи.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 139 найменувань на 16 сторінках. Роботу викладено на 179 сторінках, із них 109 сторінок основного тексту, 95 рисунків і 15 таблиць, зокрема 58 рисунків і 10 таблиць на окремих аркушах.

# РОЗДІЛ 1

## МІКРОСТРУКТУРНЕ КОНСТРУЮВАННЯ ПОКРИТТІВ КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФАЗ ПРОНИКНЕННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

У зв'язку з високою температурою плавлення більшості карбідів, нітридів і боридів перехідних металів для їх одержання використовують здебільшого розпилювальні методи. Велика зацікавленість до вивчення й використання покриттів із боридів і карбідів перехідних металів у теперішній час пов'язана з тим, що нові розробки розпилювальних систем дозволили зробити процес одержання таких покриттів технологічним (швидкість осадження може досягати 10–15 нм/с), а ці покриття формувати в наноструктурному стані. За технологію нанечення покриттів зазвичай використовують магнетронне розпилення, оскільки в цьому разі можна застосовувати катоди не лише з металів і сплавів, але й з фаз проникнення, проводити осадження в достатньо високому вакуумі й знижувати температуру підкладки до 370–470 К і нижче. Ці фактори значно розширюють можливості одержання покриттів в аморфному, кластерному і нанокристалічному станах.

### **1.1 Закономірності формування структури й властивостей покриттів фаз проникнення на основі перехідних металів**

Основним критерієм первинної оцінки функціональних властивостей покриття може виступати теплота утворення ( $\Delta H_{298}^0$ ) фаз проникнення [32]. На рис. 1.1 наведені дані теплоти утворення (на 1 моль речовини; базові значення ґрунтуються на даних праць [33–35]) для найбільш перспективних боридних і карбідних фаз проникнення на основі елементів IVA, VA і VIA груп періодичної системи хімічних елементів; для порівняння використовувалися також наявні дані для карбїду скандію (III група) і карбїду залїза (VIII група).

Бачимо, що періодичність властива як карбїдам, так і дїборїдам із найбільш високими значеннями для фаз проникнення на основі металїчних

елементів IVA групи і порівняно низькими, але також негативними (що лежить в основі стійкості), для фаз проникнення на основі металічних елементів VIA групи. Необхідно зазначити, що серед металічних елементів IVA-групи титан є найменш схильним до окисоутворення, а тому бориди і карбіди на його основі найбільш стабільні за високих температур. Це саме стосується вольфраму серед металічних елементів VIA-групи.

У праці [36] проведено моделювання порівняльної стабільності карбідів 3d-перехідних металів. Підсумкові дані моделювання наведені на рис. 1.2.

Зіставлення даних рис. 1.1 і рис. 1.2 показує подібний хід залежностей між величиною теплоти утворення фаз проникнення для 3d-перехідних металів і їх стабільністю, що визначається енергією зв'язку (рис. 1.2). Бачимо також, що теплота утворення диборидів значно перевищує в макрокристалічному стані теплоту утворення карбідів, що дозволяє прогнозувати більш високу їх стійкість за високих температур.

У зв'язку з цим необхідно розглянути основні закономірності структури і властивостей при одержанні диборидів в умовах нерівноважних процесів під час їх формування з іонно-плазмових потоків.

Як відомо, основними параметрами, що впливають на рухливість атомів на поверхні підкладки і отже, визначають механізм росту і структуру покриття в процесі іонно-плазмового осадження є [37]:

а) нагрів підкладки, тобто гомологічна температура  $K_H = T_S/T_M$  (де  $T_S$  – температура підкладки під час осадження покриття,  $T_M$  – температура плавлення матеріалу покриття);

б) енергія іонного бомбардування зростаючого покриття, яка більшою мірою визначається потенціалом зміщення  $U_S$ , що подається на підкладку в процесі осадження і густиною іонного струму  $i_S$ .

Так, у працях [6, 38–42] розглянутий комбінований вплив іонного бомбардування, а саме, негативного  $U_S$ ,  $i_S$  та  $T_S$  на структуру й властивості покриттів системи Ti-B.

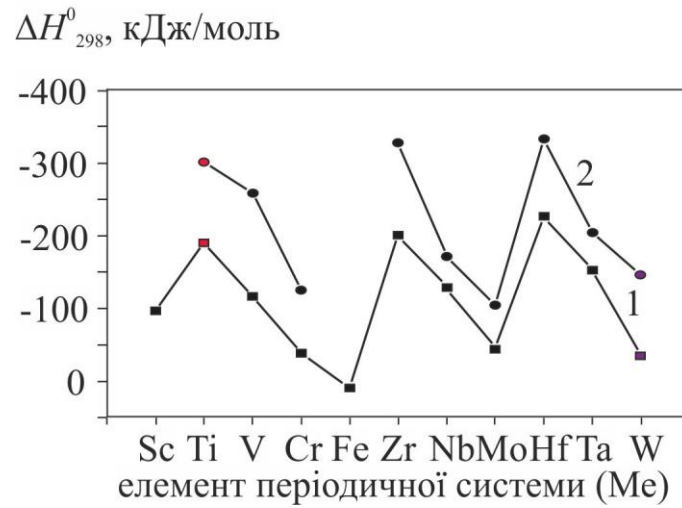


Рис. 1.1. Залежність теплоти утворення від металевої складової (Me) в карбідах і боридах: 1 – карбід типу MeC, 2 – борид типу MeB<sub>2</sub>

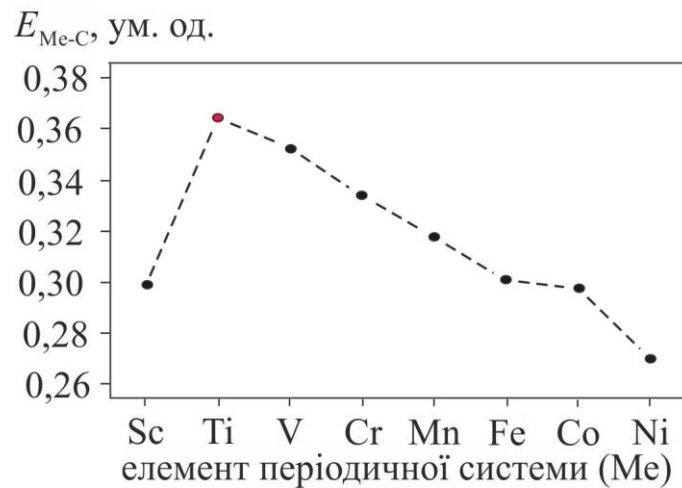


Рис. 1.2. Результати моделювання порівняльної енергії зв'язку в карбідах ряду 3d-перехідних металів IV періоду

Мета полягала у знаходженні умов, за яких можуть бути знижені високі напруження стиснення, що виникають в Ti-B-покритті під час його росту. При цьому формувалися високотверді (із твердістю  $H \geq 40$  ГПа) покриття шляхом розпилення мішені  $TiB_2$  з використанням незбалансованого магнетрона на постійному струмі в чистому аргоні з негативним  $U_S$  в діапазоні від  $-30$  до  $-150$  В, значеннях  $i_S = 0,5$  і  $1$  мА/см<sup>2</sup> за  $T_S = 570, 670$  й  $820$  К (тиск аргону  $P_{Ar} = 0,6$  Па).

Усі покриття, які були одержані в діапазоні негативного зміщення від  $-50$  до  $-150$  В незалежно від зміни інших параметрів склалися з гексагональної фази  $TiB_2$  з вираженою текстурою з площиною (001), паралельною поверхні росту. Зі зміною прикладеного потенціалу зміщення відбувалася зміна параметра ґратки  $c$  від  $0,32250$  нм за  $U_S = -50$  В до  $0,32587$  нм за  $U_S = -150$  В і температури  $T_S = 820$  К, тобто відбувалося збільшення параметра  $c$  для покриттів з текстурою зростання (001) порівняно зі значенням для порошкового стандарту  $TiB_2$  ( $c = 0,32295$  нм).

Як зазначається у праці [38], для  $U_S = -30$  В навіть за температури  $T_S = 820$  К енергії, що поставляється зростаючому покриттю, було недостатньо для стимулювання його кристалізації і формування текстури зростання (001). При цьому помічено, що відбувається зменшення  $c = 0,32158$  нм порівняно з еталоном ( $c = 0,32295$  нм).

Комплексне змінювання  $U_S$  й  $T_S$  при формуванні  $TiB_2$ -покриття дозволило в праці [43] встановити, що у разі підвищення температури підкладки під час осадження від  $470$  К до  $570$  К умови одержання покриттів з найкращими механічними властивостями й найменшою шорсткістю зміщуються в бік великих  $U_S$ , досягаючи оптимуму за  $U_S = -200$  В та  $T_S = 570$  К.

У працях [44–46] автори досліджували формування покриттів боридонітридів титану, синтезованих методом реактивного катодного розпилення мішеней Ti-TiB<sub>2</sub> у середовищі Ar+N<sub>2</sub> при зміні напруги від  $-20$  до  $-140$  В. Виявлено формування TiN-BN-композиту з твердістю більше за  $40$  ГПа. Таким чином, при використанні складених мішеней Ti-TiB<sub>2</sub> формування

дибориду титану не відбувається, а формується композит TiN-BN і властивості покриття залежать від співвідношення фаз. Тоді як розпилення складеної мішені TiN-TiB<sub>2</sub> в середовищі чистого аргону [42] приводить до формування двофазного стану з TiN- і TiB<sub>2</sub>-фаз, а твердість такого композиту досягає значення 43 ГПа, що за даними цієї роботи нижче, ніж для однофазного TiB<sub>2</sub>-стану. Також високе значення твердості однофазного дибориду одержано і в праці [47].

Як було встановлено авторами праці [48], структура покриттів системи Ti-B-N, осаджених в аргоні, складається з нанокристалічної фази TiN з ГЦК-ґраткою й аморфної фази зі складом, близьким до TiB<sub>2</sub>. У покриттях, одержаних у суміші аргону з азотом, основу структури складає ГЦК-фаза структурного типу NaCl. Електронно-мікроскопічні дослідження засвідчили відсутність стовпчастої структури. Коефіцієнт тертя покриттів Ti-B-N, осаджених в аргоні, становив 0,57–0,60, що порівнювано з коефіцієнтом тертя 0,55 для TiN. Автори відмічають загальну закономірність, властиву покриттям Ti-B-N й Ti-Cr-B-N – пониження значення коефіцієнта тертя при підвищенні вмісту азоту в покритті або за рахунок введення азоту до складу робочого газу, або за рахунок подання на підкладку негативної напруги зміщення. Важливим для прогнозування структурного стану в квазібінарних системах є аналіз можливих твердофазних реакцій.

У праці [49] розглянуті твердофазні реакції в матеріалах системи TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>. Відпал для одержання виділень протягом двох годин за 1 870 К після гарячого пресування приводить до формування зразка, який частково прореагував: мікроструктура його представляє собою ядра TiB<sub>2</sub>, котрі не прореагували, покриті оболонкою твердого розчину (Ti,W,Cr)B<sub>2</sub>. Міжфазна межа є різкою і складається з дислокацій, які формуються при релаксації високих напружень, обумовлених невідповідністю між ґратками твердого розчину і ядра TiB<sub>2</sub> (рис. 1.3). Така структура ядра з оболонкою є наслідком поверхневої і зерномежової дифузії W і B. Реакційний шлях можна спостерігати в експериментах з подвійної дифузії при використанні твердого

полікристалічного зразка  $TiB_2$ , покритого шаром  $W_2B_5$ , в результаті чого межі зерен  $TiB_2$  збагачуються вольфрамом.

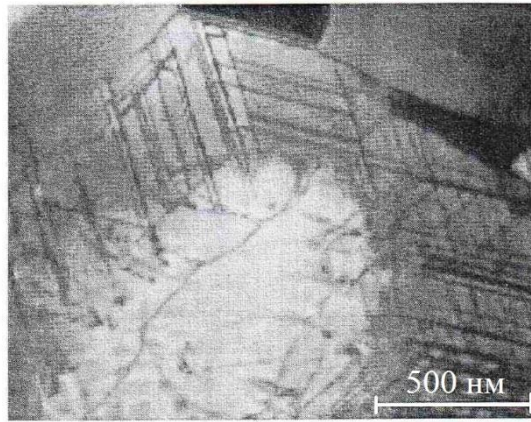


Рис. 1.3. Мікроструктура зразка, що складається з ядер  $TiB_2$ , які не прореагували з оболонкою – твердим розчином  $(Ti,W,Cr)B_2$ , котрий містить  $\beta$ -WB-фазу у вигляді тонких пластинчасті виділень; світлопольне ПЕМ-зображення

На основі цього в праці [49] побудована структурна модель пластини в матриці, збагаченій  $TiB_2$ . Ця модель ґрунтується на уявленні про те, що прошарок  $\beta$ -WB має ширину всього однієї елементарної комірки в напрямку параметра гратки  $b$  і є когерентно прониклим в збагачену  $TiB_2$ -матрицю зі структурою типу  $AlB_2$  (рис. 1.4).

Великі розміри пластин моноборидів можна пояснити гарною відповідністю граток на межі фаз: паралельними є  $c(TiB_2) = 0,323$  нм і  $a(WB) = 0,319$  нм,  $a(TiB_2) = 0,303$  нм і  $c(WB) = 0,306$  нм. Вигляд гратки зі вставленим модельним зображенням і структурною моделлю показаний на рис. 1.4 в. На відміну від чистого  $\beta$ -WB пластини містять ще один шар  $Ti$  (рис. 1.4 г). Таким чином, модель пояснює існування двох темних шарів з  $W$  на відстані  $0,420$  нм, що дорівнює  $b/2$  для  $\beta$ -WB.

При дифузії титану в матеріал з кристалічною граткою типу  $W_2B_5$  з'являються дефекти пакування, які свідчать про перетворення зморщених шарів бору в пласкі шари (рис. 1.5 а, б).

На рис. 1.5 а блоки структури  $W_2B_5$  зміщені на  $0,25c$  поперек вираженого дефекту, що проходить зверху донизу; на рис. 1.5 б бачимо перехід структури  $W_2B_5$  (праворуч) в блоки структури  $TiB_2$  (ліворуч) на тому самому дефекті.

Таким чином, в результаті твердофазних реакцій в системі  $TiB_2/W_2B_5$  можливе утворення твердих розчинів:  $(Ti,W)B_2$ ,  $\beta$ - $(W,Ti)B$  і  $(W,Ti)_2B_5$  (рис. 1.6).

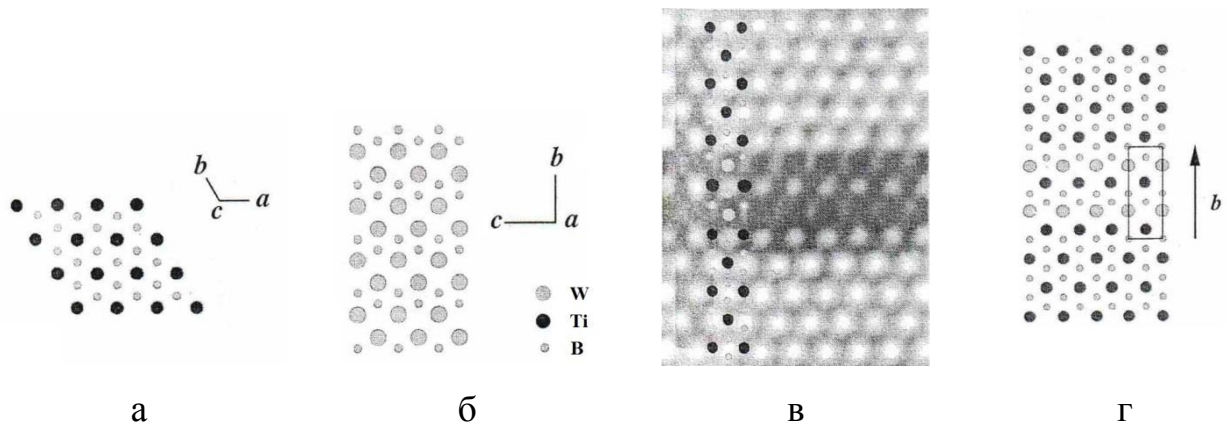


Рис. 1.4. Структурна модель  $\text{TiB}_2$  (а),  $\beta\text{-WB}$  зі структурою  $\beta\text{-CrB}$  (б); ВР ПЕМ-зображення пластини в матриці  $\text{TiB}_2$  твердого розчину в напрямку  $[001]$  зі вставками розрахункового зображення і структурної моделі (в); модель виділень у матриці з позначеною елементарною коміркою  $\beta\text{-(W,Ti)B}$  (г); ВР ПЕМ-зображення, зняте за допомогою Philips CM30, фокус дорівнює  $-30$  нм, товщина кристала становить  $4$  нм

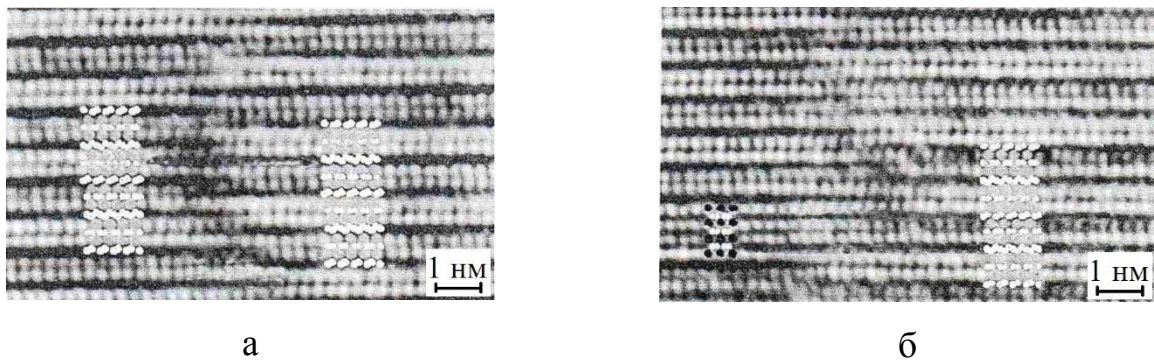


Рис. 1.5. ВР ПЕМ-зображення  $\text{W}_2\text{B}_5$  з дефектом зміщення, що проходить зверху донизу. Зображення орієнтовано в напрямку осі  $a$ , світлі точки відповідають положенню металу. Зміщення структури на дефекті (а); перехід структури  $\text{W}_2\text{B}_5$  (праворуч) до структури  $\text{TiB}_2$  (ліворуч) (б)

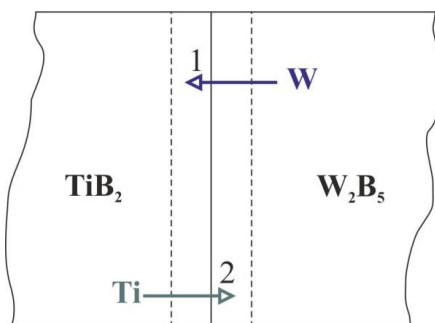


Рис. 1.6. Схема взаємної дифузії в твердофазній реакції між  $\text{TiB}_2$  й  $\text{W}_2\text{B}_5$



Вищезазначені результати свідчать про можливість формування узгоджених твердорозчинових фаз в системах типу  $Me_1-Me_2-E_{int}$ , де  $Me_1$  і  $Me_2$  – 3d-перехідні метали,  $E_{int}$  – елемент проникнення (В, С, N). На цьому може бути засноване структурне моделювання для досягнення необхідних властивостей в потрібних системах.

Як свідчать літературні дані, до найбільш перспективних відносяться багатоелементні системи, наприклад, нітриди високоентропійних сплав, що розвиваються останнім часом, де найбільш високі механічні властивості одержані для системи Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-N [50], а також потрібні нітридні і карбідні системи, до яких можна віднести W-Ta-N [51], Ti-Al-N, Ta-Zr-N, Cr-W-N, Zr-Al-N [52–56], Zr-Si-N, Ti-Si-N, W-Si-N, Ti-B-N [57–61], Si-C-N [62], Al-Mg-B [63], Mo-Si-C і Zr-Si-C [64], а також W-Ti-C/N [65] та W-Ti-C [66]. Для одержання останньої була використана гібридна схема: іонним напилюванням наносився карбід вольфраму WC, оскільки вольфрам мав низьку швидкість розпилення, а реактивне розпилення магнетрона використовувалося для контролю вмісту титану і вуглецю. Схема гібридної системи показана на рис. 1.7. Як підкладку використовували кремнієву пластину. Параметри напилення і результати дослідження для усіх покриттів наведені в табл. 1.1.

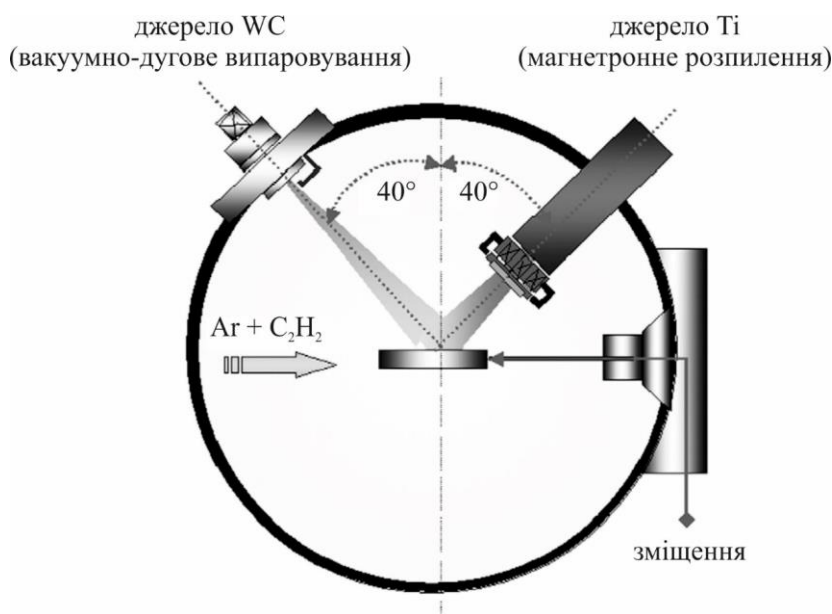


Рис. 1.7. Схема установки з гібридною системою напилення покриттів W-Ti-C

Результати дослідження чистого карбіду вольфраму і покриттів з різним вмістом титану наведені в табл. 1.1 (зразки № 1, 2, 3, 4). Відзначимо найважливіші результати цієї роботи. Попри те, що використовувалася мішень із стехіометричним складом карбіду вольфраму, покриття мало склад, близький до  $W_2C$ , що узгоджується з результатами робіт [67, 68]. Це може бути пов'язано з інтенсивнішим розсіянням легших порівняно з атомами вольфраму атомів вуглецю газом аргону протягом процесу напилення. Рентгеноструктурний аналіз показав таку картину: зі збільшенням вмісту титану в покритті відбувалося фазове перетворення –  $W_2C$  переходив у багатофазну область  $W_2C/(W,Ti)C$ , а з подальшим збільшенням концентрації титану  $W_2C$  зникав і залишався лише твердий розчин  $(W,Ti)C$ . На відміну від очікуваного твердість покриття при цьому зменшувалася, хоча передбачалось збільшення твердості покриття в результаті формування кристалітів твердого розчину.

Зменшення твердості покриття може бути пов'язано з нестачею вуглецю. Річ у тому, що чисті титан і вольфрам мають меншу твердість в порівнянні з фазами карбідів на їх основі. Співвідношення ж умісту  $(W+Ti)/C$  за усіх параметрів напилення було порядку 2-х. Отже, можливо, що в покритті незалежно існувала деяка кількість чистого титану і чистого вольфраму.

Проведений аналіз впливу реактивних атмосфер  $CH_4$  та  $N_2$  на формування квазібінарних систем  $TiC-WC$  і  $TiN-WN$  засвідчив, що елемент проникнення (C або N) може входити з високим вмістом до 20–40 ат.% у вигляді домішки без утворення фаз. При цьому перехід у стан фази проникнення з ГЦК металічною підграткою відбувається через формування розмитого рефлексу (рис. 1.8), появу якого можна пов'язати з утворенням перехідного стану. Аналіз одержаних в праці [65] дифракційних спектрів в інтервалі вмісту елементів проникнення 2–45 ат.% показує, що таким перехідним станом можуть бути дефекти упаковки під час перебудови ґратки з ОЦК в ГЦК.

Злиття ліній з утворенням складного профілю при переході від ОЦК до ГЦК ґратки було відмічено і в праці [69] для системи  $W-Ti-N$  зі співвідношенням  $W/Ti = 3,9$ , коли в проміжку вмісту азоту 12–32 ат.%

відбувається перехід з утворенням комплексного профілю, властивого утворенню сильнодеформованих (через наявність дефектів пакування) перехідних шарів (рис. 1.9).

Таким чином, можна зробити висновок, що вміст такого елемента проникнення, як азот, в кількості більше 12 ат.%, є критичним для ОЦК металеві гратки і стимулює перехід в гратку ГЦК-типу.

Також у разі покриттів, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні в реактивній атмосфері азоту, в роботах [51, 54, 70] розглянуті системи W-Ta-N, Cr-W-N і багатошарова (Zr,W)N/ScN.

Зазначено, що зі збільшенням тиску від 0,7 до 0,63 Па в системі W-Ta-N відбувається перехід від ГЦК-гратки (W,Ta)N до гексагональної (рис. 1.10). При цьому перехід відбувається через кілька типів переважних орієнтацій: у проміжку 0,18–0,28 Па, де вміст азоту 30–45 ат.% відбувається формування текстури з віссю [110]. За найнижчого тиску 0,07 Па, а також у проміжку тисків 0,4–0,5 Па покриття характеризуються іншим типом текстури з віссю [100]. За великого тиску 0,63 Па, на думку авторів, відбувається утворення  $\delta$ -W(Ta)N-фази з гексагональною граткою.

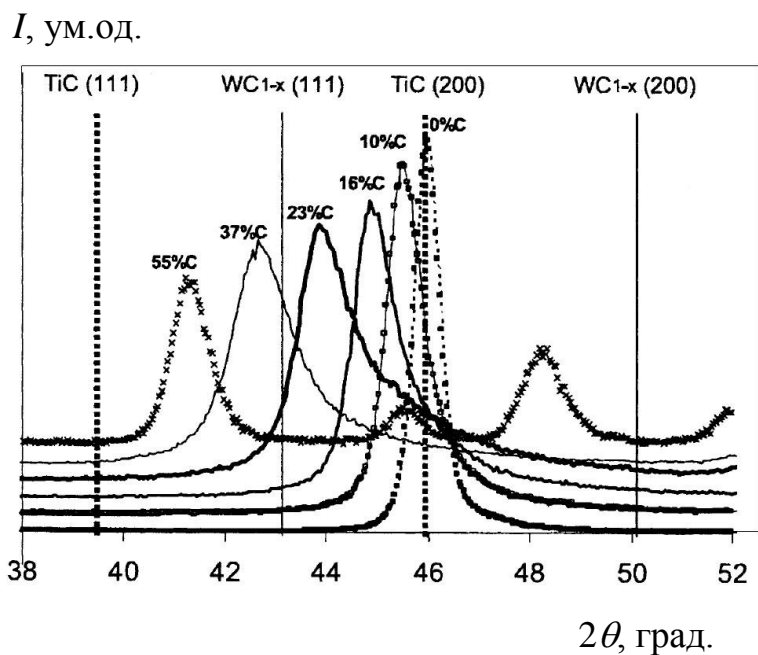
Необхідно зазначити, що найбільшу силу адгезійного зв'язку показують покриття, одержані за низького тиску.

Навіть з не дуже великого числа наявних на сьогодні праць щодо багатоелементних покриттів боридів і карбідів бачимо, що перехід від моно- й диборидів і карбідів до композиційних систем на їх основі приводить до якісної зміни як структури, так і властивостей матеріалу покриття. Зокрема, перехід до покриттів системи Ti-B-C дозволив у кілька разів збільшити термін служби Cu-Cr-Zr електродів, у результаті запобігання в значній мірі окисленню і підвищення механічних властивостей [71].

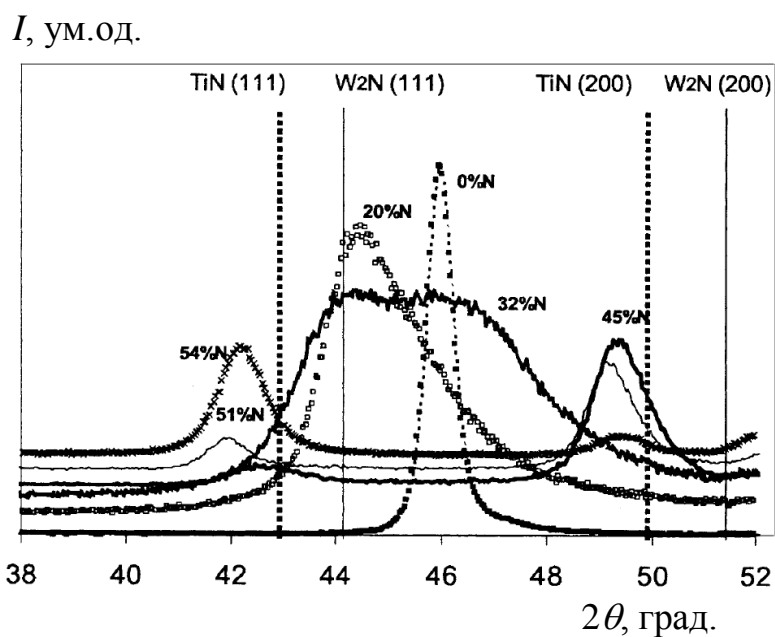
Також композиційні матеріали знайшли застосування і в медицині, зокрема, як покриття зубних імплантатів, що у декілька разів підвищують їх термін служби [72].

**Параметри наплення, елементний склад, фазовий склад і твердість  
покривів системи W-Ti-C**

Номер зразка	Питома потужність Ti-катода, Вт/см <sup>2</sup>	Тиск C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Па	Хімічний склад			$\frac{W+Ti}{C}$	Основна фаза	Твердість, ГПа
			W	Ti	C			
1	0	0	67,7	0	32,3	2,1	W <sub>2</sub> C	12
2	2,5	0	54	14	32	2,15	W <sub>2</sub> C	8,3
3	5,5	0	44	24	32	2,15	W <sub>2</sub> C	7,9
4	7,5	0	36	37	27	2,71	WTiC	8,2
2-а	2,5	0,00800	42	6	52	0,92	WTiC	12,1
2-б		0,01067	41	5	54	0,85	TiC	12,9
2-в		0,01333	39	3	58	0,73	TiC	12,7
2-г		0,04000	34	1	65	0,54	WTiC	12,6
2-д		0,06666	31	–	69	0,45	WTiC	12,4
3-а	5,5	0,00800	34	18	48	1,08	TiC	13,2
3-б		0,01067	38	12	50	1	TiC	17,8
3-в		0,01333	37	10	53	0,87	TiC	14,3
3-г		0,04000	36	7	57	0,75	TiC	13,9
3-д		0,06666	35	5	60	0,67	WTiC	13,2
3-е		0,10666	32	1	67	0,49	Me-C:H	19,8
4-а	7,5	0,01067	34	20	46	1,12	TiC	12,2
4-б		0,01333	33	17	50	1	TiC	17,3
5-а	10,5	0,01067	29	24	47	1,15	TiC	12,1
5-б		0,01333	26	22	52	0,92	TiC	12,3



а



б

Рис. 1.8. Ділянки рентгенівських дифракційних спектрів системи W-Ti-N/C-покриттів, одержаних розпиленням мішеней складу 70 ваг.% W – 30 ваг.% Ti зі збільшенням вмісту C (а); вмісту N (б) (випромінювання  $Co-K_{\alpha}$ ). Вміст азоту в робочому середовищі зазначений на рисунку

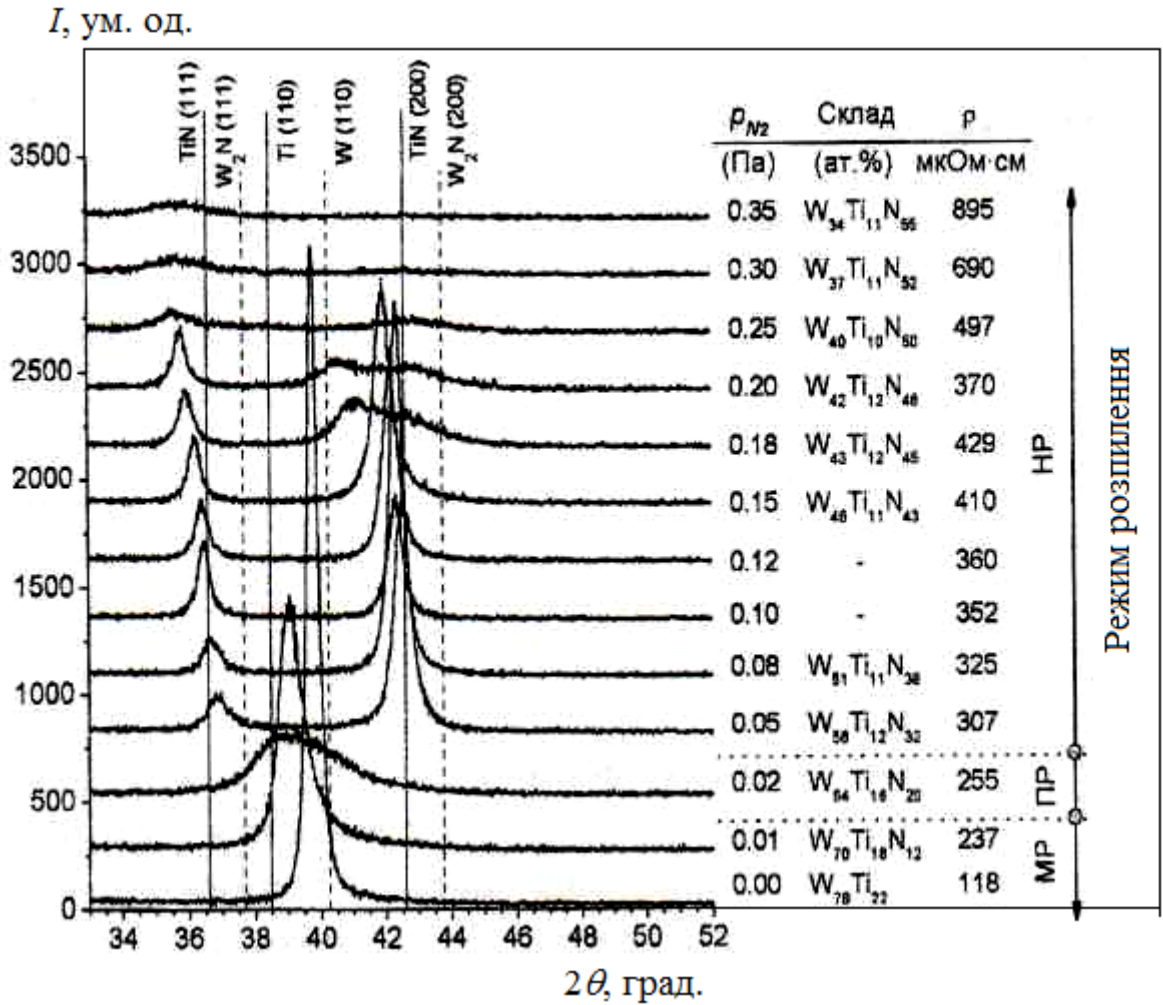


Рис. 1.9. Ділянки рентгенодифракційних спектрів, хімічний склад та питомий опір покриттів W-Ti-N залежно від парціального тиску азоту  $P_{N_2}$ . Наведені режими розпилювання: МР – металічний режим, ПР – перехідний режим, НР – нітридний режим

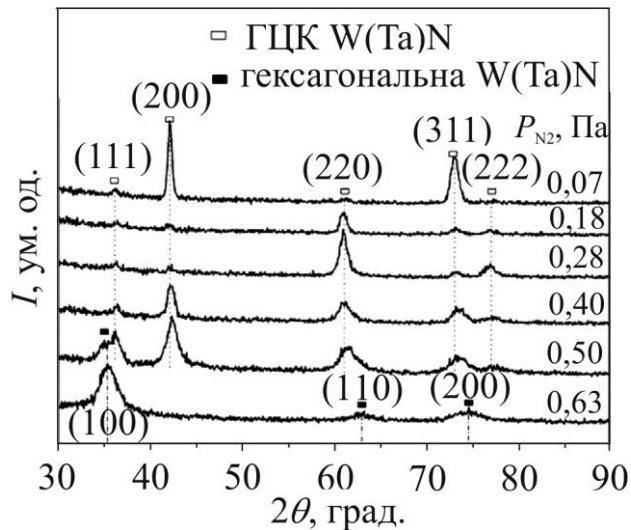


Рис. 1.10. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів системи W-Ta-N, одержаних за різного тиску азоту

Із вищенаведених результатів випливає, що окрім основних параметрів, які можуть використовуватися, щоб контролювати структуру покриття, таких як температура підкладки, енергія, надана зростаючому покриттю бомбардуючими іонами і прискореними атомами, також можуть грати істотну роль у формуванні структури і властивостей нанокристалічних покриттів такі фактори: взаємна змішуваність або незмішуваність елементів покриття, здатність елементів формувати тверді розчини або інтерметалеві сполуки, ентальпія формування сплаву (негативна або позитивна).

## **1.2 Структурна інженерія покриттів багатоелементних фаз проникнення**

Як уже зазначалося, формування кількох фаз в покриттях може істотно впливати на зміну функціональних властивостей. Такого стану можна досягти шляхом розділення фаз у процесі осадження. Для цього покриття повинні складатися з матеріалів, що мають обмежену розчинність. До таких систем відносяться карбіди, нітриди і бориди перехідних металів IV групи, як правило, з простою кубічною кристалічною ґраткою, і системи перехідних металів VI групи, що утворюють складніші типи кристалічної будови.

Найбільш простими системами для такого типу матеріалів є квазібінарні системи, які по суті є потрійними сполуками. Якщо співставити два з найбільш використовуваних типів фаз проникнення (нітриди та карбіди), то карбіди перехідних металів у більшості випадків мають найвищу енергію зв'язку і, відповідно, найбільшу теплоту утворення. Проте це не приводить до формування кристалічних фаз для будь-яких систем карбідів перехідних металів.

Експерименти з рентгеноструктурного аналізу засвідчують [37], що є три групи покриттів потрійних карбідних систем: 1) покриття, що характеризуються відносно вузькими дифракційними піками (з шириною на половині висоті  $\omega_H < 1$  град.); 2) покриття, які складаються з дуже дрібних нанокристалічних зерен, що характеризуються дуже широкими дифракційними

кривими низької інтенсивності ( $\omega_H > 1$  град.) або рентгеноаморфна структура, що характеризується «галоподібними» дифракційними кривими; 3) покриття, що поєднують обидва ці компоненти. На рис. 1.11 подані схематичні криві рентгенодифракційних спектрів для різних груп структурних станів, а також вміст елементів, що приводить до формування в системі W-Fe-C кристалічного структурного типу NaCl [32].

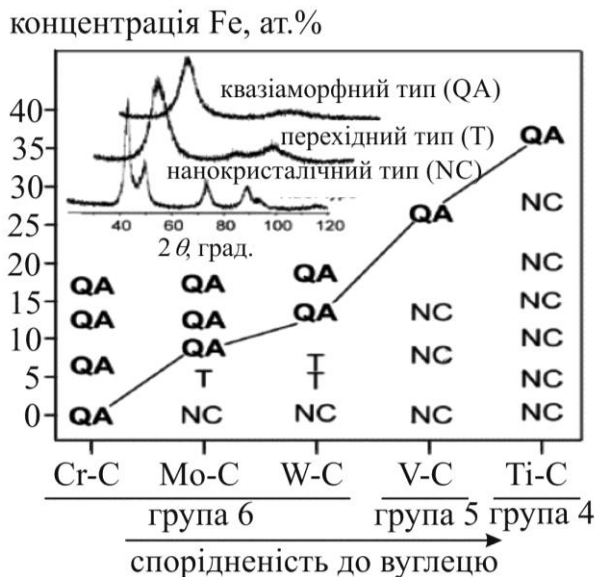


Рис. 1.11. Структура Me-Fe-C покриттів, одержаних неактивним магнетронним розпиленням за кімнатної ( $T_R$ ) температури з різним вмістом Fe в спечених мішенях карбиду

Бачимо, що далеко не усі комбінації різних елементів можуть автоматично сформувати покриття карбідів з нанокристалічною структурою. Тому для розуміння загальних закономірностей формування при іонно-плазмовому осадженні структурно-фазового стану і властивостей конденсатів фаз проникнення потрібне вивчення впливу термочасової і радіаційної дій на стан матеріалу, в якому окрім сполук сильних карбідоутворювальних елементів присутні сполуки з менш стійкими зв'язками між вуглецем та металом.

Для прогнозування структурних станів наочним і ефективним методом є побудова потрібних діаграм стану і квазібінарних перерізів в них, як це було запропоновано для системи Ti-Al-N (рис. 1.12) у праці [73].

У зв'язку з цим в наступному підрозділі будуть розглянуті наявні на сьогоднішній день дані, необхідні для побудови потрібних діаграм стану і квазібінарних перерізів в них для перспективних наукових досліджень, а також для практичного використання систем Ti-W-C і Ti-W-B.



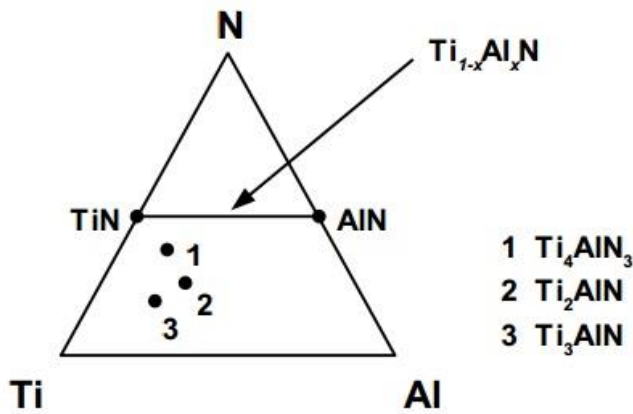


Рис. 1.12. Спрощена схема квазібінарного перерізу потрійної діаграми системи Ti-Al-N та основні фази. За матеріалами [73]

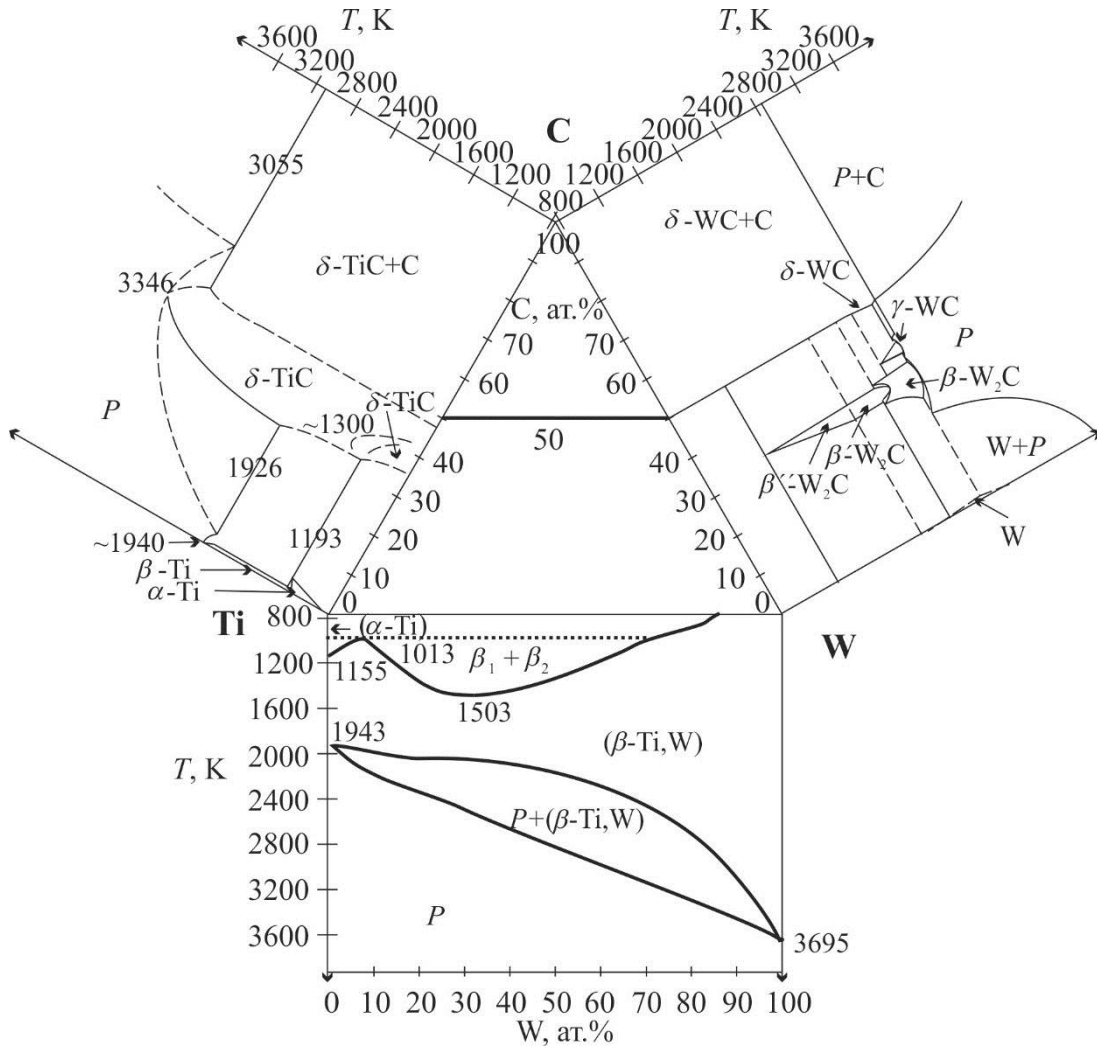
### 1.3 Діаграми стану систем Ti-W-C і Ti-W-B

#### 1.3.1 Карбіди, що утворюють систему Ti-W-C

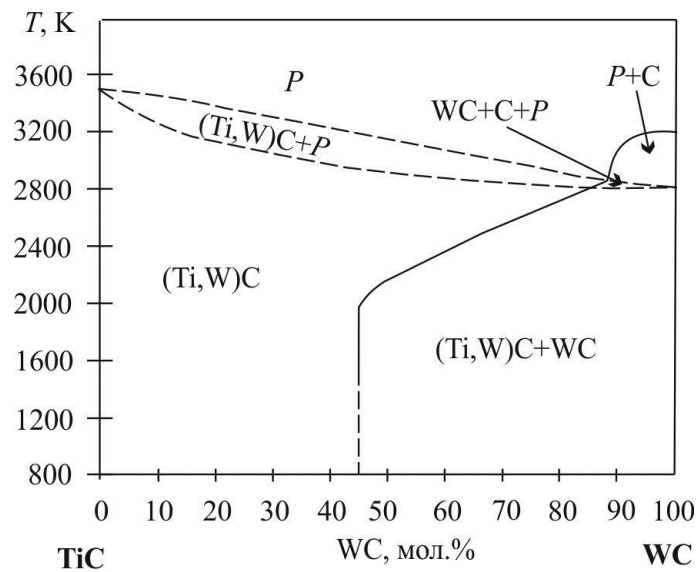
На рис. 1.13 поданий концентраційний трикутник Ti-W-C з трьома складовими бінарними системами, для побудови якого базовими були використані дані праць [76, 79]. Бачимо, що для бінарної Ti-W-складової за низьких температур формується область твердих розчинів на основі  $\alpha$ -Ti або  $\beta$ -Ti з розшаруванням на складові  $\beta_1$  й  $\beta_2$ . Для бінарних Me-C-складових характерне утворення карбідних фаз.

Якщо для системи Ti-C такою фазою є  $\delta$ -Ti-C з кубічною граткою структурного типу NaCl й порівняно великою областю гомогенності за вуглецем, то для системи W-C в концентраційному інтервалі за вуглецем 0–50% виявлено утворення трьох фаз:  $\beta$ -W<sub>2</sub>C (у попередніх працях [74] на діаграмах позначена як  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C-фаза) з гексагональною кристалічною граткою трьох модифікацій ( $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ),  $\gamma$ -WC (з граткою структурного типу NaCl, у [74] на діаграмах позначена як  $\beta$ -WC-фаза) і  $\delta$ -WC з гексагональною граткою структурного типу WC й співвідношенням періодів  $c/a < 1$  (у [74] на діаграмах позначена як  $\alpha$ -WC-фаза).

На рис. 1.13 б наведена наявна на сьогодні рівноважна діаграма стану для квазібінарного перерізу TiC-WC [75]. Бачимо, що за температур нижче 2 800 К і вмісту WC менше 45 мол.% стійким станом є однофазний твердий розчин (Ti,W)C, в якому атоми W заміщують атоми Ti в гратці  $\delta$ -TiC.



а



б

Рис. 1.13. Концентраційний трикутник Ti-W-C з трьома складовими бінарними системами (а) і квазібінарний переріз TiC-WC (б)

У разі більшого вмісту WC стійким станом є суміш двох фаз  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  й  $\delta\text{-WC}$  (з гексагональною кристалічною ґраткою). Таким чином, як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу, наведені вище, замість характерного для високого вмісту WC-складової двофазного стану (див. рис. 1.13 б) спостерігається однофазний на основі кубічної кристалічної ґратки.

### 1.3.2 Бориди, що утворюють систему Ti-W-B

На рис. 1.14 наведений концентраційний трикутник Ti-W-B з трьома складовими бінарними системами, для побудови якого базовими були використані дані праць [76, 77, 79]. Бачимо, що для бінарної Ti-W-складової за низьких температур формується область твердих розчинів на основі  $\alpha\text{-Ti}$  або  $\beta\text{-Ti}$  з розшаруванням на складові  $\beta_1$  й  $\beta_2$ . Для бінарних Me-B діаграм характерне утворення боридних фаз. У системі Ti-B в рідкому стані компоненти необмежено розчинні одне в одному. Під час кристалізації утворюється складна система з трьома проміжними фазами з боку В:  $\text{TiB}$ ,  $\text{Ti}_3\text{B}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ , кристалічна структура яких наведена в табл. 1.2. Взаємна розчинність компонентів у твердому стані практично відсутня.

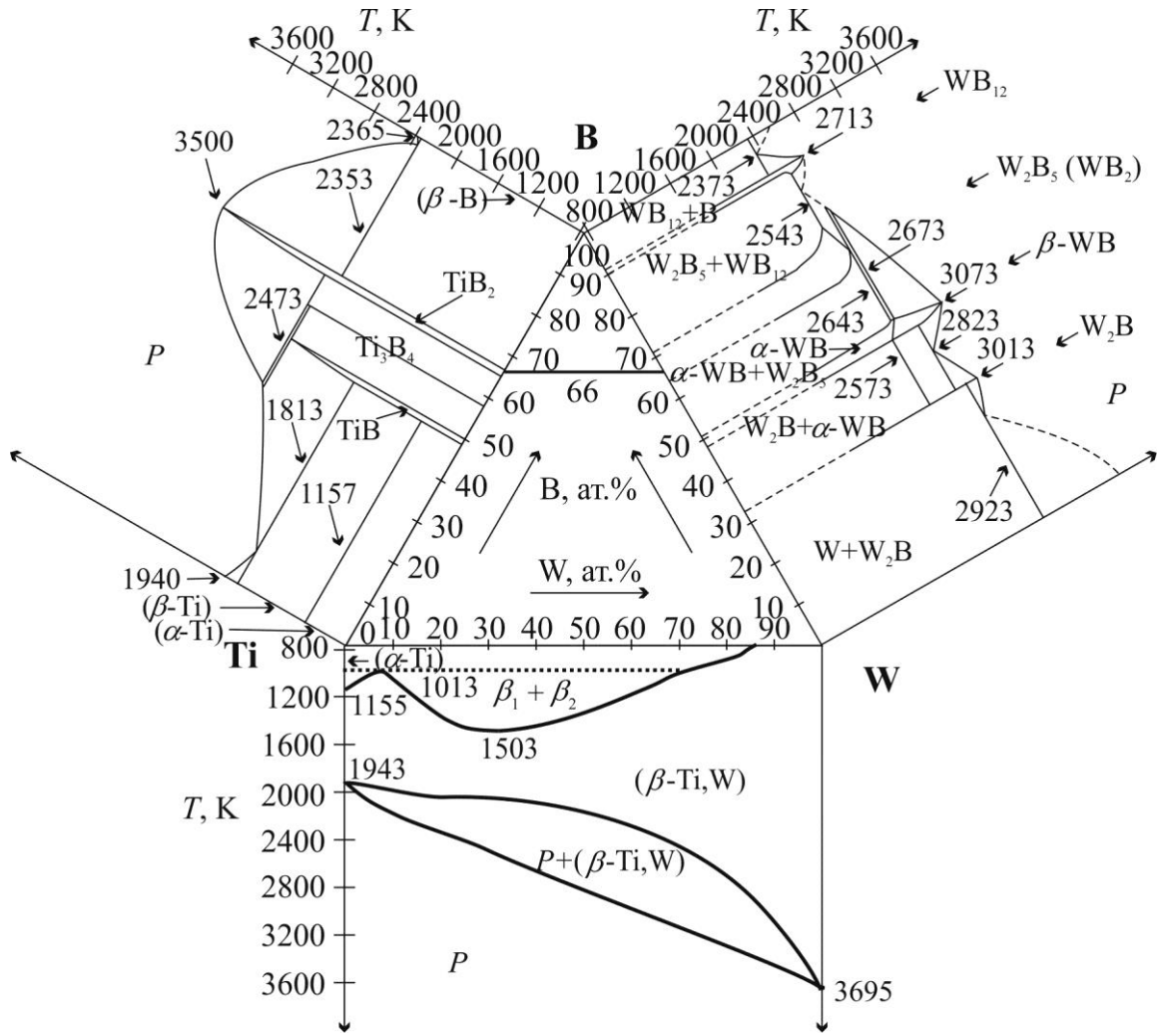
У системі W-B утворюються чотири сполуки:  $\text{W}_2\text{B}$ ,  $\text{WB}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$  (або як позначається в літературі відповідно до рівноважного складу –  $\text{WB}_2$  [49]),  $\text{WB}_4$  (або  $\text{WB}_{12}$ ), кристалічна структура яких наведена в табл. 1.2. Сполука  $\text{WB}$  має дві поліморфні форми ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). Розчинність В у W становить 0,15 ат.% за температури 2 920 К й 0,025 ат.% за температури 2 270 К.

На рис. 1.14 б наведена наявна на сьогодні рівноважна діаграма стану для квазібінарного перерізу  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$  [49, 78]. Бачимо, що однофазний стан  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  на основі  $\text{TiB}_2$ -ґратки (структурний тип  $\text{AlB}_2$ ) стійкий за високої температури 2 500 К до великого вмісту  $\text{WB}_2$ -складової (близько 60 мол.%). Із пониженням температури розчинність різко зменшується і за 1 270 К доходить до кількох відсотків. У області низьких температур в рівноважних умовах стійким станом є суміш двох фаз:  $(\text{Ti}, \text{W})\text{B}_2$  на основі ґратки  $\text{TiB}_2$  й  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$  на основі ґратки  $\text{W}_2\text{B}_5$  (рис. 1.14 б).

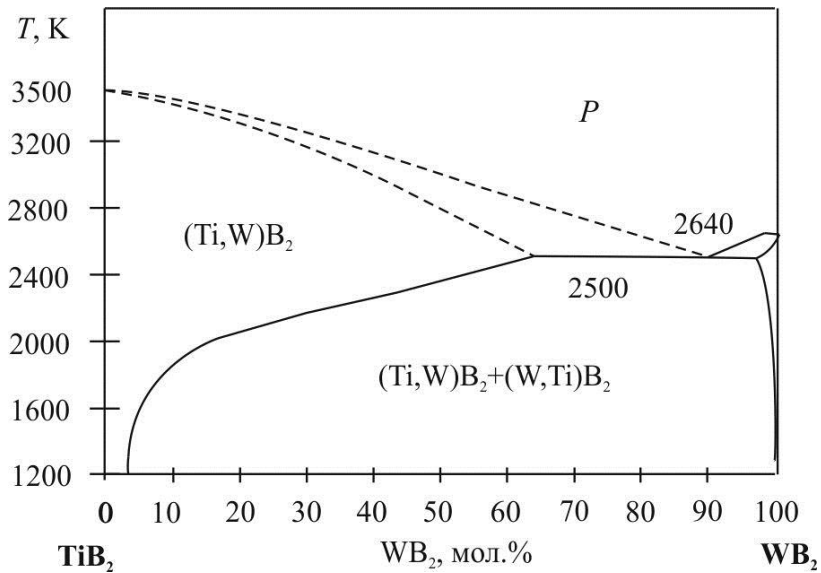
Таблиця 1.2

**Кристалічна структура фаз систем Ti-B і W-B [79]**

Фаза	Прототип	Параметри ґратки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TiB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	0,3030		0,3228
TiB	FeB	0,7103	0,3048	0,4551
W <sub>2</sub> B	CuAl <sub>2</sub>	0,5566		0,4748
$\beta$ -WB	CrB	0,3124	0,8415	0,306
$\alpha$ -WB	$\alpha$ -MoB	0,3097		1,602
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> (WB <sub>2</sub> )	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	0,2977		1,387
WB <sub>4</sub>	WB <sub>4</sub>	0,2993		0,3161



а



б

Рис. 1.14. Концентраційний трикутник Ti-W-B з трьома складовими бінарними системами (а) і квазібінарний переріз  $TiB_2$ - $WB_2$  (б)

## 1.4 Моделювання енергетичної стійкості структурних станів квазібінарних систем на основі диборидів

На відміну від нітридів і карбідів, для яких найбільш стійкі структури з 3-d перехідними металами за  $T_R$  мають кристалічну ґратку кубічного структурного типу, в диборидах стійким структурам за  $T_R$  притаманний гексагональний тип кристалічної ґратки. У зв'язку з цим стійкість зазначених структур для квазібінарних систем (п. 1.3.1) значною мірою залежить від типу й концентрації 3-d елементів, з яких вони складаються.

Найбільш часто зустрічаються такі типи кристалічних ґраток для диборидів (рис. 1.15) [80]:

- кристалічна ґратка структурного типу  $AlB_2$  (просторова група  $R\bar{6}/mmm$ );
- кристалічна ґратка структурного типу  $W_2B_5$  (просторова група  $R\bar{6}_3/mmc$ ).

У праці [80] для зазначених вище типів кристалічних ґраток був оптимізований структурний стан із використанням програми Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [81–83]. Для цього було використане співвідношення:

$$E_f = \frac{1}{\sum_i n_i} \left( E_{tot} - \sum_i n_i E_i \right),$$

де  $E_f$  – енергія формування структури;

$E_{tot}$  – повна енергія системи;

$E_i$  – енергія атому типу  $i$ , розрахована за теорією функціонала густини;

$n_i$  – число атомів типу  $i$ .

Проведене для сполуки  $Me_x W_{1-x} B_2$  моделювання енергетичної стійкості структурних станів систем на основі диборидів (рис. 1.16) засвідчило, що великий вміст  $W$  зумовлює стабілізацію ґратки типу  $W_2B_5$ , а великий вміст легуючого елемента приводить до стабілізації ґратки типу  $AlB_2$ .

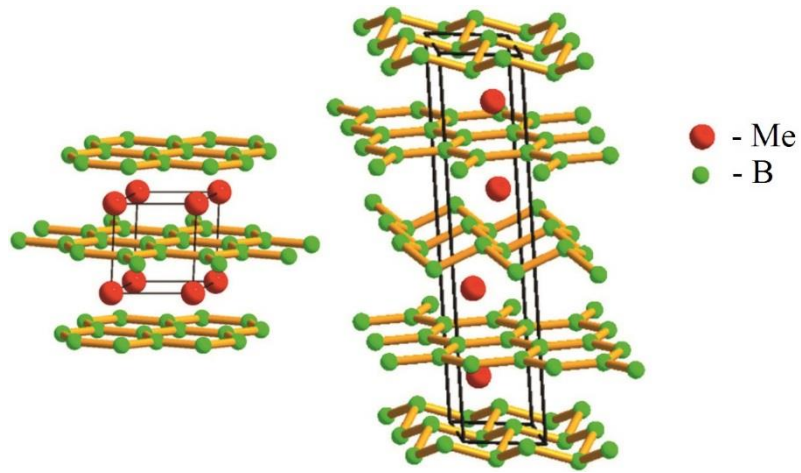


Рис. 1.15. Структура шарів у кристалічних ґратках типу  $\text{AlB}_2$  (зліва) та  $\text{W}_2\text{B}_5$  (справа)

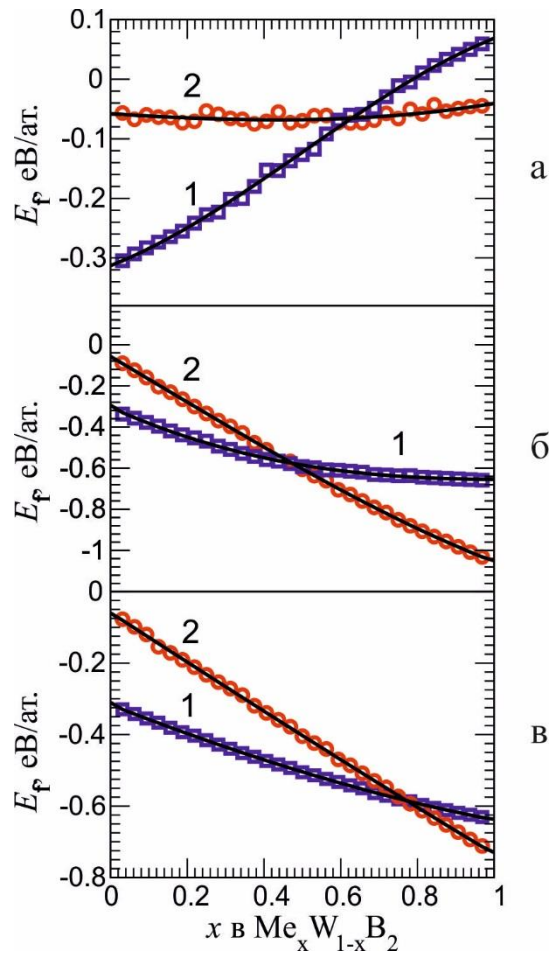


Рис. 1.16. Енергія формування сполуки  $\text{Me}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$  залежно від типу металу (а – Al, б – Ti, в – V), його вмісту  $x$  та типу кристалічної ґратки (1 – типу  $\text{W}_2\text{B}_5$ , 2 – типу  $\text{AlB}_2$ )

При легуванні дибориду вольфраму атомами Ті (рис. 1.16 б) за вмісту  $x \geq 0,45$  відбувається стабілізація кристалічної ґратки структурного типу  $AlB_2$  (при легуванні алюмінієм аналогічна структура формується при  $x \geq 0,6$ , ванадієм –  $x \geq 0,75$ ).

Однак, як свідчать експериментальні дослідження [84], у разі нерівноважних умов формування з іонно-плазмових потоків (магнетронне розпилення) фаза структурного типу  $AlB_2$  може стабілізуватися і без легуючих домішок (рис. 1.17).

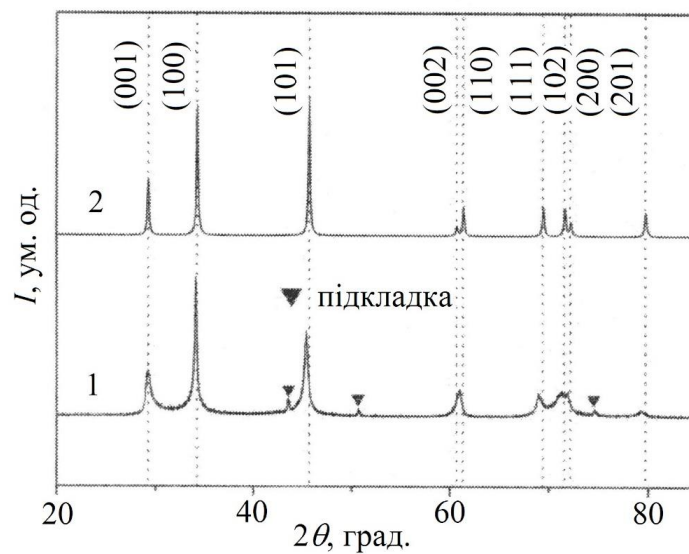


Рис. 1.17. Ділянка рентгенодифракційних спектрів  $WB_2$  (типу  $AlB_2$ ): 1 – експериментальна залежність від покриття, осадженого при магнетронному розпиленні; 2 – спектр порівняння на основі даних праці [85]

## Висновки до розділу 1

1. Проведений аналіз літературних джерел з мікроструктурного конструювання покриттів квазібінарних систем на основі фаз проникнення засвідчив:

– на основі аналізу ентальпії утворення фаз проникнення можна визначити найбільш перспективні матеріали для їх використання як складових високотвердих зносостійких покриттів;



– нові перспективи підвищення функціональних властивостей матеріалів, які відкривають можливість одержання фаз проникнення на основі 3d-перехідних металів у плівковому наноструктурному стані, визначили велику зацікавленість до цього напрямку. Особливо це стосується покриттів на основі квазібінарних систем і багатоелементних фаз проникнення, схильних до розшарування. Не дивлячись на велику кількість результатів, одержаних для цих матеріалів, існує необхідність їх упорядкування, що базується на структурному підході;

– для квазібінарної боридної системи  $TiB_2-WB_2$  проведений детальний аналіз твердофазних реакцій, у результаті якого встановлено, що при дифузії W у  $TiB_2$  формується твердий розчин  $(Ti,W)B_2$ , який містить тонкі пластинчасті виділення  $\beta-(W,Ti)B$ , а при дифузії Ti у  $W_2B_5$  утворюється два твердих розчини  $(W,Ti)_2B_5$  і  $(Ti,W)B_2$ ;

– при одержанні однієї з найбільш перспективних квазібінарних карбідних систем TiC-WC використання гібридної схеми приводить до нестачі вуглецю, що супроводжується погіршенням властивостей матеріалу. Цей недолік можна усунути, використовуючи магнетронне розпилення спеченої мішені квазібінарної системи стехіометричного складу;

– за результатами моделювання в квазібінарній системі  $TiB_2-WB_2$  із кристалічними ґратками структурних типів  $AlB_2$  і  $W_2B_5$  визначена критична точка фазового переходу між  $(Ti,W)B_2$  і  $(W,Ti)_2B_5$ . Нерівноважні умови одержання з плазмових потоків змінюють межі стійкості порівняно з розрахунковими, зміщуючи їх в область більшої концентраційної стійкості фази на основі  $TiB_2$ .

2. Використання структурного підходу має особливе значення для багатоелементних фаз проникнення у вигляді квазібінарних і квазітринарних систем, моделювання структурних станів для яких ускладнено, що спричиняє відмінність теоретичних та експериментальних результатів.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз літературних даних засвідчив, що встановлення зв'язку між структурним станом для покриттів квазібінарних систем і фізико-технологічними умовами їх формування є теперішнім часом актуальною задачею, тому що з фундаментальної точки зору дозволяє створювати наукові основи для мікроструктурного конструювання, а з точки зору практичного використання шляхом спрямованої зміни структури на стадії формування – дозволяє одержати новий клас високотвердих зносостійких покриттів.

Найбільш придатним методом нанесення таких покриттів з погляду відтворюваності складу і структурних станів, що є основою мікроструктурного конструювання, є метод магнетронного розпилення. Це визначило вибір даного методу базовим при одержанні покриттів для вирішення завдань дисертації.

Для дослідження температурної стабільності складу, структури і властивостей в роботі використовувався високотемпературний вакуумний відпал на високопродуктивній установці *Pekly herrmann moritz JF1013* (Франція); для вивчення стійкості до радіаційної дії застосовувалося опромінення протонами на комплексному імітаторі факторів космосу (Україна). Комплексність досліджень має на увазі встановлення зв'язку в тріаді склад – структура – властивості. Для визначення складу використані взаємодоповнювальні методи рентгенофлуоресцентної спектроскопії, резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) та растрової мікроскопії з мікроаналізом. Структурні дослідження проводилися з використанням методів растрової мікроскопії, просвічувальної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ВР ПЕМ) й рентгенівської дифрактометрії. Основна увага при дослідженні властивостей покриттів була приділена фізико-механічним характеристикам, підвищення яких було метою даної роботи. Для цього були використані методи нано- і мікроіндентування, скретч-тестування. Детальний опис методів одержання покриттів і проведення експериментальних досліджень наведений нижче.

## 2.1 Матеріали й обладнання для одержання покриттів

Для одержання покриттів була використана планарна магнетронна схема іонного розпилення спечених мішеней в інертному робочому середовищі аргону. Була застосована прямоструминна модель розпилювальної системи, загальний вигляд якої і схема процесу одержання покриттів наведені на рис. 2.1, де введені такі позначення: 1 – катод-мішень магнетрона; 2 – постійні магніти; 3 – охолоджуюча рідина (вода); 4 – силові лінії магнітного поля; 5 – анод; 6 – силові лінії електричного поля; 7 – зона найбільшої ерозії мішені в результаті іонного розпилення її поверхні; 8 – траєкторія руху електрона; 9 – підкладка для нанесення покриття; 10 – нагрівальний елемент.

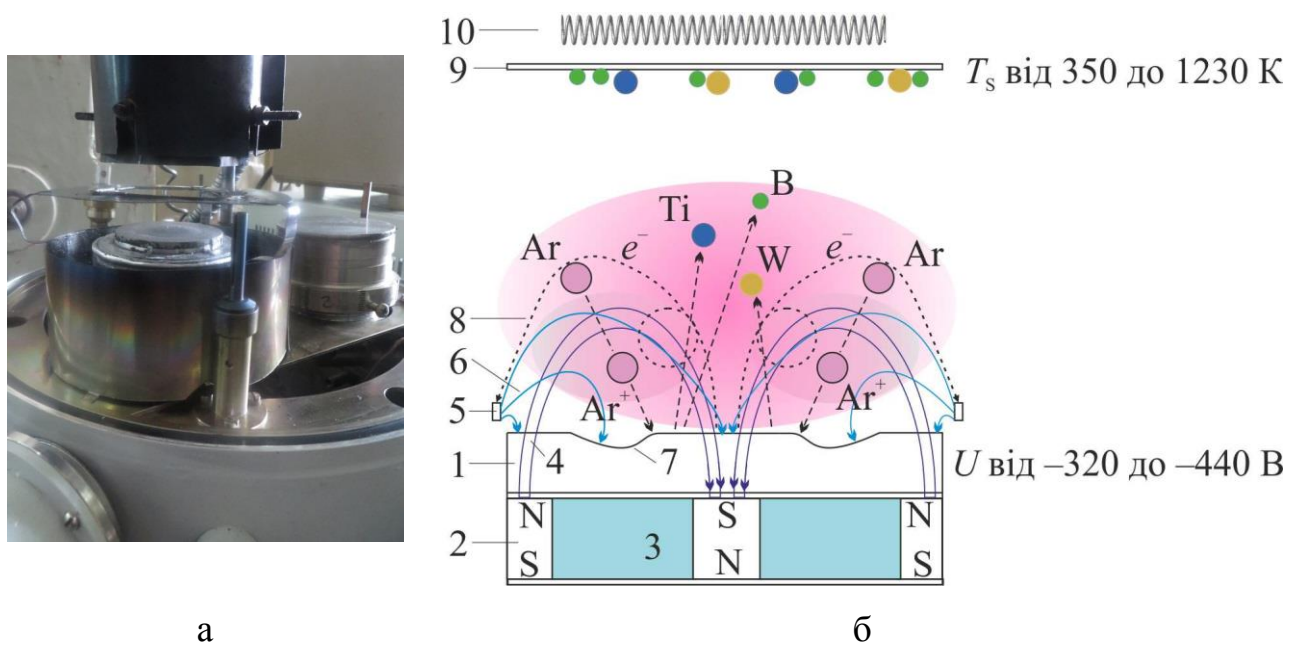


Рис. 2.1. Загальний вигляд вакуумної установки для магнетронного розпилення (а) і схема процесу осадження покриття (б)

Установка зібрана на основі вакуумного універсального поста ВУП-5 і експлуатується в режимі постійного струму. Тиск аргону ( $P_{Ar}$ ) у вакуумній камері в процесі розпилювання мішені становив 0,1–0,5 Па, на катод-мішень магнетрона подавалась негативна напруга від –320 до –440 В, що забезпечувало густину потоку осаджуваних металічних атомів  $j_{Me} \approx (2-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . При найбільш часто використовуваній потужності магнетрона  $W = 42 \text{ Вт}$  (напруга

420 В, струм 100 мА) і відстані від мішені до підкладки 60 мм, швидкість осадження  $V \approx 0,08$  нм/с. Перед осадженням підкладки заздалегідь знегажувались протягом однієї години за температури 970 К у вакуумі  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Невисока потужність розпилювання забезпечувала достатньо малий і однорідний нагрів підкладки до 350 К осаджуваними атомами. Додатковий нагрів підкладок у проміжку температур 350–1230 К здійснювався нагрівальним резистивним елементом. Температура підкладки під час осадження  $T_S$  контролювалась за даними термопари, закріпленої на зразку. Товщина покриттів становила 0,2–3,0 мкм.

Покриття осаджувалися на підкладки з монокристалічного кремнію товщиною 340–420 мкм, алюмінієвої фольги товщиною 15 мкм, берилієвої фольги товщиною 35 мкм, а також на пластини ситалу, танталу і ніобію. При цьому детальні структурні дослідження проводилися на покриттях, осаджених на кремнієві поліровані пластини, а структурні дані, одержані на інших підкладках, використовувалися для якісного порівняння.

Мішені для розпилювання діаметром 50 мм й товщиною 4 мм були виготовлені методом гарячого пресування за температури  $T_{HP} \approx 1900$  К у разі квазібінарних карбідів та  $T_{HP} \approx 2100$  К у разі квазібінарних боридів.

У разі квазібінарних TiC-WC-систем мішені були двофазні й містили фазу TiC з кубічної ґраткою структурного типу NaCl і  $\alpha$ -WC-фазу з простою гексагональною ґраткою. У роботі були використані мішені з таким молярним співвідношенням складових: 85 мол.% WC – 15 мол.% TiC, 80 мол.% WC – 20 мол.% TiC, 70 мол.% WC – 30 мол.% TiC, 25 мол.% WC – 75 мол.% TiC, 10 мол.% WC – 90 мол.% TiC, а також такі, що складаються лише з TiC або з WC. На рис. 2.2 наведений характерний рентгенодифракційний спектр від мішені із середнім вмістом карбиду титану 30 мол.%.

Мішені для одержання покриттів квазібінарної системи  $WB_2 - TiB_2$  також були двофазними із різним вмістом  $TiB_2$ - й  $W_2B_5$ -фаз. Вміст  $TiB_2$ -складової становив 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 80, 90 мол.%. Вища температура гарячого пресування порошків боридів порівняно з карбідами була пов'язана з

необхідністю забезпечення одержання рівноважного стану двофазної системи ( $\text{TiB}_2 + \text{W}_2\text{B}_5$ ) різного складу [86]. На одержаних рентгенодифракційних спектрах від мішеней у двофазному стані виявляються піки від гексагональних кристалічних ґраток:  $\text{TiB}_2$  ( $c/a \approx 1,07$ ) й  $\text{W}_2\text{B}_5$  ( $c/a \approx 4,66$ ).

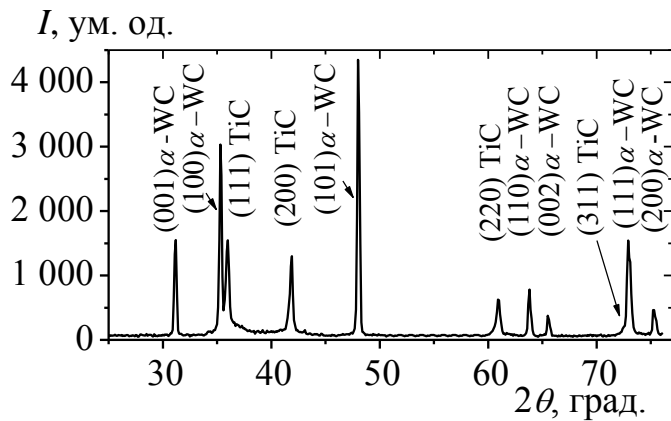


Рис. 2.2. Ділянка дифракційного спектра від мішені складу 30 мол.%  $\text{TiC}$  – 70 мол.%  $\text{WC}$

Як приклад на рис. 2.3 наведений рентгенодифракційний спектр, одержаний для мішеней квазібінарної системи складу 50 мол.%  $\text{TiB}_2$  – 50 мол.%  $\text{WB}_2$  (випромінювання  $\text{Cu-K}_\alpha$ ).

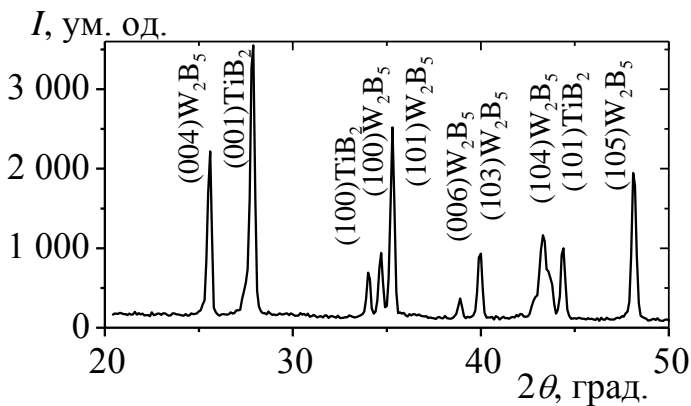


Рис. 2.3. Ділянка дифракційного спектра від мішені квазібінарної системи складу 50 мол.%  $\text{TiB}_2$  – 50 мол.%  $\text{WB}_2$

## 2.2 Високотемпературний вакуумний відпал зразків

Вакуумний відпал покриттів проводився на комплексі, що складається з установки *Rekly herrmann moritz JF1013* (Франція) й вакуумного поста *PFEIFFER HiCube 80 Eco* (Германія) (рис. 2.4).

Установка забезпечує рівномірне нагрівання в тубусі діаметром 35 мм на довжину до 70 см до температури 1 470 К з точністю утримання 0,1 К.

Вакуумний пост призначений для відкачування невеликих вакуумних об'ємів і систем. До складу поста входять мембранна помпа і турбомолекулярна помпа HiPace 80 (до 80 л/с) (відкачка безмасляна), граничний вакуум має значення  $10^{-7}$  Торр. У процесі відпалювання зразків протягом години або двох тиск залишкової атмосфери становив  $P_{\text{rem}} = 8 \cdot 10^{-7}$  Торр ( $10^{-4}$  Па) за температур 1 070, 1 270, 1 370 К. Зразки для відпалу завантажувалися в кварцову трубку, спочатку вакуумовану до тиску  $10^{-5}$  Па з подальшим нагріванням до необхідної температури зі швидкістю до 1 К/с.

### 2.3 Радіаційно-імітаційні випробування

Одночасна дія факторів космічного простору на досліджувані покриття здійснювалася на створеному в Фізико-технічному інституті низьких температур Національної академії наук України (м. Харків) комплексному імітаторі [87], схема якого подана на рис. 2.5.

Зразки встановлювалися на грань поворотного тримача (4) в криогенно-вакуумній камері (1). Опромінення здійснювалося пучком протонів і електронів, який був розгорнутий на площу  $100 \text{ см}^2$  при загальному струмі протонів і електронів 5–20 мкА. Принцип дії застосовуваного прискорювача протонів полягає в тому, що за допомогою високочастотного джерела живлення відбувається іонізація нейтрального водню  $\text{H}_2$  з утворенням іонів  $\text{H}_1^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ . Із області іонізації за допомогою витягувального електрода добуваються заряджені частинки, які проходять крізь фокусуючу систему і направляються в магнітне поле массаналізатора з кутом повороту  $60^\circ$ . Підбираючи відповідну напруженість магнітного поля можна виділяти іони потрібної маси і направляти їх в прискорювальну трубку, де за рахунок високої напруги (до 200 кВ) енергію іонів можна довести до 200 кеВ. Робочий об'єм вакуумної камери, де здійснювалися випробування, відкачувався турбомолекулярною помпою, обладнаною також азотними пастками і екранами. Час експозиції становив 14,5 годин, що відповідає дозі опромінення  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . При опроміненні температура поверхні покриття не перевищувала 370 К.



а



б

Рис. 2.4. Загальний вигляд установки для високотемпературного вакуумного відпалу Pекly herrmann moritz JF1013 (а) і вакуумний пост PFEIFFER HiCube 80 Eco (б): 1 – блок відображення та управління; 2 – турбопомпа HiPace 80; 3 – вимикач; 4 – електронний приводний агрегат; 5 – установка охолодження повітря; 6 – діафрагмова вакуумна безмасляна помпа MVP 015-2; 7 – блок живлення

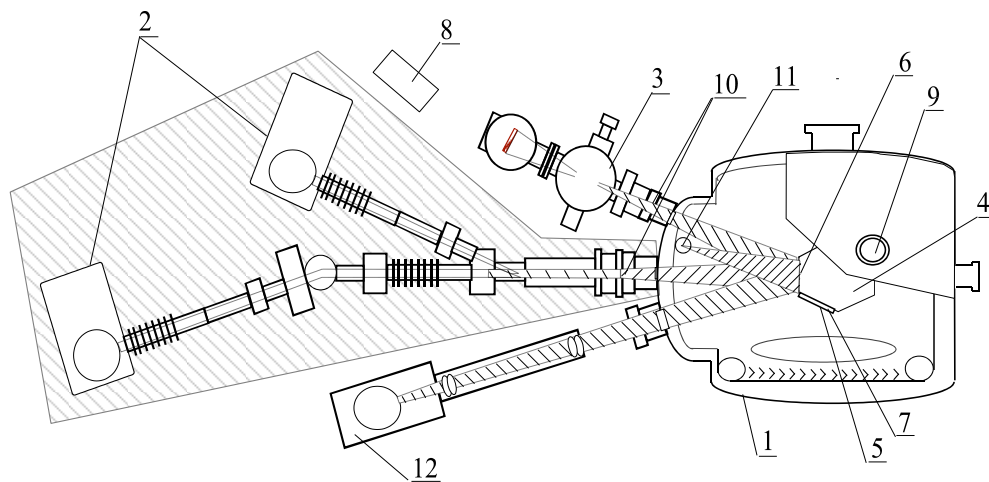


Рис. 2.5. Схема комплексного імітатора факторів космосу «КІФК»: 1 – криогенно-вакуумна камера; 2 – протонно-електронний інжектор; 3 – джерело ВУФ-випромінювання; 4 – багатопозиційний поворотний тримач зразка; 5 – зразок; 6 – зона дії радіаційних факторів на зразок; 7 – площина кріплення зразка; 8 – стояк системи керування імітаційним комплексом; 9 – електричний вакуумний роз'єм; 10 – шибєрні вакуумні затвори; 12 – джерело випромінювання Сонця

## **2.4 Методи й методики дослідження елементного складу, структури та властивостей покриттів**

### **2.4.1 Дослідження елементного складу методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії, резерфордівського зворотного розсіювання та растрової мікроскопії з мікроаналізом**

Для дослідження елементного складу в роботі були використані три взаємодоповнювальні методи: рентгенофлуоресцентна спектроскопія, яка забезпечує інтегральні дані за елементним складом з великої площі; резерфордівське зворотне розсіювання, яке дозволяє визначати розподіл елементів за глибиною матеріалу; растрова електронна мікроскопія з енергодисперсійним мікроаналізом, яка дозволяє з високою точністю визначати розподіл елементів в локальних точках малої площі.

#### **Рентгенофлуоресцентна спектроскопія**

Одне з основних завдань рентгеноспектрального аналізу – визначення концентрації елементів у багатокомпонентних покриттях. Цей метод заснований на тому, що інтенсивність спектральних ліній рентгенівського характеристичного випромінювання для кожного елемента залежить від його вмісту в зразку. Концентрацію елементів можна визначити за вторинними (флуоресцентними) спектрами емісії (рентгенофлуоресцентний аналіз – РФА). Метод РФА є неруйнівним і в ньому використовується лише характеристичне випромінювання, що забезпечує високу чутливість аналізу.

РФА проводився на спектрометрі «СПРУТ-2» виробництва АО «Укррентген» (Україна). «СПРУТ-2» (рис. 2.6) є скануючим кристал-дифракційним спектрометром, працює в діапазоні довжин хвиль від 0,035 до 7 нм (від бору до урану).

Рентгенівська трубка (РТ) опромінює досліджуваний зразок (З). За допомогою коліматора  $K_1$  формується вторинний пучок рентгенівських променів, який розкладається кристалом-аналізатором (А) (монокристалом графіту) за довжинами хвиль і реєструється сцинтиляційним детектором (Д).



Імпульси детектора обробляються вбудованою мікро-ЕОМ і передаються у вигляді масиву даних у зовнішню ПЕОМ.

Первинним збуджуючим випромінюванням виступає випромінювання рентгенівської трубки прострільного типу з Ag анодом за збуджувальної напруги 42 кВ.

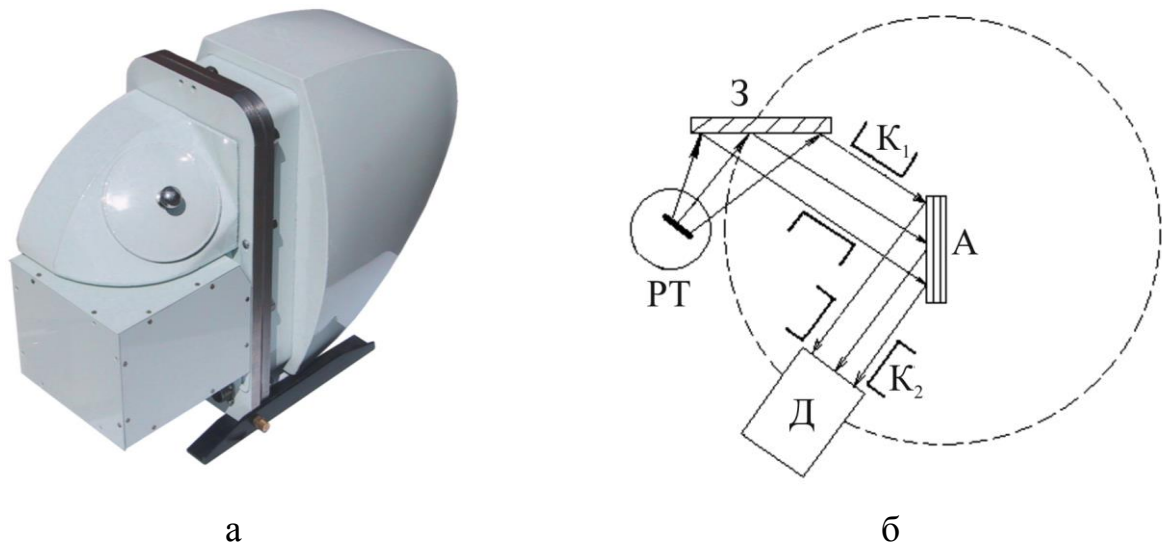


Рис. 2.6. Загальний вигляд і рентгенооптична схема спектрометра «СПРУТ-2»: РТ – рентгенівська трубка; З – зразок; А – кристал-аналізатор;  $K_1$ ,  $K_2$  – коліматори; Д – детектор

### Резерфордівське зворотнє розсіювання

Розподіл елементів за глибиною вивчався методом РЗР з використанням напівпровідникових детекторів з енергетичним розділенням 16 кеВ при вимірюванні спектрів РЗР в дослідно-технологічному центрі колективного користування «Нанотехнологій і фізичної електроніки» Білоруського державного університету (м. Мінськ) на вимірювальному комплексі (рис. 2.7), створеному на базі електростатичного прискорювача AN-2500 (енергія прискорених іонів від 500 до 2 500 кеВ).

Для аналізу розподілу прониклих домішок за глибиною опромінених зразків використовували метод РЗР іонів  $He^+$  з енергією 1,4 МеВ. При визначенні елементного і структурного складу твердих речовин розділення за глибиною становило 5 нм, а чутливість – 0,1–0,5%.



Рис. 2.7. Загальний вигляд установки для РЗР досліджень на базі електростатичного прискорювача AN-2500

### **Растрова електронна мікроскопія з ДРСДХ**

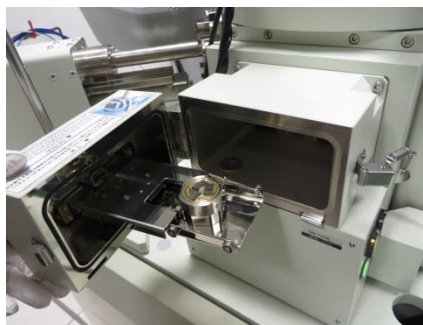
Високороздільні дослідження поверхні у поєднанні з локальним елементним аналізом виконувалися на електронному мікроскопі JEOL-JSM-7001F (Японія) з приставкою для методу дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (ДРСДХ) (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS), Oxford instruments, Великобританія) (рис. 2.8).

Принцип використання в єдиному комплексі методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії на основі електронно-мікроскопічного приладу полягає в тому, що при роботі електронного мікроскопа пучок електронів виходить із джерела – електронної гармати – і прискорюється високою напругою. При попаданні на об’єкт частина електронів розсіюється залежно від порядкового номера елемента і його оточення в кристалічній структурі, частина збуджує атоми речовини об’єкта, викликаючи при цьому характеристичне випромінювання. Аналіз спектра емітованого рентгенівського випромінювання, що виникає при взаємодії електронного пучка і атомів об’єкта, здійснювався за допомогою детектора (кристали Si з домішками Li).

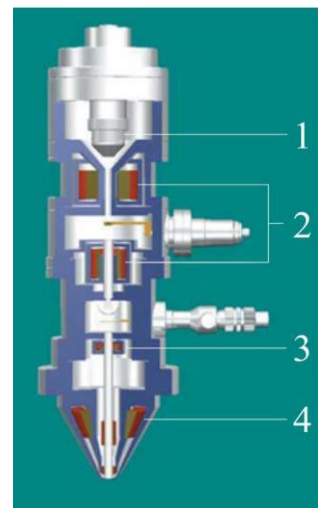
У камері мікроскопа створювався високий вакуум ( $10^{-7}$  Па) з метою мінімізації взаємодії електронів з молекулами повітря. Прискорююча напруга в дослідженнях становила 20 кВ.



а



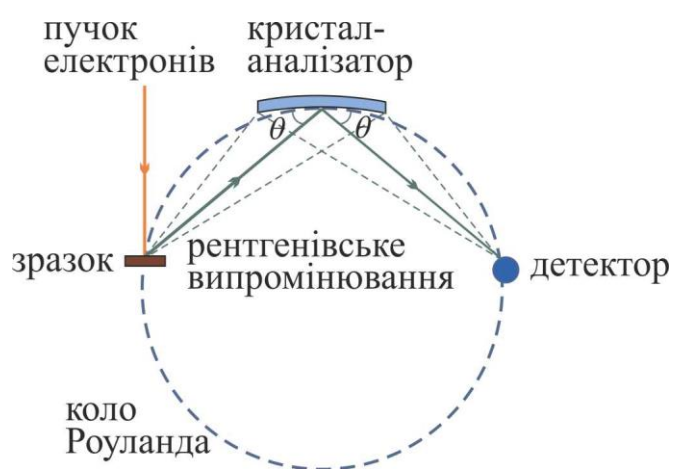
б



в



г



д

Рис. 2.8. Електронний мікроскоп JEOL-JSM-7001F: загальний вигляд (а), камера для завантаження зразків (б), принципова схема (в); загальний вигляд (г) та схематичне зображення принципу роботи (д) приставки для методу ДРСДХ: 1 – електронна гармата, 2 – конденсорні лінзи, 3 – збиральна лінза, 4 – кінцева об’єктивна лінза

## **2.4.2 Рентгенодифрактометричне та електронномікроскопічне дослідження структурного стану**

Для структурного аналізу були використані два взаємодоповнювальних методи дослідження: рентгенівська дифрактометрія і просвічувальна електронна мікроскопія високої роздільної здатності. Використання першого методу дозволяє визначити фазовий склад, з високим ступенем точності визначити міжплощинні відстані ґратки, оцінити субструктурні характеристики, дослідити напружено-деформований стан. Другий метод (прямі дослідження) дозволяє з високим розділенням візуалізувати структуру матеріалу.

### **Рентгенівська дифрактометрія**

Рентгенодифрактометричні дослідження фазового складу, структури, субструктурних характеристик і напружено-деформованого стану для випадків різного ступеня текстурованості покриттів проводились на апаратах ДРОН-3М (Буревісник, Росія) і D8 Advance (Bruker-AXS, Germany), які працюють за схемою  $\theta$ - $2\theta$  з фокусуванням за Бреггом-Брентано (рис. 2.9).

Гоніометричний пристрій (блок 8 на рис. 2.9) призначений для формування падаючого на зразок і дифрагованого рентгенівських пучків, узгодженого обертання зразка і детектора, а також для одержання даних про кути дифракції та інтенсивності дифракційних максимумів.

Для дослідження покриттів використовувалася реєстрація як в дискретному, так і безперервному режимах. При реєстрації на діаграмну стрічку потенціометра столик із зразком і лічильник спільно і безперервно поверталися навколо осі гоніометра (зі співвідношенням кутових швидкостей 1:2) із заданою кутовою швидкістю 2 град/хв. За швидкості діаграмної стрічки 12 мм/хв, швидкість реєстрації становила 6 мм/град. Для поточечної реєстрації використовувалися розробки НТУ «ХПІ» – електронні блоки керування і передачі інформації (БКІП-2), (БКІП-3М). При дискретному режимі реєстрації

крок сканування становив  $\theta = 0,01-0,1$  град., час експозиції – 40–100 с. Аналіз фазового складу проводився з використанням картотеки ASTM.

Ступінь досконалості текстури ( $\Delta\psi$ ) визначався за шириною на половині висоти дифракційного рефлексу, знятого при  $\psi$ -скануванні.

Для визначення напруженого стану використовувався метод побудови « $\sin^2\psi$ -графіків». Він заснований на тому, що за наявності макронапружень кожен елемент зразка у разі плоско-напруженого стану зазнає дії двох головних напружень  $\sigma_1, \sigma_2$ .

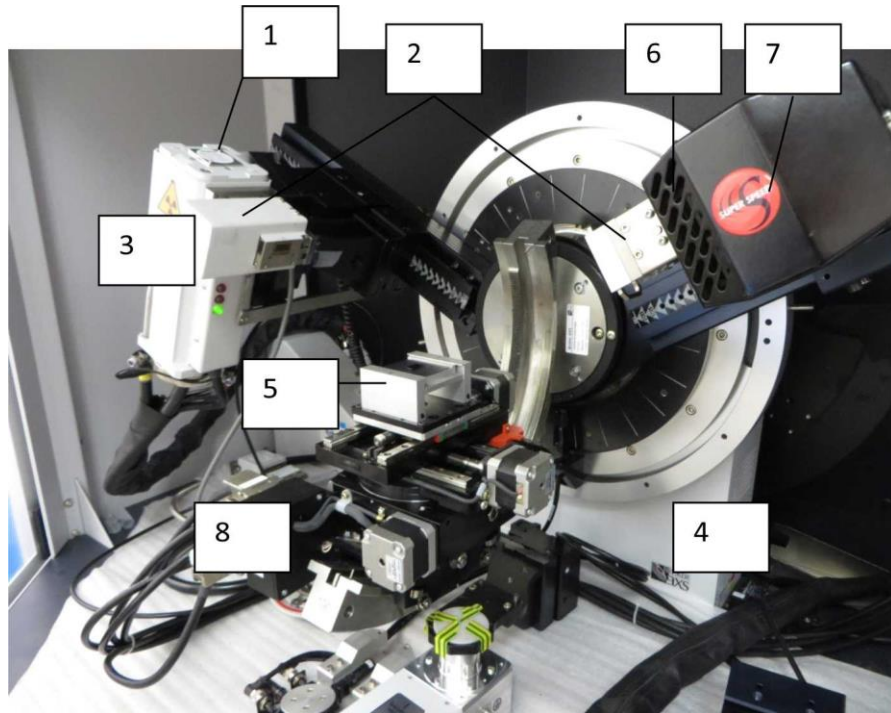
Напружений стан можна визначити способом похилих зйомок [88] із співвідношення (див. пояснення на рис. 2.11)

$$\frac{d_{\phi,\psi} - d_{\perp}}{d_0} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi . \quad (2.1)$$

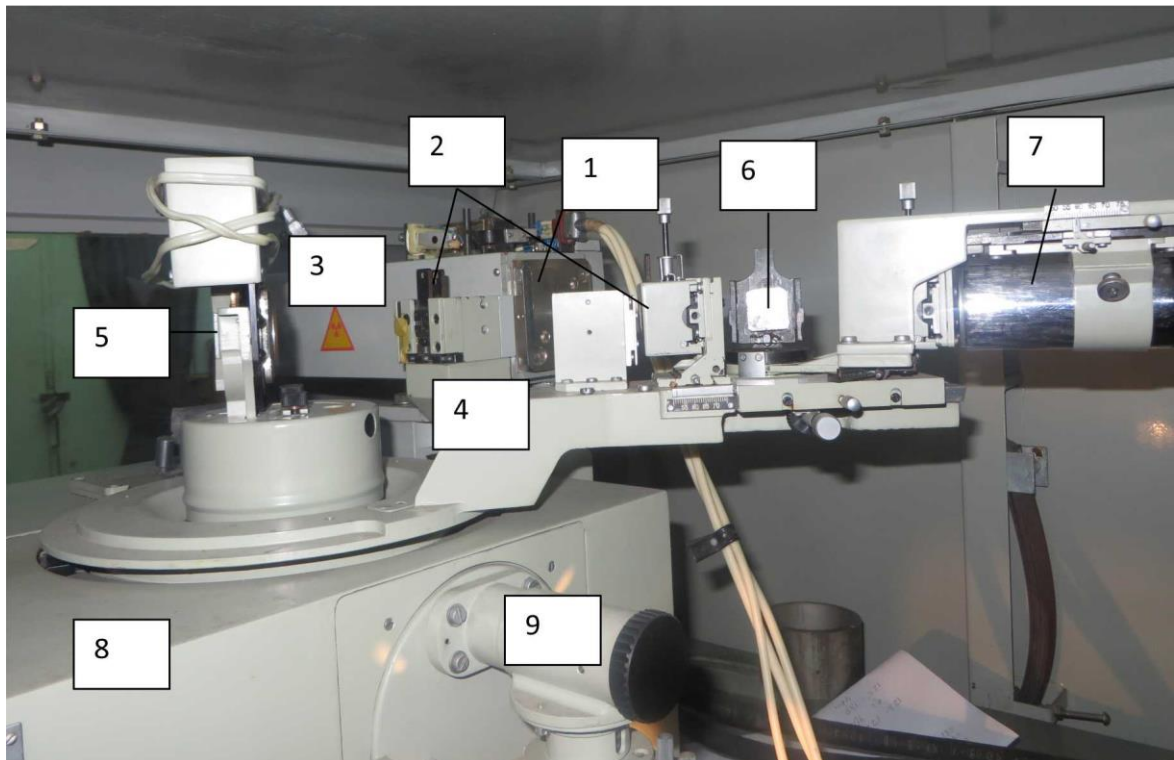
Оскільки між  $(d_{\phi,\psi} - d_{\perp})/d_0$  і  $\sin^2 \psi$  наявна лінійна залежність, кутовий коефіцієнт в рівнянні дає величину напруження  $\sigma_{\phi}$ .

Якщо зробити кілька похилих зйомок в один або обидва боки під різними кутами  $\psi$  при незмінному куті  $\phi$  (рис. 2.10) і побудувати графічну залежність  $(d_{\phi,\psi} - d_{\perp})/d_0$  від  $\sin^2 \psi$ , то за відсутності особливостей вона буде прямою лінією з кутовим коефіцієнтом  $tg\gamma = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{\phi}$  (рис. 2.11).

У разі кубічної ґратки базовими для визначення пружної макродеформації, окрім площин текстури, використовувались відображення від площин (420), (422) та (511) під відповідними до площин текстури кутами  $\psi$ . У разі полікристалічних покриттів використовувалася стандартна схема зйомки віддзеркалень від площини (511) при кутах нахилу  $30^\circ, 45^\circ$  і  $60^\circ$ . У разі сильної текстури ( $\Delta\psi < 10^\circ$ ) для зйомки використовувався модифікований « $\sin^2\psi$ -метод», в якому проводилася зйомка дифракційних піків від площини текстури, а також від площин (331), (420), (422) і (511) під відповідними кристалографічними кутами до площини текстури. Вигляд графіка наведений у правій частині рис. 2.11.



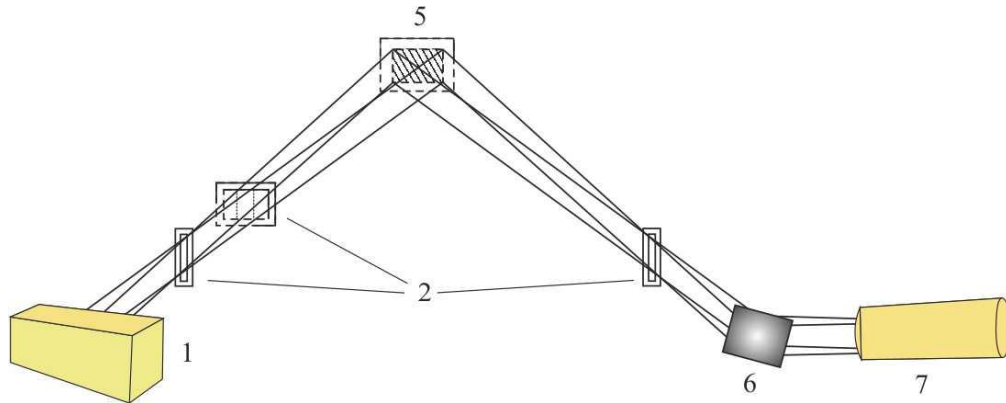
а



б

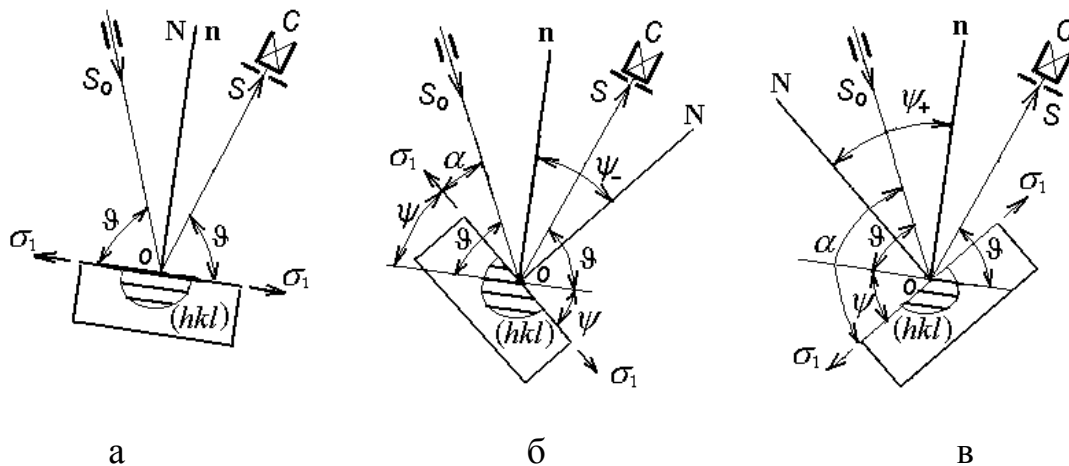
Рис. 2.9, аркуш 1. Загальний вигляд з поблочним деталюванням дифрактометрів D8 Advance (Bruker) (а) та ДРОН-3М (Буревісник) (б)





В

Рис. 2.9, аркуш 2. Схема ходу рентгенівських променів з фокусуванням за Бреггом-Брентано (в). На рисунках а–в введені такі позначення: 1 – рентгенівська трубка; 2 – щілинні пристрої; 3 – кожух трубки; 4 – кронштейни; 5 – приставка із зразком; 6 – графітовий монохроматор; 7 – детектор; 8 – гоніометр; 9 – підсвічування шкали гоніометра



а

б

в

Рис. 2.10. Схеми перпендикулярної і двосторонньої похилої зйомки:  $\alpha = \vartheta$ ,  $\psi = 0$  (а);  $\alpha = \vartheta - \psi_-$ ,  $\psi \neq 0$  (б);  $\alpha = \vartheta + \psi_+$ ,  $\psi \neq 0$  (в): О – вісь гоніометра; С – лічильник;  $S_0$  і  $S$  – вектори падаючого і дифрагованого променів;  $\mathbf{n}$  – вектор нормалі до відбиваючих площин ( $hkl$ );  $\mathbf{N}$  – вектор нормалі до площини зразка,  $\alpha$  – кут між площиною поверхні зразка и падаючим променем

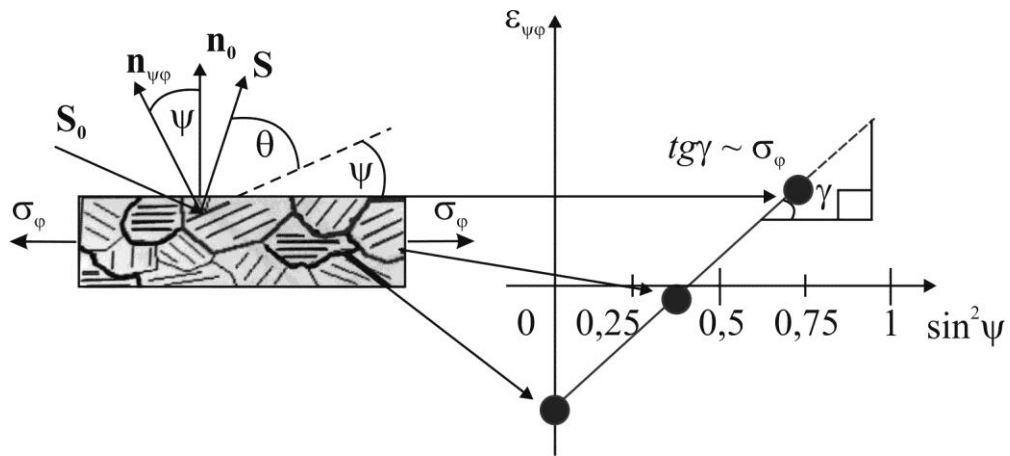


Рис. 2.11. Схема визначення напружено-деформованого стану шляхом побудови « $\sin^2 \psi$ -графіків»

На рис. 2.11 введені такі позначення:  $S_0$  – вектор первинного рентгенівського пучка;  $S$  – дифракційний вектор;  $n_0$  – вектор нормалі до поверхні зразка;  $n_{\psi\varphi}$  – вектор нормалі до відбиваючих площин;  $\theta$  – кут дифракції;  $\sigma_\varphi$  – діюча напруга;  $\varepsilon_{\psi\varphi}$  – макродеформація ( $\varepsilon_{\psi\varphi} = (d_{\psi\varphi} - d_\perp) / d_0$ );  $\gamma$  – кут нахилу деформаційної прямої  $\varepsilon_{\psi\varphi} = f(\sin^2 \psi)$

### Прозвічувальна електронна мікроскопія високої роздільної здатності

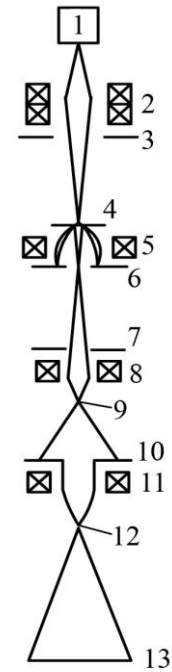
Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на електронному мікроскопі ПЕМ-125К (рис. 2.12 а) із застосуванням збільшення 450 000 за прискорюючої напруги 100 кВ.

Для виготовлення зразків, які необхідні для прямого спостереження, використовувалася методика поперечних зрізів: 1) стадія механічного, 2) стадія іонного стоншення. Механічна обробка зразків виконується на шліфувальному крузі з використанням алмазних паст. Друга стадія підготовки зразків проводиться іонами  $Ag^+$  на установці іонного стоншення за допомогою двох іонних гармат (рис. 2.13). Стоншення проводилось у вакуумній камері, яка відкачувалася за допомогою форвакуумної та дифузійної pomp до залишкового тиску  $10^{-4}$  Па. Робочі параметри іонних гармат для аргону становили: робочий вакуум після напуску газу  $P_{Ar} = 10^{-2}$  Па, прискорююча напруга  $U_{ac} = 5$  кВ, струм розряду  $I_{dis} = 7$  мА, струм пучка  $I_b = 60$  мкА.





а



б

Рис. 2.12. Просвічувальний електронний мікроскоп високої роздільної здатності ПЕМ-125К: загальний вигляд (а) та схема ходу променів (б) [89]: 1 – електронна гармата; 2 – конденсорний блок; 3 – освітлювальна діафрагма; 4 – зразок у предметній площині об’єктивної лінзи; 5 – об’єктивна лінза; 6 – апертурна діафрагма, задня фокальна площина об’єктивної лінзи; 7 – площина першого проміжного зображення, предметна площина для проміжної лінзи, проміжна діафрагма; 8 – проміжна лінза; 9 – фокальна площина проміжної лінзи; 10 – площина другого проміжного зображення, проєкційна діафрагма; 11 – проєкційна лінза; 12 – фокальна площина проєктива; 13 – кінцеве зображення. Робочий вакуум у колоні мікроскопа становить  $10^{-6}$  Торр

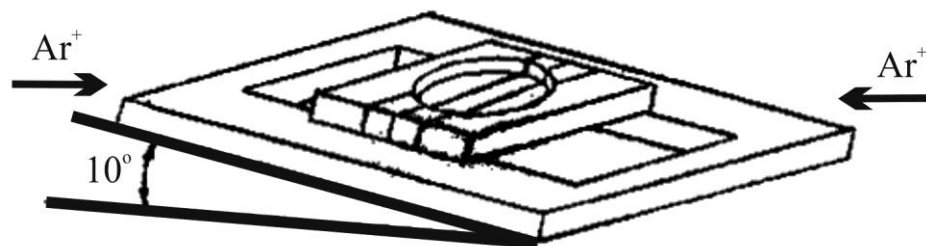


Рис. 2.13. Схема установки для іонного стоншення зразків

### 2.4.3 Визначення фізико-механічних характеристик: твердості, модуля пружності, адгезійної міцності, коефіцієнта тертя

Для вивчення механічних характеристик у роботі використовувались методи індентування і скретч-тестування. Перший дозволяє визначити твердість і модуль пружності покриття, а другий – визначити коефіцієнт тертя покриття та адгезійну міцність покриття до підкладки.

#### Визначення твердості і модуля пружності

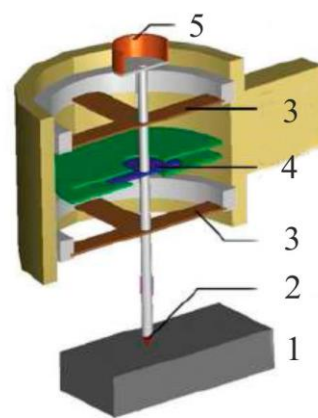
Визначення твердості і модуля пружності здійснювалось на вимірювальних обладнаннях 402MVD (фірма Instron Wolpert Wilson Instruments) і Nano Indenter G200 (MES Systems, USA). Твердомір 402MVD (рис. 2.14) призначений для визначення механічних характеристик методом мікроіндентування, де індентором є алмазна пірамідка Віккерса, при навантаженнях 100, 250, 500, 1 000 та 2 000 Н. Розділення за навантаженням становить 3 мН. Для кріплення зразка була використана платформа із розмірами 70 мм х 45 мм, переміщення якої забезпечує в експерименті порівняння твердості віддалених точок на покритті.

Для визначення твердості і модуля пружності в тонких поверхневих шарах був використаний метод наноіндентування на приладі Nano Indenter G200 (MES Systems, USA), який використовує тригранну алмазну пірамідку Берковича з радіусом закруглення при вершині приблизно 100 нм (рис. 2.15).

Схема вимірювання нанотвердості наведена на рис. 2.16, де 1 – крива навантаження, 2 – крива розвантаження,  $F_{\max}$  – максимальне навантаження, прикладене на індентор;  $h_{\max}$  – глибина проникнення індентора при  $F_{\max}$ ;  $h_f$  – глибина відбитка після розвантаження;  $h_c$  – глибина контакту індентора з матеріалом;  $h_s$  – частина глибини проникнення індентора, де контакт з матеріалом відсутній через утворення в матеріалі поглиблення навколо індентора;  $dF/dh$  – контактна жорсткість. Цикл динамічного індентування здійснювався впродовж 30 с із записом діаграм в координатах  $F$ ,  $h_D$  ( $F$  – прикладене навантаження,  $h_D$  – глибина проникнення індентора).



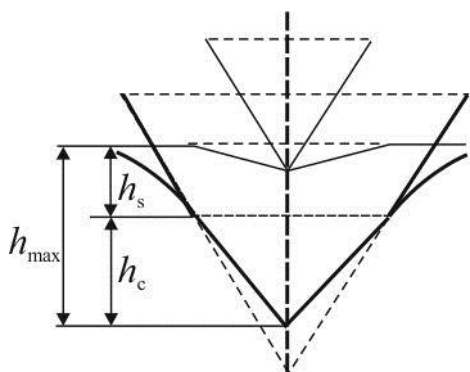
Рис. 2.14. Загальний вигляд мікротвердоміра 402MVD фірми Instron Wolpert Wilson Instruments



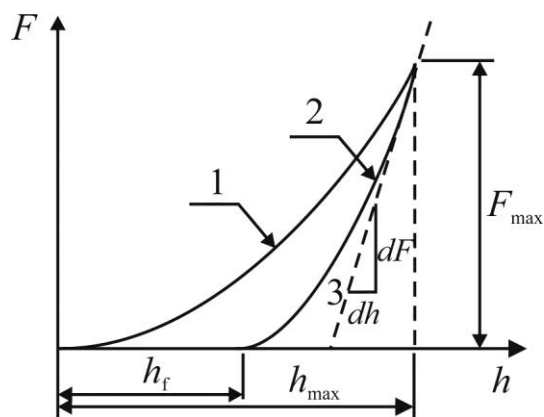
а

б

Рис. 2.15. Загальний вигляд (а) і принципова схема (б) приладу Nano Indenter G200: 1 – зразок, 2 – індентор, 3 – листовая ресора, 4 – датчик ємності, 5 – електромагнітна котушка



а



б

Рис. 2.16. Схема взаємодії індентора з матеріалом (а) та діаграма динамічного індентування (б)

Аналіз навантажувальних кривих виконаний за методикою Олівера і Фарра [90].

Твердість знаходиться за формулою

$$H = F_{\max} / A, \quad (2.2)$$

де  $A$  – площа контакту при навантаженні  $F$ ,  $A = k \cdot h_c$ ;  $k$  – коефіцієнт, який враховує форму індентора (за стандартом ISO 141577 для пірамідки Берковича  $k = 23,96$ ).

Модуль пружності  $E$  (модуль Юнга) можна знайти з виразу для контактної жорсткості

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E. \quad (2.3)$$

Точність вимірювання глибини відбитка становить  $\pm 0,04$  нм. Для зменшення впливу підкладки на значення твердості вимірювання нанотвердості зразків з покриттям проводилося до глибини 200 нм. При цьому відбитки наносилися на відстані 15 мкм один від одного. На кожному зразку було проведено не менше п'яти вимірів з використанням модуля безперервного контролю жорсткості CSM (continuous stiffness measurement).

### **Визначення адгезійної міцності та коефіцієнта тертя**

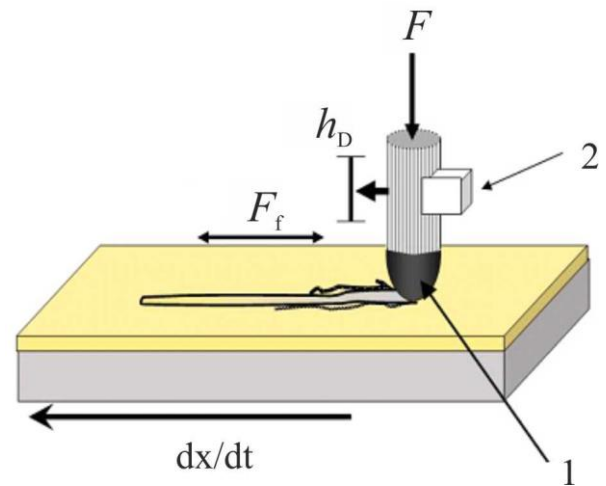
Визначення адгезійної і когезійної міцності, стійкості до подряпування, з'ясування механізму руйнування і знаходження коефіцієнта тертя покриттів виконувалося на скретч-тестері Revetest (CSM Instruments) (рис. 2.17).

На поверхню покриття алмазним сферичним індентором типу «Роквелл С» із радіусом заокруглення 200 мкм наносилися подряпини при навантаженні, яке безперервно збільшувалося. Одночасно реєструвалися потужність сигналу акустичної емісії (АЕ), коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора, а також величина нормального навантаження. Для одержання достовірних результатів на поверхню кожного зразка з покриттям наносилося по три подряпини. Випробування проводилися за таких умов: навантаження на індентор збільшувалося з 0,9 до 70 Н, швидкість переміщення

індентора становила 1 мм/хв, довжина подряпини – 10 мм, швидкість прикладення навантаження – 6,91 Н/хв, частота дискретності сигналу – 60 Гц, потужність сигналу акустичної емісії – 9 дБ.



а



б

Рис. 2.17. Загальний вигляд установки Revetest (а) та схема скретч-тестування (б): 1 – індентор, 2 – акустичний датчик,  $F$  – прикладене навантаження (постійне або таке, що збільшується),  $h_D$  – сенсор глибини проникнення,  $F_f$  – датчик сили тертя,  $dx/dt$  – швидкість переміщення індентора

У результаті випробувань були визначені мінімальні (критичні) навантаження:  $L_{C1}$  відповідає початку проникнення індентора в покриття,  $L_{C2}$  – появі першої тріщини,  $L_{C3}$  – появі скупчень тріщин,  $L_{C4}$  – відшаровуванню деяких ділянок покриття,  $L_{C5}$  – сколенню покриття або його пластичному стиранню до підкладки.

## 2.5 Математична обробка даних структурного аналізу [19, 28, 31]

Для математичної обробки даних структурного аналізу побудований алгоритм аналізу складних профілів на основі чисельних методів та розроблений програмний пакет «SpecDec». Для підтвердження адекватності математичної моделі при дослідженні структури і субструктурних характеристик нанокристалічних конденсованих матеріалів був використаний програмний продукт «New-profile» (НТУ «ХПІ»).

### 2.5.1 Задача аналізу експериментального спектра

Серед математичних задач вирізняється клас задач, розв'язки яких нестійкі до малих змін вихідних даних. Вони характеризуються тим, що як завгодно малі зміни вихідних даних можуть спричиняти як завгодно великі зміни розв'язків. Такі задачі належать до класу некоректно поставлених задач [91], однією з яких є розділення складних спектрів на індивідуальні компоненти.

Необхідність декомпозиції складного профілю на елементарні складові дуже часто виникає при первинній обробці будь-якої спектральної інформації. Для розв'язання цієї задачі існує й інтенсивно розробляється велика кількість методів [92–97]. Найбільш поширені спектри величин, які залежать від однієї змінної. Розрізняють такі види їх обробки [98]: виключення фону зі спектра; дослідження форми спектральних ліній, яким в спектрах відповідають піки; розділення спектра на складові компоненти і визначення інтенсивності кожної.

Використання чисельних методів для вирішення поставленої задачі передбачає апроксимацію результатів експерименту деякою функцією. Залежно від мети дослідження та накладених вимог точності обробки апріорної інформації вибирається поліноміальна інтерполяція, апроксимація раціональними функціями, сплайнами тощо. Далі за наявності аналітичної функції теоретичного спектра проводиться математична процедура пошуку індивідуальних компонент із використанням лінійного методу найменших квадратів (МНК) для підбору їх параметрів.

У результаті аналізу складного дифракційного спектра визначаються число рефлексів, форма їх контурів і характерні параметри. За обчисленими параметрами індивідуальних компонент знаходять характеристики досліджуваного кристалічного матеріалу: з положення максимуму рефлексу – міжплощинні відстані кристаліту; розширення рефлексу свідчить про наявність дислокаційних дефектів (упорядкованих та/або неупорядкованих); зміну інтенсивності можуть викликати наявність переважно орієнтованих кристалітів

(ступінь досконалості текстури) та/або наявність точкових дефектів (мікроспотворень).

### 2.5.2 Математична модель апаратурного спектра

Дослідження прикладних задач, як правило, починається з побудови і аналізу найпростішої наближеної математичної моделі досліджуваного об'єкта. Проте в подальшому часто виникає необхідність уточнення моделі для досягнення більш повної відповідності її об'єкту. При побудові нової моделі корисно максимально використовувати досвід і результати, одержані на першому етапі. Часто процес послідовного розвитку і уточнення моделі повторюється неодноразово [99].

Математична модель заснована на спрощенні, ідеалізації, тому вона є наближеним описом об'єкта, а результати, що одержуються при аналізі моделі, завжди мають для об'єкта наближений характер, їх точність визначається ступенем відповідності, адекватності моделі й об'єкта.

Метод проведення аналізу апаратурних рентгенодифракційних даних побудований на припущенні, що одержаний експериментально дискретний спектр  $f(x)$  є суперпозицією некорисних сигналів і  $n$  рефлексів, кожен з яких має дзвоноподібну форму і характеризується своїми параметрами: положенням максимуму на шкалі кутів сканування  $x_{0i}$ , інтенсивністю в максимумі  $I_{0i}$ , шириною на половині висоти  $\omega_{H0i}$ ,  $i = 1-n$ . Реалізація методу включає три етапи.

I. Попередній етап:

- 1) апроксимація початкових даних теоретичною функцією  $g(x)$ ;
- 2) виключення некорисних сигналів.

II. Декомпозиція апаратурного спектра:

- 1) підбір параметризованих функцій  $I(x)$ , які найкращим чином описують експериментальні дані;
- 2) пошук максимумів теоретичної функції;

3) обчислення початкового наближення параметрів рефлексів  $x_{0i}$ ,  $I_{0i}$ ,  $\omega_{H0i}$  із використанням методу найменших квадратів (МНК).

III. Уточнення параметрів рентгенівських рефлексів шляхом зменшення суми квадратів відхилень експериментальної кривої від теоретичної (МНК).

Із практики аналізу даних відомо, що будь-яка множина сигналів є об'єднанням інформаційних (корисних) та неінформаційних (фонових і шумових) сигналів. Загальне у фоні і шуму те, що вони обидва спотворюють або гасять корисні сигнали; різниця – в походженні: фон – компонента детермінованого, шум – випадкового виникнення.

$$f(x) = p(x) + b(x) + c(x), \quad (2.4)$$

де  $p(x)$ ,  $b(x)$ ,  $c(x)$  – відповідно корисна, фонові і шумові компоненти [100].

Корисна компонента  $p(x)$  є сумою  $i$  елементарних параметризованих функцій рефлексів, локалізованих у  $i$ -му вузькому діапазоні значень аргументу:

$$p(x) = \sum_{i=1}^n I_i(x). \quad (2.5)$$

Для рентгенівських рефлексів модельними функціями  $I(x)$  найчастіше виступають дзвоноподібні функції типу Гаусса, Лоренца (Коші), Пірсона з параметрами  $x_0$ ,  $I_0$ ,  $\omega_{H0}$  [101].

#### 1. Функція гауссового типу

$$I(x) = I_0 \cdot \exp\left(-\ln 2 \frac{(x - x_0)^2}{(\omega_{H0} / 2)^2}\right). \quad (2.6)$$

#### 2. Функція Пірсона

$$I(x) = I_0 / \left(1 + \frac{(2^{1/m} - 1) \cdot (x - x_0)^2}{(\omega_{H0} / 2)^2}\right)^m, \quad (2.7)$$

де  $m$  – коефіцієнт форми.



При  $m = 1, 2$  та  $3/2$  з формули (2.7) одержують співвідношення (2.8–2.10).

3. Функції лоренцевого типу:

$$I(x) = I_0 / \left( 1 + \frac{(x - x_0)^2}{(\omega_{H0} / 2)^2} \right), \quad (2.8)$$

$$I(x) = I_0 / \left( 1 + \frac{(2^{1/2} - 1) \cdot (x - x_0)^2}{(\omega_{H0} / 2)^2} \right)^2, \quad (2.9)$$

$$I(x) = I_0 / \left( 1 + \frac{(2^{1/1.5} - 1) \cdot (x - x_0)^2}{(\omega_{H0} / 2)^2} \right)^{1.5}. \quad (2.10)$$

Критерієм точності знайдених індивідуальних параметрів рефлексів виступає відносне значення середнього квадрата відхилення експериментальної кривої від теоретичної в точках рентгенівського профілю:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{j=0}^N [g(x_j) - f(x_j)]^2}{\sum_{j=0}^n f^2(x_j)} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

де  $f(x_j)$  і  $g(x_j)$  – експериментальні та теоретичні значення інтенсивності для  $N$  значень кутів  $x_j$  на шкалі сканування,  $j=1 - N$ .

### 2.5.3 Використання програмних пакетів «SpecDec» і «New-profile» для обробки рентгенодифракційних даних

На основі чисельних методів побудований алгоритм аналізу складних експериментальних спектрів та розроблений програмний продукт «SpecDec» мовою програмування Java 8 (рис. 2.18).

Створений програмний продукт дозволяє:

- створювати бази даних за результатами проведених експериментів;
- зберігати бази даних для наступного використання;

- проводити обробку як всього рентгенодифракційного спектра, так і його ділянки;
- здійснювати автоматичну декомпозицію складного спектра та/або задавати в ручному режимі положення рефлексів;
- здійснювати подальше уточнення параметрів модельних функцій і при цьому наочно спостерігати процес застосування методу найменших квадратів на екрані;
- експортувати графік у формат .png тощо.

Розробка «New-profile» (НТУ «ХП») призначена для комплексної обробки рентгенодифракційних даних (рис. 2.19). Всі функції пакета можна умовно розділити на кілька груп: введення-виведення даних, попередня обробка, робота з профілями ліній, аналіз структури і субструктур та допоміжні операції. Велика частина розрахункових процедур має універсальний характер і може використовуватися для різних видів аналізу.

Для попередньої обробки таких даних обов'язковими є такі етапи: згладжування, відділення фону (у програмі закладено три різних методи відділення фону) і виключення  $K_{\alpha 2}$ -складової дублету (основний варіант – за методом Речінгера). При декомпозиції складних профілів в програмі використовується методика повнопрофільного аналізу. Тобто, будується модельне уявлення, яке послідовно уточнюється, шляхом додавання нових функцій і коригуванням їх параметрів для найкращого збігу з реальним профілем. Для пошуку оптимальних значень параметрів використовуються такі методи мінімізації: Хука-Дживса, Нелдера-Міда, спряжених напрямків Пауела, Давідона-Флетчера-Пауела і Левенберга-Маркуарта [95–97].

Результат декомпозиції складного профілю на складові (кількість, інтенсивність і положення рефлексів) може бути основою для проведення якісного фазового аналізу. Для цього використовується електронна база картотеки ASTM, робота з якою передбачена в ручному (вибірка відповідно до фільтрів запитів) або напівавтоматичному (список карток переглядається і порівнюється з виявленими рефлексами) режимах.

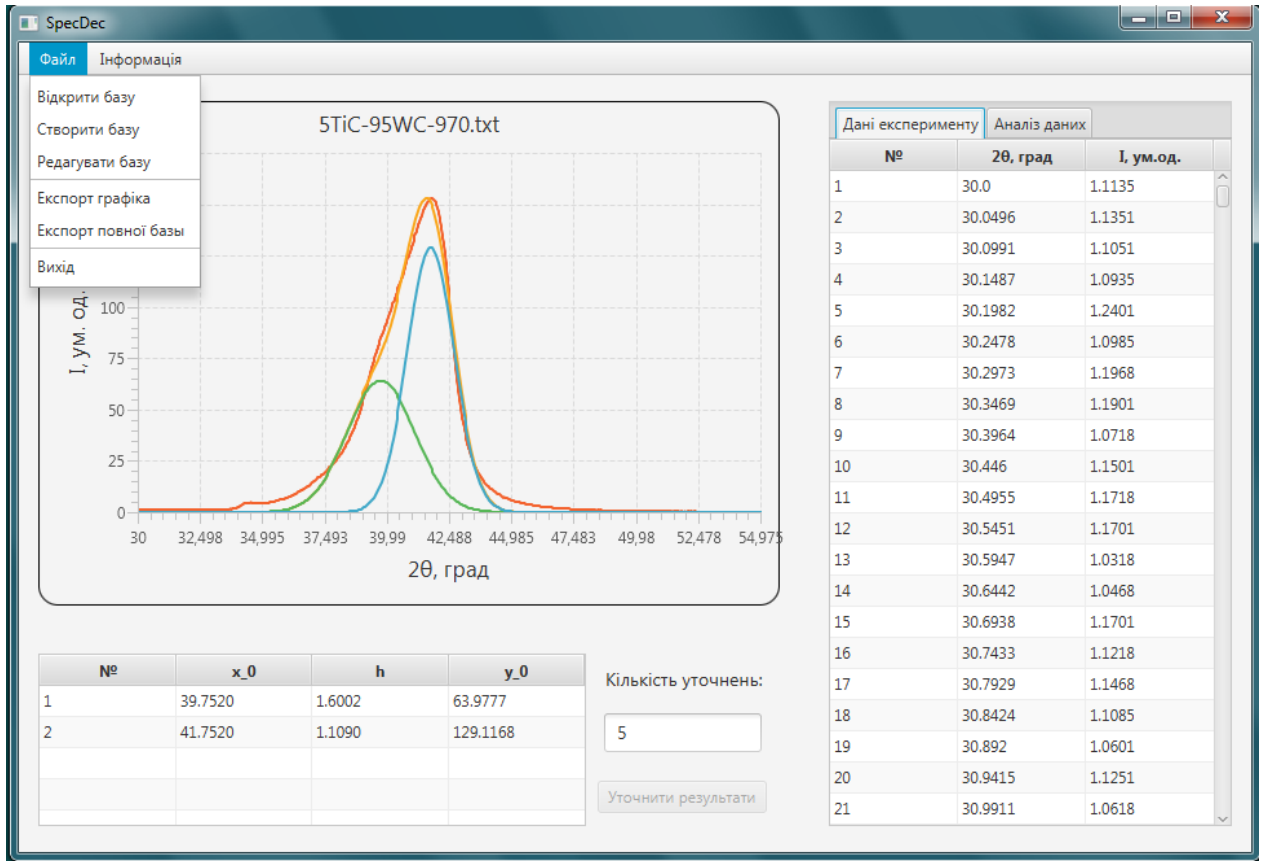


Рис. 2.18. Інтерфейс програми «SpecDec» з результатами обробки

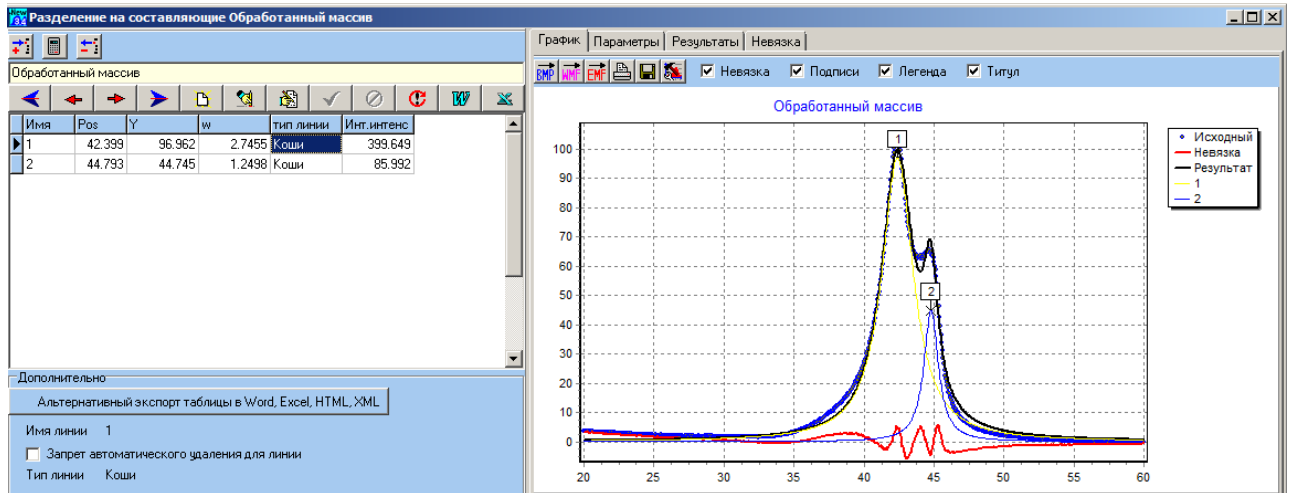


Рис. 2.19. Обработка рентгенодифракционных данных программой «New-profile»

## Висновки до розділу 2

1. Виходячи з необхідності одержання високооднорідних за складом та структурою на великій площині покриттів квазібінарних боридних і карбідних систем в роботі був використаний метод магнетронного розпилення в інертній атмосфері аргону.

2. Шляхом варіювання елементного складу розпилювальної мішені, температури підкладки, потенціалу зміщення при осадженні покриттів, їх постконденсаційного відпалу та іонного опромінення є можливість одержати конденсати іонно-плазмовими методами з матеріалів квазібінарних систем  $TiC-WC$  та  $TiB_2-WB_2$  з широким спектром фазово-структурних станів, субструктурних характеристик та фізико-механічних властивостей, для встановлення зв'язку між якими необхідно застосовувати комплексні методи аналізу.

3. Необхідною умовою одержання адекватних результатів фазово-структурного аналізу є використання спеціалізованих програмних пакетів обробки складних спектрів, для чого запропоновано використання двох взаємодоповнювальних розробок «SpecDec» і «New-profile».

4. Застосування у роботі комплексу взаємодоповнювальних методів аналізу (рентгенофлуоресцентної спектроскопії, резерфордівського зворотного розсіювання, растрової мікроскопії з мікроаналізом, рентгенодифракційного аналізу, просвічувальної електронної мікроскопії високої роздільної здатності, мікро- і наноіндентування, скретч-тестування) дозволяє на макро-, мікро- та нанорівнях встановити необхідний для структурної інженерії зв'язок між фазово-структурним та напружено-деформованим станами, субструктурними характеристиками та фізико-механічними властивостями.

### РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНА ІНЖЕНЕРІЯ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Ti-W-C

Як впливає з літературного огляду, одержання іонно-плазмовими методами покриттів квазібінарних систем на основі фаз проникнення із заданими функціональними властивостями є одним із напрямів, що найбільш інтенсивно розвиваються в останні роки. Це насамперед визначається високими механічними властивостями покриттів, досягнення яких можливо в системах такого типу в результаті розшарування [37, 102, 103].

Нерівноважний стан, у якому знаходиться матеріал впродовж його осадження з іонно-плазмових потоків, робить структуру покриттів надзвичайно чутливою до дії термічного фактора і радіаційного впливу [9, 104, 105]. Дуже істотно така чутливість структурного стану до зовнішніх впливів проявляється при формуванні конденсатів фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці. Застосування карбідних покриттів у новій техніці за умов впливу потужних потоків електромагнітного випромінювання енергетичних часток, підвищених температури і тиску висуває особливі вимоги до радіаційної та термічної стабільності структури таких матеріалів.

Серед карбідів перехідних металів найбільшу теплоту утворення, а тому найбільшу стабільність до терморадіаційного впливу, мають карбіди металів IV групи елементів, а найменша теплота утворення властива карбідам металів VI групи [34]. Утворення квазібінарної системи TiC-WC із карбідів металів TiC (IV група) і WC (VI група) під час осадження дозволяє одержати в одному сплаві унікальне поєднання компонент, що знаходяться в термодинамічно стабільному (TiC) і метастабільному (WC) фазових станах. Така комбінація може стати за основу одержання матеріалів з унікальним структурним станом і високими функціональними (передусім механічними) властивостями.

Цей розділ присвячений вивченню впливу термічного фактора й радіаційного опромінення на зміну елементного та фазового складу, структури і субструктурного стану в покриттях квазібінарної системи TiC-WC із різним молярним вмістом складових бінарних компонент, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні.

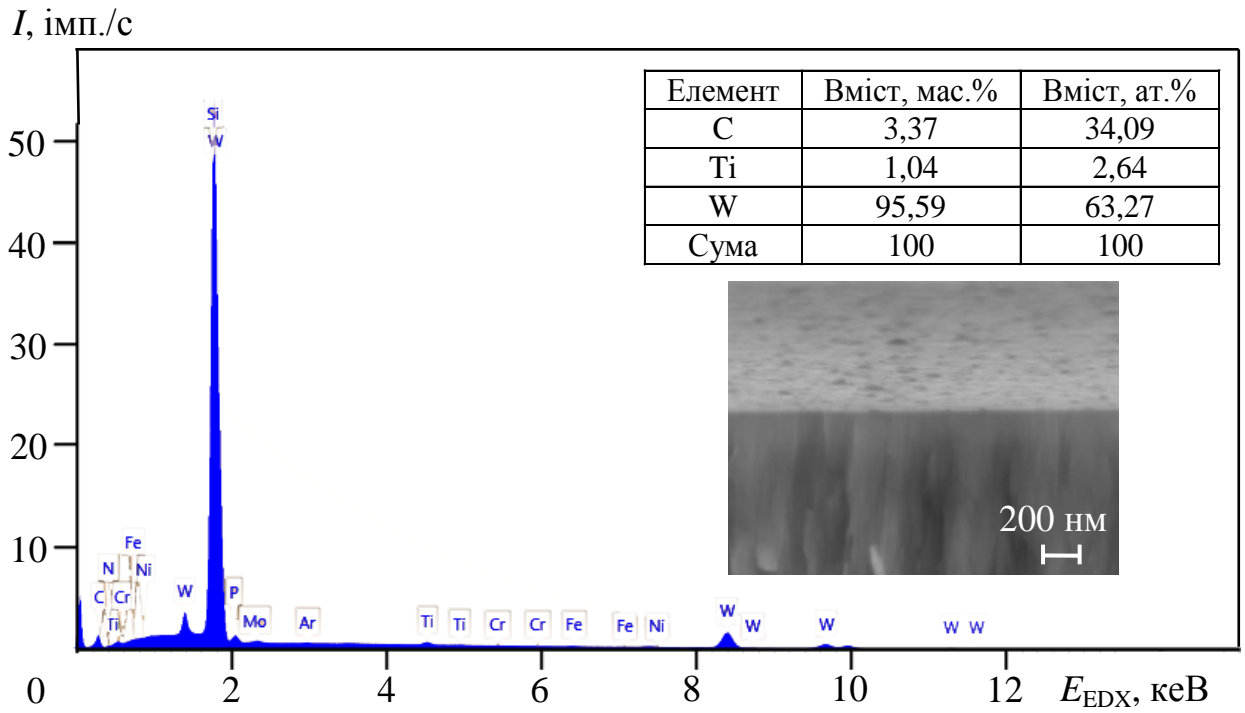
### **3.1 Вплив складу мішені й термічного фактора на елементний та фазовий склад і структуру покриттів системи Ti-W-C [11, 14, 18, 30]**

#### **3.1.1 Залежність елементного складу покриттів від складу розпилювальної мішені та температури підкладки під час осадження**

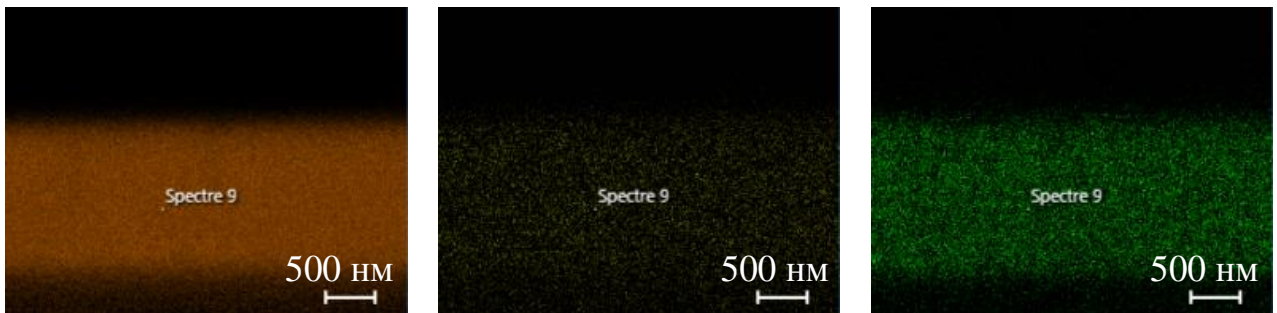
Вивчення елементного складу проводилося методом аналізу енергодисперсійних спектрів на приладі, описаному в п. 2.4.1. На рис. 3.1, 3.2 наведені типові спектри, растрові електронно-мікроскопічні знімки бічної поверхні покриттів, одержаних розпиленням мішеней складу 5 мол.% TiC–95 мол.% WC і 90 мол.% TiC–10 мол.% WC за температури осадження  $T_S = 970$  К, а також карти розподілу елементів за товщиною покриття для зразків із малим вмістом Ti.

Із рис. 3.1 бачимо достатньо рівномірний розподіл атомів W і C в об'ємі покриття й утворення ділянок неоднорідності в результаті збіднення на атоми Ti. Самі зерна при цьому мають стовпчасту форму, що відповідно до моделі Торнтонна [106] характерно для порівняно невисокої рухливості осаджуваних атомів і визначається в даному разі основними металічними атомами – важкими атомами вольфраму. У разі покриттів з відносно великим вмістом атомів Ti (рис. 3.2) проявляється волокнистий характер структурного стану, притаманний для щільного заповнення об'єму покриття за високої рухливості осаджуваних атомів [106].

Одержані на основі такого елементного аналізу дані узагальнені в табл. 3.1. Бачимо, що порівняно з розпилюваними мішенями покриття збагачуються важкими атомами вольфраму. Причиною такої відмінності може бути вторинне селективне розпилення з осаджуваної поверхні більш легких атомів Ti й C. До того ж, із збільшенням відносного вмісту атомів титану в мішені інтенсивність вторинного розпилення посилюється, що проявляється у зміні атомного співвідношення Ti і W в покриттях по відношенню до мішеней від 0,78 (при розпиленні мішені складу 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC) до 0,52 (при розпиленні мішені складу 90 мол.% TiC – 10 мол.% WC).



а



б

в

г

Рис. 3.1. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і растровий електронно-мікроскопічний знімок бічної поверхні (а) та карти розподілу елементів W (б), Ti (в), C (г) в об'ємі покриття, одержаного розпиленням мішені складу 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC ( $T_S = 970 \text{ K}$ )

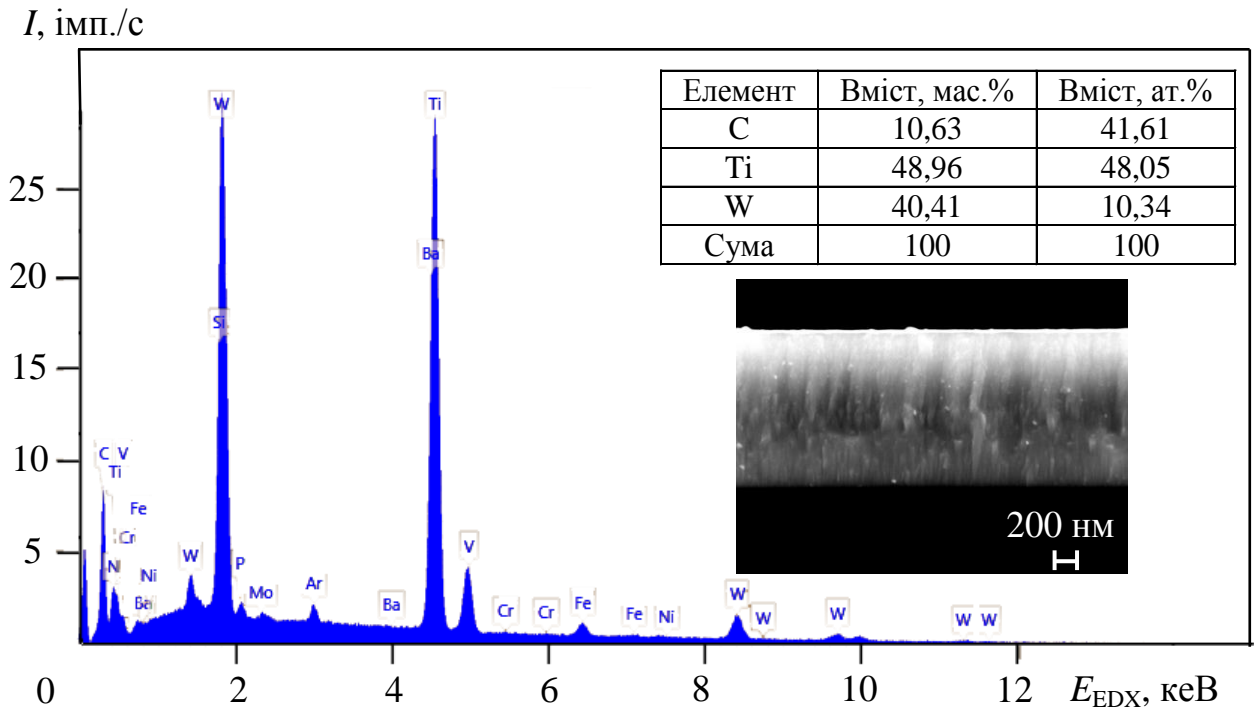


Рис. 3.2. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і растровий електронно-мікроскопічний знімок бічної поверхні покриття, одержаного розпиленням мішені складу 90 мол.% TiC – 10 мол.% WC ( $T_S = 970$  К)

Таблиця 3.1

**Склад розпилюваних мішеней і конденсованих покриттів системи Ti-W-C, одержаних за  $T_S = 970$  К**

Номер серії	СМ $x$ мол.% TiC – (100 – $x$ ) мол.% WC, $x$ :	Склад покриття, ат.%		
		Ti	W	C
1	5	2,6	63,3	34,1
2	10	6,1	56,1	37,8
3	60	30,9	27,8	41,3
4	90	48,1	10,3	41,6
5	100	51,2	–	48,8

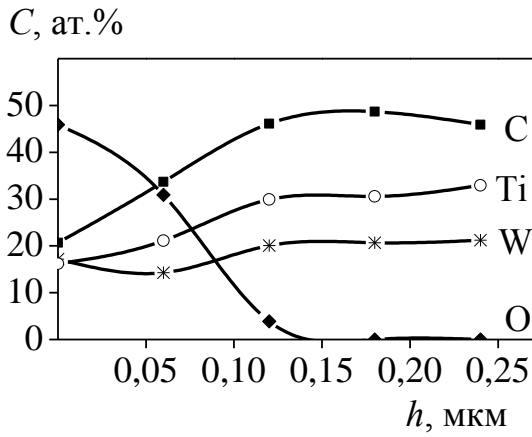


Водночас зі зміною  $C_{Ti}/C_W$  в покриттях змінюється і вміст вуглецю. Проте в цьому разі спостерігається інша залежність: відносний вміст атомів С в покриттях підвищується при збільшенні вмісту Ті. Тенденцію, що спостерігається, можна пов'язати із значно вищою теплою утворення карбїду титану порівняно з карбїдом вольфраму ( $-183,8$  кДж/моль й  $-37,7$  кДж/моль відповідно). Це, з одного боку, визначає більшу стійкість TiC до термічного впливу, а з іншого – є обґрунтуванням моделі переважного розпилення атомів безпосередньо з поверхні формування покриття, а не часто використовуваної моделі зміни атомного співвідношення в результаті зіткнень при перенесенні атомів з мішені до підкладки.

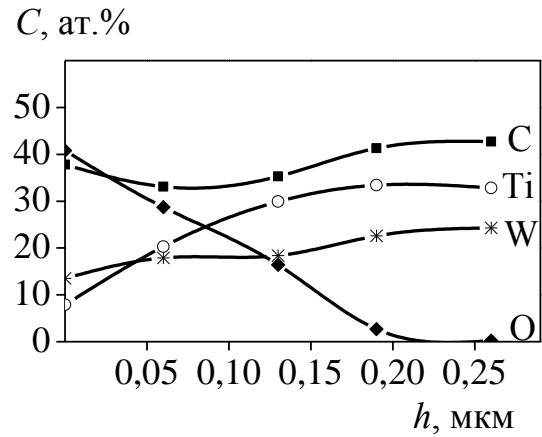
Вплив температури підкладки під час осадження був проаналізований для покриттів, одержаних у проміжку  $T_S = 570-1\ 070$  К. Дані РЗР з розподілу елементів у покриттях, одержаних за різних  $T_S$ , подані на рис. 3.3.

Порівняння профілів розподілу елементів за глибиною покриття (починаючи від поверхні) засвідчило, що кисень як домішковий елемент в основному потрапляє в покриття при розгерметизації вакуумної камери після осадження. У покриттях, осаджених за температур  $570-970$  К, при розгерметизації із залишковою температурою  $320$  К атоми кисню знаходяться в шарах глибиною до  $120$  нм. У покриттях, осаджених за  $T_S = 1\ 070$  К, розгерметизація для яких здійснювалась за вищої температури (близько  $400$  К), істотний вміст кисню виявляється на більшій глибині до  $220$  нм.

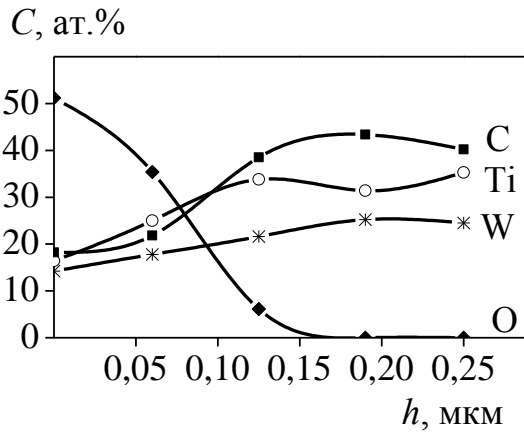
Оскільки маси атомів Ті ( $47,87$  а.о.м.) й W ( $183,85$  а.о.м.) дуже відрізняються, то їх розподіл за глибиною покриття внаслідок дії вторинного розпилення має бути неоднорідним. Для аналізу цього ефекту були побудовані порівняльні залежності співвідношення концентрацій  $C_{Ti}/C_W$  від глибини покриттів  $h$ , одержаних конденсацією за різних температур підкладки (рис. 3.4). Бачимо, що відбувається значне збіднення поверхні на легший елемент Ті та зменшення значення  $C_{Ti}/C_W$ , а з підвищенням  $T_S$  цей ефект підсилюється (див. криві 1, 2, 3 на рис. 3.4). Зі збільшенням глибини покриття спостерігається підвищення концентрації Ті.



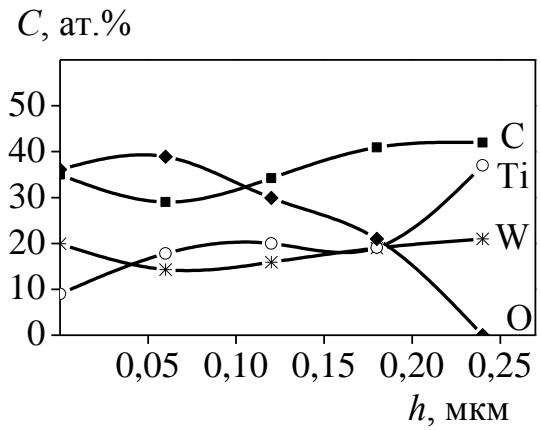
а



б



в



г

Рис. 3.3. Залежність концентрації елементів від глибини у покриттях системи Ti-W-C, осаджених за  $T_s$ , К: 570 (а), 770 (б), 970 (в), 1 070 (г)

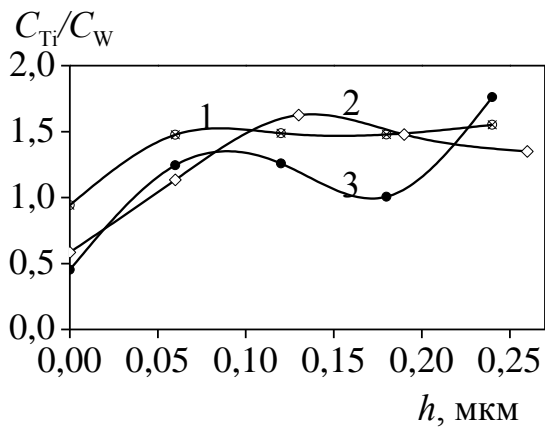


Рис. 3.4 Розподіл за глибиною співвідношення атомів Ti і W в покриттях системи Ti-W-C, одержаних за  $T_s$ , К: 1 – 570, 2 – 770, 3 – 1 070

Як відомо, при іонно-плазмових методах формування покриття атомне співвідношення елементів на поверхні росту визначається конкуруючою дією процесів вторинного розпилення і формування стабільних комплексів на поверхні. Стійкість останніх визначається силою зв'язку сполук, що формуються. Те, що з підвищенням  $T_S$  більшою мірою позначається вторинне розпилення, підтверджується і зменшенням співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  в об'ємі покриття (на глибині, де концентрація елементів майже не змінюється) від 1,55 за  $T_S = 570$  К до 1,35 за  $T_S = 770$  К. Тоді як подальше збільшення значення цього параметра до 1,76 за  $T_S = 1\ 070$  К може бути пов'язано з утворенням більш стабільних Ti–C-комплексів (порівняно з W–C), в результаті чого збільшується вміст титану у зв'язаному стані, що і визначає загальне підвищення співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  у покритті.

Вміст атомів вуглецю в покритті зі збільшенням температури підкладки під час осадження зменшується за абсолютною величиною, що пов'язано зі збільшенням частки атомів кисню, які заміщують атоми вуглецю. На глибині порівняння 0,1 мкм від поверхні атомне співвідношення кисню до вуглецю збільшується від 0,27 за  $T_S = 570$  К до 1,04 за  $T_S = 1\ 070$  К.

### **3.1.2 Структурний стан і фазовий склад покриттів, одержаних за різних температур підкладки під час осадження та атомного співвідношення Ti й W**

Покриття, одержані за низьких температур підкладки під час осадження, мали нанокристалічний неорієнтований структурний стан (рис. 3.5 а). Із підвищенням температури відбувається формування орієнтованої структури з волокнистої морфологією. На рис. 3.5 б наведений злом покриття, на бічній поверхні якого можна бачити виражено виявлені подовжні стовпці з розміром основи 15–25 нм в площині, паралельній підкладці, й висотою 100–200 нм.

Структура покриттів із великим вмістом атомів Ti (рис. 3.2) свідчить про значне зменшення розміру основи стовпців в площині росту до 10 нм, що відповідає розвитку щільної волокнистої структури.

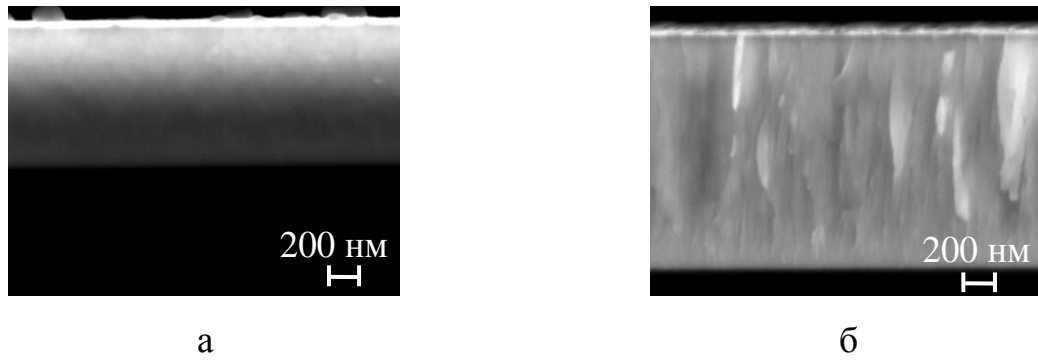


Рис. 3.5. Знімки бічного перерізу покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC за  $T_s$ , К: 570 (а) і 970 (б)

Вплив СМ на фазовий склад покриттів був проаналізований в першій частині експерименту за даними рентгенодифрактометричних досліджень. На рис. 3.6 наведені результуючі ділянки спектрів, із яких бачимо, що за вмісту Ti 6,1 ат.% і менше відбувається формування двофазного стану з (Ti,W)C-фази з кубічною ґраткою, і нижчої за вуглецем фази  $W_2C$  з гексагональною ґраткою. За вмісту Ti 30 ат.% і більше (спектри 3–5 на рис. 3.6) відбувається формування однофазного структурного стану з (Ti,W)C-фази з кубічною ґраткою.

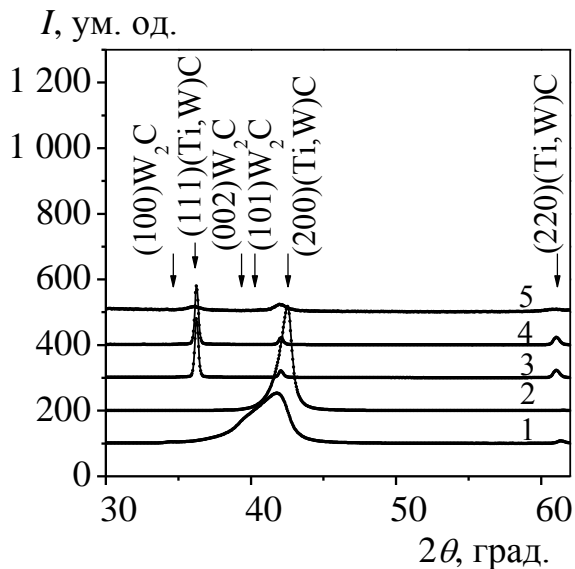


Рис. 3.6. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів різного складу (позначення кривих на рисунку відповідають номерам серій в табл. 3.1)

У другій частині експерименту були проведені дослідження впливу температури підкладки під час осадження на фазовий склад покриттів. Аналіз фазового складу за даними рентгенодифракційних спектрів покриттів, одержаних за  $T_s = 570$  К та різного вмісту складових елементів (рис. 3.7) довів,

що в усьому концентраційному діапазоні формується однофазний структурний стан карбіду  $(\text{Ti,W})\text{C}$  структурного типу NaCl (вигляд ґратки поданий як вставка по центру на рис. 3.7). Бачимо, що зі збільшенням вмісту TiC-складової відбувається перехід від нанодисперсного нетекстурованого стану (півширина розширення рентгенодифракційних рефлексів більше двох градусів; на електронно-мікроскопічних знімках (рис. 3.7 б) структура має лабіринтоподібний вигляд) до переважно орієнтованого з віссю [100], перпендикулярною поверхні росту, а при досягненні вмісту TiC-складової 10 мол.% і більше відбувається формування переважної орієнтації кристалітів з віссю [111].

Підвищення температури підкладки під час осадження до 770 К також в усьому концентраційному проміжку приводить до формування однофазного стану карбіду  $(\text{Ti,W})\text{C}$  структурного типу NaCl (рис. 3.8). Переважна орієнтація визначається осями [111] і [100]. Остання помітна за малого вмісту титану, а переважна орієнтація кристалітів з віссю [111], перпендикулярною поверхні, – за більшого вмісту титану.

При цьому необхідно зазначити, що найменше розширення дифракційних рефлексів, яке свідчить про формування найбільш досконалої субструктури (мінімальна мікрODEформація і найбільший розмір бездефектних кристалітів) відповідає складу 50 мол.% TiC – 50 мол.% WC (спектр 3 на рис. 3.8). Таким чином, еквіатомний розподіл у вузлах кристалічної ґратки металічних атомів (Ti й W) приводить до мінімізації мікрODEформації, в той самий час малий вміст домішок (до 10 ат.%) – до більшого розширення, пов'язаного з високою мікрODEформацією ґратки і малим розміром кристалітів.

За вищої температури  $T_s = 970$  К і найменшого вмісту карбіду титану (5 мол.% TiC) відбувається формування двофазного стану: окрім твердорозчинової складової з кубічною кристалічною ґраткою і переважною орієнтацією з віссю [100] формується нижчий карбід вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  (спектр 1 на рис. 3.6, рис. 3.9 а), рефлекс якого виявлений за допомогою комп'ютерної декомпозиції дифракційного профілю функціями лоренцевого типу (2.6).

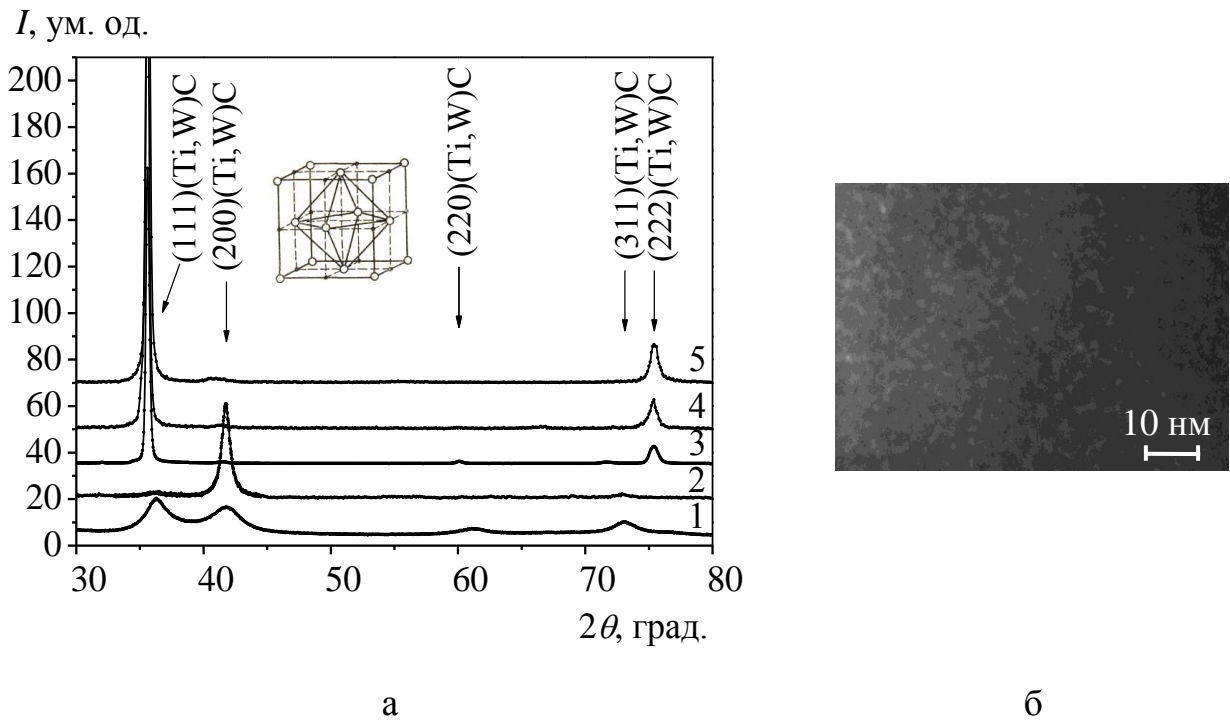


Рис. 3.7. Ділянки дифракційних спектрів покриттів квазібінарної системи TiC-WC ( $T_S = 570$  К) за різного SM  $x$  мол.% TiC – (100 –  $x$ ) мол.% WC,  $x$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 90 (а); електронно-мікроскопічний знімок покриття при  $x = 5$  (б)

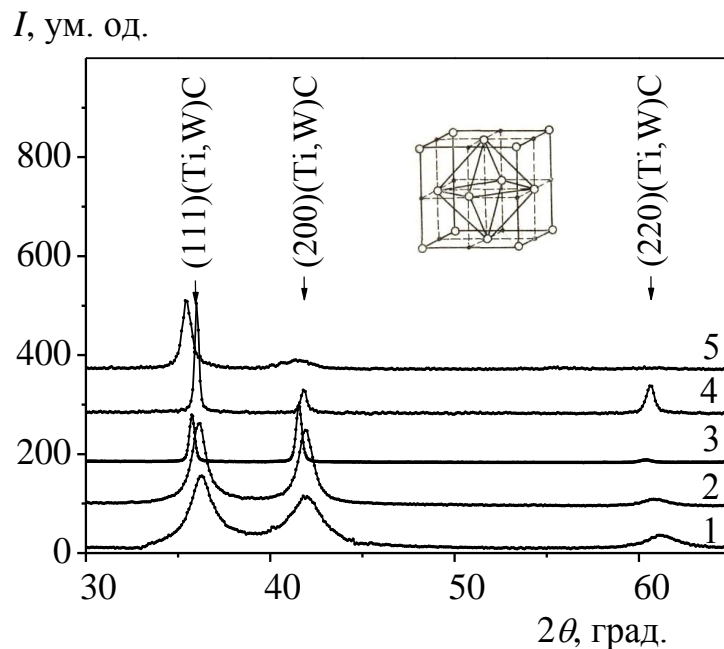


Рис. 3.8. Ділянки дифракційних спектрів покриттів квазібінарної системи TiC-WC ( $T_S = 770$  К) за різного SM  $x$  мол.% TiC – (100 –  $x$ ) мол.% WC,  $x$ : 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 90

Електронно-мікроскопічні дослідження високої роздільної здатності засвідчують, що при цьому фазове розділення зумовлює утворення комірчастої впорядкованої структури із середнім розміром комірок 5 нм (рис. 3.9 б).

Як і у разі  $T_S = 570$  К за СМ 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC відбувається формування структурного стану з (Ti,W)C-фази з переважною орієнтацією площини (200), паралельній поверхні (спектр 2 на рис. 3.6). За більшого вмісту TiC-складової формується переважна орієнтація площини (111), яка в покритті з TiC-фази переходить в переважну орієнтацію (200) (спектр 5 на рис. 3.6).

За температури осадження  $T_S = 1\ 070$  К і найменшого вмісту карбіду титану (5 мол.% TiC) у двофазному стані, що формується, визначальним стає вже вміст нижчого карбіду вольфраму  $W_2C$  (спектр 1 на рис. 3.10). Об'ємний вміст  $W_2C$  стає порівнюваним із вмістом (Ti,W)C-фази, у якого переважна орієнтація кристалітів – (200).

Підвищення вмісту TiC-складової до 50 мол.% приводить до формування бітекстурного стану, коли поряд із текстурою з віссю [100], характерною для низького вмісту карбіду титану, виникає переважна орієнтація кристалітів з віссю [111].

Отже, з підвищенням  $T_S$  текстура з віссю [100] зберігається до вищого вмісту TiC-складової. Такий факт можна пов'язати зі зменшенням вмісту вуглецю в покриттях: за нижчих температур це виявляється лише за малого вмісту TiC (через порівняно слабкий зв'язок W-C), а за великої температури збіднення на вуглець проявляється сильніше, зберігаючи переважну орієнтацію (200) до вищого вмісту атомів титану в покритті (спектр 3 на рис. 3.10).

За найбільшої з використовуваних температур підкладки під час осадження  $T_S = 1\ 070$  К та великого вмісту TiC відбувається утворення текстури з площиною (220), тобто з віссю [110], перпендикулярною площині росту. За найменшого вмісту карбіду титану в мішені WC-TiC формується вже трифазний стан, де поряд із карбідом (Ti,W)C і нижчим карбідом вольфраму  $W_2C$  відбувається утворення ще більш збідненої на вуглець складової  $\alpha$ -W (менше 1 ат.% C у рівноважному стані) (рис. 3.11 а).

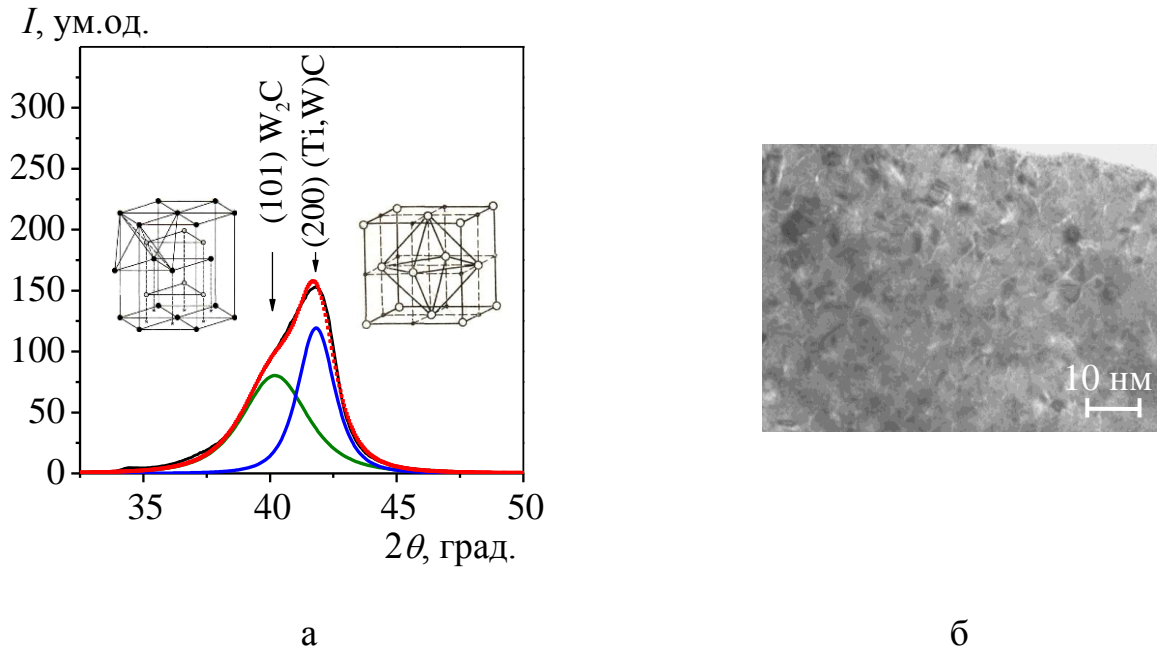


Рис. 3.9. Декомпозиція ділянки дифракційного спектра покриття ( $T_S = 970$  К) за СМ 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC (а) та його електронно-мікроскопічний знімок (б)

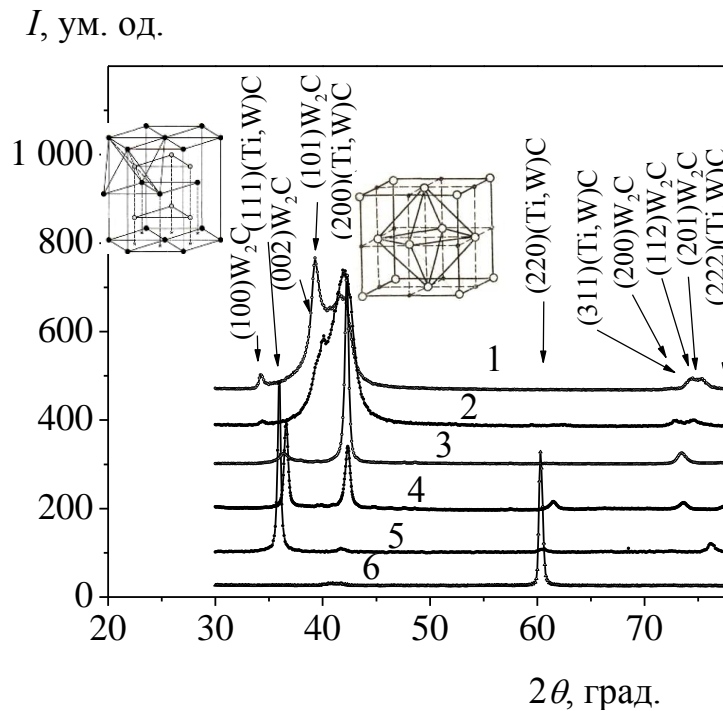
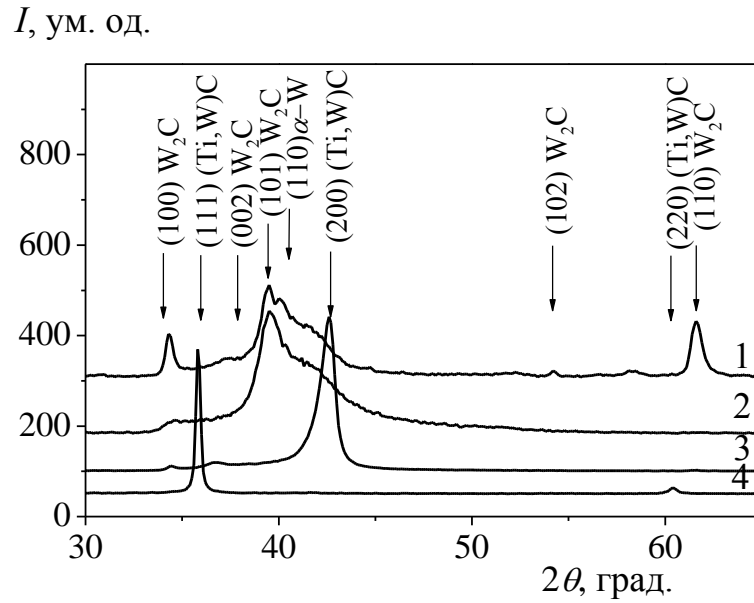
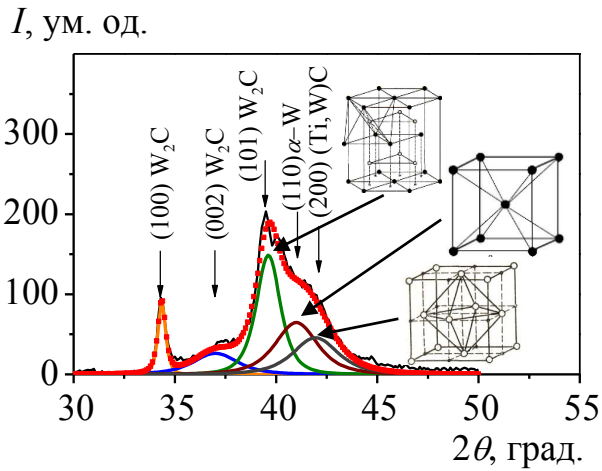


Рис. 3.10. Ділянки дифракційних спектрів покриттів квазібінарної системи TiC-WC ( $T_S = 1070$  К) за різного СМ  $x$  мол.% TiC –  $(100 - x)$  мол.% WC,  $x$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 75, 6 – 90

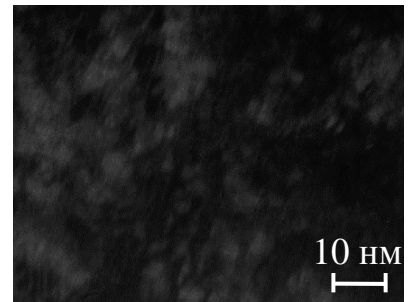




а



б



в

Рис. 3.11. Ділянки дифракційних спектрів покриттів квазібінарної системи TiC-WC ( $T_S = 1120\text{--}1170$  К) за різного СМ  $x$  мол.% TiC –  $(100 - x)$  мол.% WC,  $x$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 75 (а); декомпозиція дифракційного спектра покриття при  $x = 5$  (б) та його електронно-мікроскопічний знімок (в)

На рис. 3.11 б наведений дифракційний спектр із розділенням на три складові параметризованими функціями лоренцевого типу (2.6) та відповідні їм типи кристалічних ґраток. У цьому разі характерний ланцюг станів  $W_2C$  й  $(Ti,W)C$  з віссю текстури  $[100] \rightarrow (Ti,W)C$  з віссю текстури  $[100] \rightarrow (Ti,W)C$  з віссю текстури  $[111]$  зсувається в бік більшого вмісту карбиду титану. Наприклад, друга стадія  $(Ti,W)C$  з віссю текстури  $[100]$  – до складу 20 мол.%  $TiC$  – 80 мол.%  $WC$  на відміну від  $T_s = 570\text{--}770$  К, коли така текстура виявляється лише за вмісту 10 мол.%  $TiC$  і менше.

Як бачимо з ВР ПЕМ-знімків (рис. 3.11 в), трифазний стан виявляється у вигляді ділянок розміром 10–20 нм дуже збіднених в центральній частині на вуглець ( $\alpha$ - $W$ -утворення чорного кольору на рисунку), які оточені світлішими утвореннями розміром 30–100 нм (в припущенні,  $W_2C$ -фаза), та окремо розташовані найбільш світлі ділянки від  $(Ti,W)C$  розміром 10–30 нм.

Узагальнюючи одержані результати, можна скласти схематичну фазово-текстурну діаграму (рис. 3.12), з якої видно, що однофазний стан карбиду  $(Ti,W)C$  з кубічною кристалічною ґраткою структурного типу  $NaCl$  у разі порівняно невисокої температури підкладки під час осадження (до 870 К) спостерігається в усьому концентраційному діапазоні. Необхідно зазначити, що на відміну від звичайного нагрівання, коли підвищення температури приводить до збільшення ступеня неупорядкованості через збільшення числа вакансій, підвищення температури підкладки під час осадження покриття зумовлює процес формування рівноважнішого стану порівняно з низькотемпературним осадженням. Це обумовлено тим, що осаджувані частинки мають порівняно високу енергію і еквівалентну їй температуру, тому, чим вище  $T_s$ , тим менше переохолодження при термалізації таких частинок.

Отже, утворення  $(Ti,W)C$ -фази з порівняно простою кристалічною ґраткою в усьому концентраційному проміжку (див. нижню частину рис. 3.12) можна пояснити відносно низькою дифузійною рухливістю при великому переохолодженні, що веде до стабілізації високотемпературних фаз з кристалічними ґратками кубічного типу. Це, зокрема, стосується частини

системи TiC-WC для великого вмісту WC-складової, яка в рівноважному стані за цих температур утворює фазу з гексагональною кристалічною ґраткою.

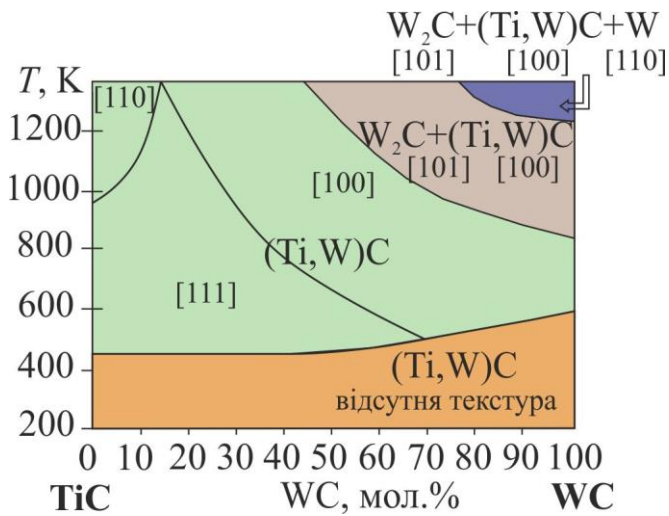


Рис. 3.12. Схематичне зображення фазово-текстурної діаграми покриттів квазібінарної системи TiC-WC

За порівняно низької температури підкладки під час осадження (до 570 К) відбувається формування покриттів в однофазному нетекстурованому стані. Підвищення  $T_s$  від 570 до (870–970) К супроводжується появою переважної орієнтації росту кристалітів з віссю [111] за великого вмісту TiC-складової і віссю [100] – за великого вмісту WC-складової. Зі збільшенням  $T_s$  понад 970 К й за великого вмісту TiC-складової формується переважна орієнтація [110], тоді як за великого вмісту WC-складової утворюється двофазний (Ti,W)C та  $W_2C$  або трифазний (Ti,W)C,  $W_2C$  та  $\alpha$ -W стан (за  $T_s > 1170$  К).

Бачимо, що додатковими фазами виступають сполуки зі зменшеним вмістом вуглецевої складової: нижчий карбід вольфраму й вольфрам. Утворення нижчих фаз зумовлено зневуглецюванням за високих температур підкладки під час осадження через вторинне балістичне розпилення з поверхні вуглецю в областях, збагачених атомами вольфраму, оскільки карбід вольфраму має порівняно невисоку теплоту утворення.

Аналізуючи причини формування різних текстурних станів зазначимо, що за даними [107] в TiC-покриттях переважну орієнтацію [100] зумовлює нестача за вуглецем, а перехід до текстури [111] спостерігається при підвищенні відносного вмісту вуглецю в конденсаті. Зокрема, в праці [107] це

досягалося при реактивному розпиленні шляхом збільшення тиску реактивного газу  $C_2H_2$  або шляхом інтенсифікації реакції карбідоутворення на поверхні при нагріві підкладки до температури, що перевищує 720 К.

У зв'язку з цим поява осі текстури [100], яка на дифракційних спектрах (рис. 3.7–3.11) виявляється збільшенням відносної інтенсивності відбиття від площини (200), пов'язується з термодинамічним мінімумом поверхневої енергії для цієї площини в кристалічній ґратці монокарбіду перехідного металу.

Перехід від текстури [100] до текстури [111], що спостерігається за вмісту TiC більше 30 мол.%, тобто перехід до переважної орієнтації, паралельній поверхні росту площини (111), відбувається внаслідок визначального внеску у вільну енергію в цьому разі деформаційного фактора [108], а також в результаті мінімізації кінетичного фактора через найбільшу швидкість росту в напрямку [111] шляхом чергування шарів з атомів титану та вуглецю з утворенням багатошарової системи з ангстремним періодом у напрямку осі [111]. Дійсно, як було зазначено у праці [108], така орієнтація відповідає найнижчим значенням енергії деформації, що пов'язано з анізотропією модуля Юнга, внаслідок чого мінімізація повної енергії у зростаючому покритті досягається за рахунок розташування таких площин перпендикулярно напрямку росту.

Утворення текстури [110] за  $T_s = 1\ 070$  К в конденсатах із великим вмістом TiC-складової за даними [107] відповідає деякому балансу між енергією деформації й поверхневою енергією, оскільки обидва ці параметри для площини (110) знаходяться між аналогічними значеннями для площин (111) і (200).

### **3.1.3 Вплив складу розпилювальної мішені та температурного фактора під час осадження покриття на його субструктурні характеристики**

Аналіз субструктурних характеристик (розміру кристалітів  $L$  і мікродеформації  $\langle \varepsilon \rangle$ ) проводився методом апроксимації для фаз покриттів із кубічною ґраткою. Змінними параметрами були вибрані склад розпилювальної мішені та температура підкладки під час осадження.

На рис. 3.13 наведені відповідні залежності  $L$  і  $\langle \varepsilon \rangle$  від складу покриття за температур осадження 570 і 970 К. Бачимо схожий характер залежностей в обох випадках: збільшення  $L$  і зменшення  $\langle \varepsilon \rangle$  при збільшенні вмісту TiC. Причиною таких змін є підсилення міжатомного зв'язку при збільшенні вмісту Ti у ґратці. На концентраційних залежностях  $L(C_{\text{TiC}})$  та  $\langle \varepsilon \rangle(C_{\text{TiC}})$  можна виділити дві характерні області.

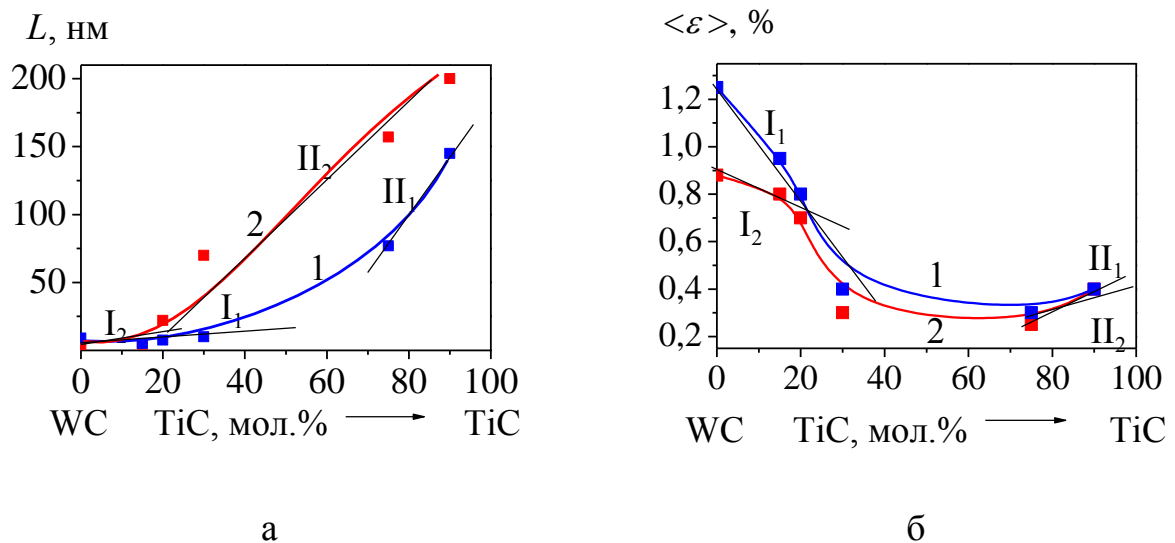


Рис. 3.13. Залежність розміру кристалітів (а) та мікродеформації (б) покриттів від вмісту в них карбідних компонент: 1 – 570 К, 2 – 970 К; I і II – характерні концентраційні області

Обробка одержаних залежностей з виокремленням характерних областей залежності швидкості зміни розміру кристалітів від відсоткового вмісту TiC-складової в покритті (I<sub>1</sub>, II<sub>1</sub>, і I<sub>2</sub>, II<sub>2</sub> для кривих 1 і 2 відповідно на рис. 3.13 а) засвідчила, що у разі низької  $T_S = 570$  К область I<sub>1</sub> із малою швидкістю росту кристалітів 0,29 нм/мол.% (тобто кінцевий розмір кристалітів після формування покриття залишається практично незмінним) займає концентраційний проміжок від 0 до 40 мол.%, а область II<sub>1</sub> характеризується великою швидкістю росту кристалітів близько 4,22 нм/мол.% і знаходиться в концентраційному проміжку від 70 до 90 мол.%. У разі осадження покриттів за вищої  $T_S = 970$  К початок області II<sub>2</sub> зміщується в бік меншого вмісту TiC і в

результаті сама область займає більший концентраційний проміжок, а саме: область  $I_2$  з малою швидкістю росту кристалітів  $0,42$  нм/мол.% займає проміжок концентраційного діапазону від  $0$  до  $20$  мол.%, а область  $II_2$  з великою швидкістю росту кристалітів  $2,89$  нм/мол.% знаходиться в концентраційному проміжку від  $20$  до  $90$  мол.%. Бачимо, що в концентраційному проміжку  $II_2$  спостерігається пропорційна залежність  $L(C_{TiC})$ , що обумовлено досить високою рухливістю осаджуваних атомів. Такі умови забезпечують більш однорідну (бездефектну) побудову ґратки при підвищенні питомого вмісту атомів титану з більшою енергією зв'язку Ti-C.

Аналіз залежності мікродеформації від концентрації TiC-складової в покритті свідчить, що на значенні  $\langle \varepsilon \rangle$  здебільшого відбиваються невеликі концентрації складових (TiC у разі основи з WC і навпаки). За  $T_S = 570$  К (крива 1 на рис. 3.13 б) в області вмісту другої фази до  $40$  мол.% розчиненого TiC в WC і до  $30$  мол.% розчиненого WC в TiC спостерігається виражено визначена концентраційна залежність мікродеформації, а саме: при розчиненні TiC (з високою теплою утворення) в WC (з відносно низькою теплою утворення) швидкість зміни найбільша й становить  $-0,024$  %/мол.% (область  $I_1$ ); у разі розчинення WC в TiC велика теплота утворення матриці зумовлює менші концентраційні ефекти, швидкість зміни становить  $0,005$  %/мол.% (область  $II_1$ ). Для вищої температури  $T_S = 970$  К (крива 2 на рис. 3.13 б) вихідна мікродеформація для чистого WC значно нижча і становить  $0,88\%$ , що можна пов'язати з істотною дифузійною рухливістю осаджуваних атомів, яка сприяє рекомбінації дефектних ділянок. В області вмісту другої фази до  $20$  мол.% розчиненого TiC в WC швидкість зміни мікродеформації значно нижча і становить  $-0,0087$  %/мол.% (область  $I_2$ ), у разі розчинення WC в TiC (до  $30$  мол.%) швидкість зміни постійна за абсолютною величиною і становить  $0,0086$  %/мол.% (область  $II_2$ ). Зауважимо, що для обох температурних режимів одержання покриттів найменшу мікродеформацію матеріал має в стані, близькому до еквіатомного.

Отже, аналіз субструктурних характеристик довів, що температура підкладки під час осадження значною мірою визначає можливість прояву різного рівня зв'язку між атомами, завдяки чому змінюється як розмір кристалітів, так і мікрODEформація в них. Зокрема, в покритті, одержаному за порівняно низької  $T_S = 570$  К із вмістом TiC-складової до 70 мол.% невисока рухливість атомів не дозволяє повною мірою здійснюватися процесам упорядкування. За  $T_S = 970$  К, починаючи із вмісту 20 мол.% TiC, спостерігається упорядкування на основі карбіду титану з відносно сильним міжатомним зв'язком Ti-C.

Установлена різниця в зміні субструктурних характеристик для двох температурних режимів одержання покриттів обумовила необхідність більш детального дослідження температурного фактора. На рис. 3.14 наведені залежності  $L(T_S)$  і  $\langle \varepsilon \rangle(T_S)$  для покриттів, одержаних розпиленням мішеней різного складу. Стрілкою позначений напрямок формування двофазного стану, а пунктирною лінією – умовна межа між однофазним і двофазним станами.

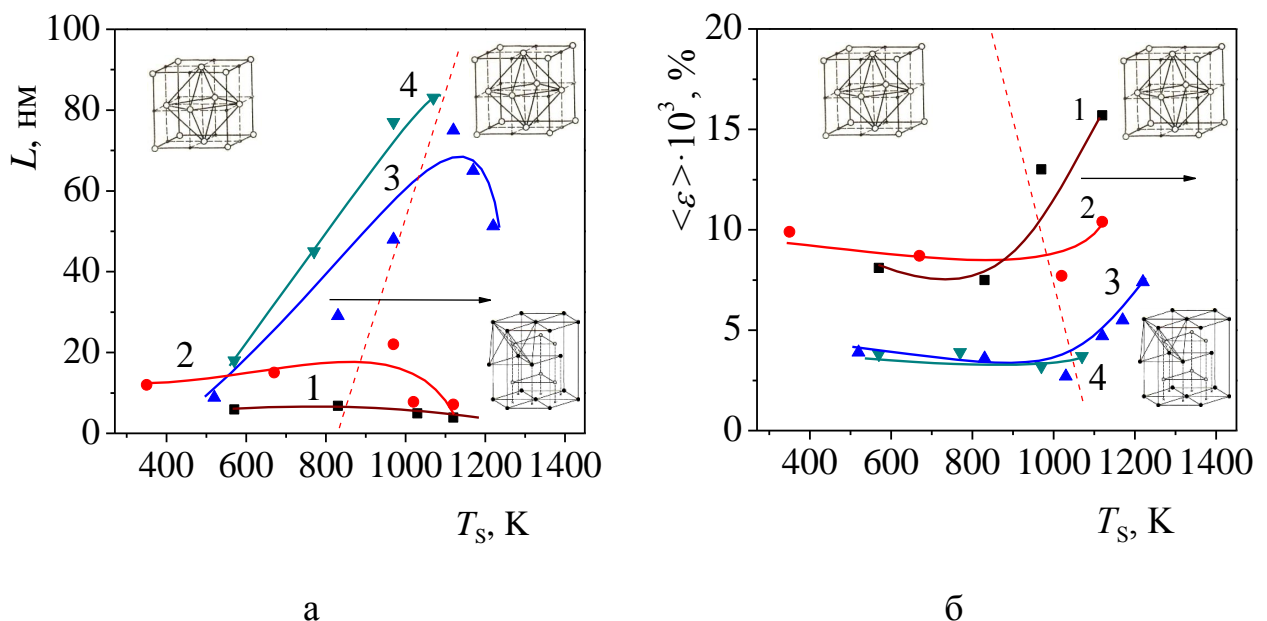


Рис. 3.14. Залежність розміру (а) та мікрODEформації (б) кристалітів від температури підкладки за різного СМ  $x$  мол.% TiC –  $(100-x)$  мол.% WC,  $x$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 23, 4 – 34

Бачимо, що зі збільшенням температури підкладки під час осадження від 370 до 970 К розмір кристалітів зростає: найменшою мірою – за малого вмісту TiC (крива 1 на рис. 3.14 а), більшою – за більшого вмісту TiC (крива 4 на рис. 3.14 а). Тоді як поява двофазного стану (дифракційний прояв див. на рис. 3.9–3.11), яка супроводжується формуванням фаз на основі ГЦК- і ГЦП-граток, зумовлює зворотний хід залежності з перегином близько 970 К при СМ 10 мол.%TiC – 90 мол.% WC і приблизно 1 170 К при СМ 23 мол.% TiC – 77 мол.% WC.

Із появою двофазного стану змінюється і характер залежності  $\langle \varepsilon \rangle (T_S)$  другої субструктурної характеристики – мікрореформації (рис. 3.14 б). Тільки в цьому разі з підвищенням температури в однофазному стані відбувається зменшення мікрореформації, а поява двофазного стану супроводжується збільшенням цієї характеристики.

### **3.2 Вплив постконденсаційного відпалу на фазовий склад, структуру і субструктурні характеристики покриттів системи Ti-W-C [14, 18]**

Як впливає з вищезазначених результатів найбільшою мірою вакуумний постконденсаційний відпал повинен позначатися на структурі покриттів з малим вмістом TiC-складової. Вакуумний відпал, який переводить систему в рівноважніший стан, повинен супроводжуватися фазовими змінами, великою мірою обумовленими вихідним, постконденсаційним станом покриття.

У покриттях системи W-C, одержаних за  $T_S$  близько 400 К і порівняно невисокої густини потоку осаджуваних частинок (менше  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ), відсутня переважна орієнтація росту кристалітів  $\beta$ -WC-фази. Вже за температури відпалу 1 020 К спостерігається прямий і повний перехід з  $\beta$ -WC- в стабільну  $\alpha$ -WC-фазу (рис. 3.15 а). Подальше підвищення температури відпалу супроводжується лише незначним зменшенням періодів ґратки  $\alpha$ -фази від  $a = 0,2906 \text{ нм}$  й  $c = 0,2839 \text{ нм}$  (1 070 К) до  $a = 0,2904 \text{ нм}$  й  $c = 0,2836 \text{ нм}$  (1 470 К) за незмінного фазового складу покриттів.

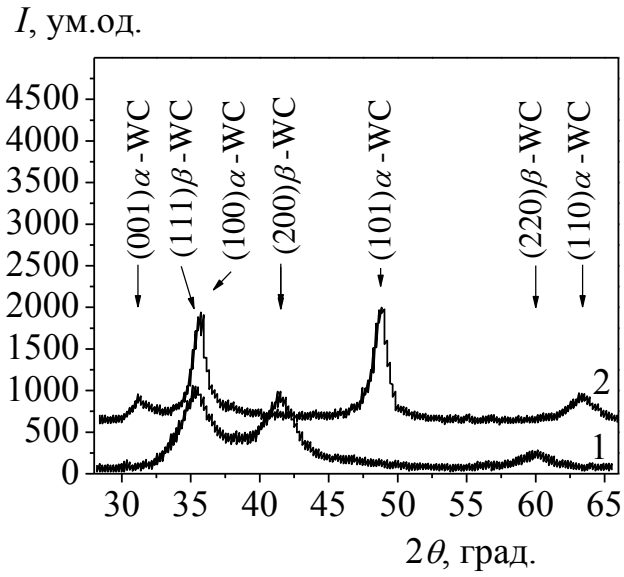


За високих швидкостей осадження покриттів системи W-C формується переважна орієнтація кристалітів  $\beta$ -WC-фази (рис. 3.15 б, в). Наявність такої текстури в зразках зумовлює формування протягом відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\ 020\ \text{K}$  двох фаз:  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C й  $\alpha$ -WC. Причому об'ємний вміст  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C-фази прямо пропорційний ступеню текстурованості кристалітів  $\beta$ -WC-фази у зразках, при цьому площа текстури (100) у вихідній  $\beta$ -WC-фазі успадковується площиною (101)  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C-фази. Про високу густину вакансій у вуглецевій підґратці конденсатів, одержаних осадженням за ще вищої густини потоку  $j_{\text{Me}} = (8-9) \cdot 10^{15}\ \text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , свідчать результати відпалу, що проводився за різного тиску залишкової атмосфери.

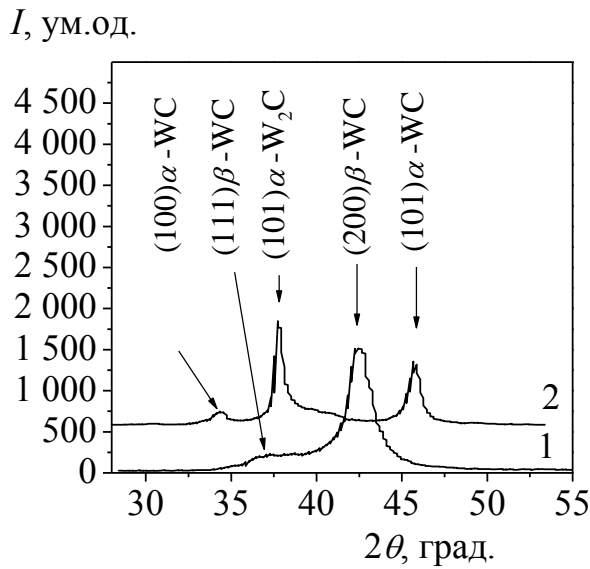
Відпал в температурному проміжку 1 070–1 120 K за низького тиску залишкової атмосфери ( $P_{\text{rem}} < 10^{-3}\ \text{Па}$ ) спричиняє перебудову кристалічної ґратки з кубічної типу NaCl на гексагональну щільноупаковану ґратку  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C-фази, яка формується. Тоді як відпал за вищого тиску ( $P_{\text{rem}} \approx 10^{-1}\ \text{Па}$ ) супроводжується сильним зневуглецюванням карбіду й утворенням окрім кристалітів  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C-фази, кристалітів  $\alpha$ -W-фази (середній розмір кристалітів 4,7 нм, переважна орієнтація (110)). Найбільш обґрунтованим механізмом збіднення покриттів на вуглецеві атоми в цьому разі є механізм, пов'язаний з дифузією цих атомів до поверхні і реакції з киснем, що протікає з утворенням легкого окисню, який видаляється з поверхні.

Отже, залежно від вихідної структури й температури відпалу існує кілька шляхів структурної перебудови кристалічної ґратки карбіду вольфраму.

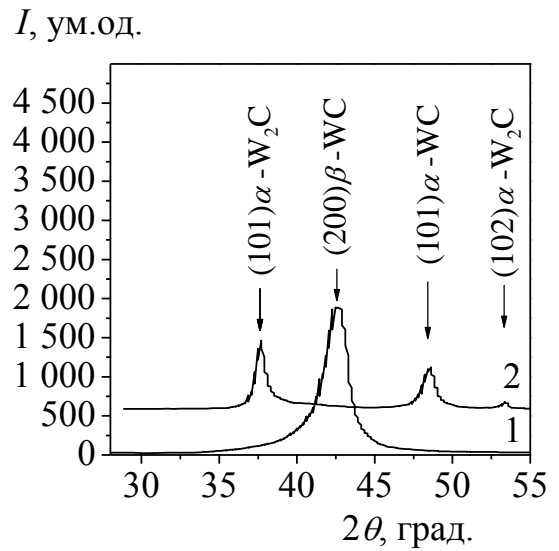
У процесі термообробки (вакуумного відпалу) до  $T_{\text{ann}} = 0,35\ T_{\text{M}}$  ( $T_{\text{M}} = 3\ 143\ \text{K}$ ) за відсутності істотної дифузії вуглецю в вольфрамі [109] єдиною можливим механізмом перетворення в кристалах, сильно відхилених від рівноваги через наявність домішкових атомів і великої деформації ґратки, є кооперативний рух атомів типу мартенситного перетворення [110]. У цьому разі перебудову ґратки при утворенні нової фази можна подати як деформацію ґратки з інваріантною площиною, що є межею між когерентними областями нової і вихідної фаз.



а



б



в

Рис. 3.15. Ділянки рентгенодифрактометричних спектрів покриттів карбіду вольфраму, одержаних за  $j_{Me}$ ,  $10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1,5 (а); 3,5 (б); 7 (в). 1 – вихідний стан, 2 – після годинного відпалу за  $T_{ann} = 1020 \text{ К}$

Дійсно, для зразків, одержаних за  $j_{Me} = (8-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , структура яких характеризується наявністю текстури типу [100], у разі  $\beta\text{-WC} \rightarrow \alpha\text{-W}_2\text{C}$  переходу простежується взаємозв'язок ґраток: переважне розташування кристалів з площиною  $(100)_{\beta\text{-WC}}$ , паралельною поверхні, успадковується площиною  $(101)_{\alpha\text{-W}_2\text{C}}$ . ГЦК- ( $\beta\text{-WC}$ ) й ГЦП- ( $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ ) ґратки відрізняються лише послідовністю укладки щільноупакованих шарів: ґратка ГЦК – тришарова з поперемінними шарами типу ABCABC, а ГЦП – двошарова типу ABAB. Перебудову ґратки з тришарової в двошарову упаковку описують [111, 112] як зсув на  $1/6$  трансляції в напрямку  $\langle 211 \rangle$  по кожній другій з послідовностей щільноупакованих площин. Дефект пакування, що утворюється при такому розщепленні, уже являє собою шар гексагональної упаковки.

Додавання невеликої кількості TiC-складової в мішень WC до складу 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC зумовлює в покриттях, осаджених за  $T_s = 970 \text{ K}$ , появу двох фаз (рис. 3.9 і спектр 1 на рис. 3.16).

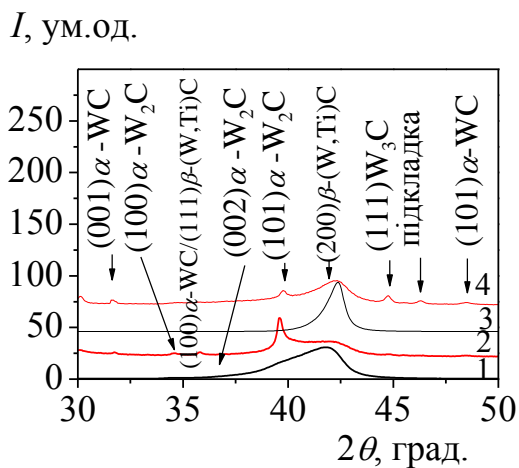


Рис. 3.16. Ділянки дифракційних спектрів покриттів, одержаних розпиленням мішеней 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC (1, 2) і 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC (3, 4): 1, 3 – до відпалу, 2, 4 – після двогодинного відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\,270 \text{ K}$

Вакуумний відпал таких покриттів за  $T_{\text{ann}} = 1\,270 \text{ K}$  протягом двох годин приводить до збільшення розміру кристалітів і виділення як основної фази нижчої за вуглецем  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ -фази (спектр 2 на рис. 3.16). За більшого вмісту TiC-складової (СМ 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC) основною фазою, яка формується під час осадження, є  $\beta\text{-(W,Ti)C}$  з віссю текстури кристалітів [100] (спектр 3 на рис. 3.16). Після двогодинного відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\,270 \text{ K}$  лише в

невеликій частині кристалітів (близько 15%) відбувається фазово-структурне перетворення з успадкуванням площин  $(200)\beta\text{-WC}_{1-x} \rightarrow (101)\alpha\text{-W}_2\text{C}$ . При цьому основна частина кристалітів (близько 85%) не зазнає фазового перетворення, залишаючись в структурному стані  $\beta\text{-(W,Ti)C}$ -фази з віссю текстури  $[100]$ .

Крім того, виявлені рефлекси, які належать нижчій за вуглецем  $\text{W}_3\text{C}$ -фазі (картка ASTM PDF №42-0853).

Покриттям, одержаним розпиленням мішені на основі  $\text{TiC}$ -складової (90 мол.%  $\text{TiC}$  – 10 мол.%  $\text{WC}$ ) за  $T_s = 970$  К, властиво формування однофазного стану з віссю текстури  $[100]$  (спектр 1 на рис. 3.17). Відпал таких покриттів не спричиняє ні фазові, ні структурні зміни (спектр 2 на рис. 3.17). Це може бути обумовлено значно сильнішим міжатомним зв'язком  $\text{Ti-C}$  порівняно з  $\text{W-C}$  (теплота утворення  $\text{TiC}$  і  $\text{WC}$  становить  $-183,8$  кДж/моль й  $-37,7$  кДж/моль відповідно), тому структурний стан на основі  $\text{TiC}$  є стійким до високотемпературного відпалу.

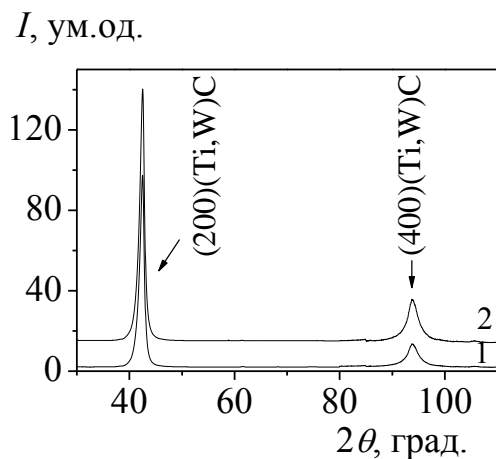


Рис. 3.17. Ділянки дифракційних спектрів покриттів, одержаних розпиленням мішені 90 мол.%  $\text{TiC}$  – 10 мол.%  $\text{WC}$ : 1 – до відпалу, 2 – після двогодинного відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\,270$  К

### 3.3 Вплив умов осадження на напружено-деформований стан покриттів системи $\text{Ti-W-C}$ [15, 26]

Особливого значення для структурно-фазової стійкості нанокристалічних матеріалів з нерівноважним фазовим станом і працездатності функціональних елементів на їх основі набуває макронапружено-деформований стан [37, 113].

У роботі для вивчення макронапружено-деформованого стану використовувався метод багаторазових похилих зйомок ( $\sin^2 \psi$  - метод).

На рис. 3.18 поданий типовий для покриттів, одержаних за низької температури підкладки під час осадження, вигляд « $a - \sin^2 \psi$ »-графіка. Зменшення  $a$  зі збільшенням кута  $\psi$  свідчить про розвиток в покритті напружень стиснення, що приводить до зменшення періоду ґратки в площині росту покриття. Визначені з тангенсів кутів нахилу величини макродеформації для покриттів різного складу і температур осадження узагальнені в табл. 3.2.

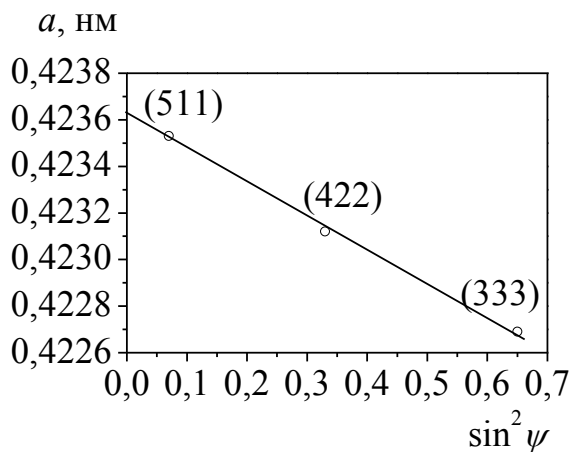


Рис. 3.18. « $a - \sin^2 \psi$ »-графік деформованого стану покриття, одержаного розпиленням мішені складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC за  $T_s = 570$  К

Бачимо, що покриття, одержані за низької температури осадження, знаходяться під дією напружень стиснення (позначаються знаком « $\rightarrow$ »), що супроводжується розвитком деформації стиснення кристалічної ґратки.

Для покриттів, осаджених на різні підкладки (берилій, кремній, нікель), за перетином « $a - \sin^2 \psi$ »-графіків одержано значення  $\sin^2 \psi_0 = 0,39$ , яке визначає для кубічної ґратки зі співвідношення  $\sin^2 \psi_0 = 2\nu/(1+\nu)$  величину коефіцієнта Пуассона (Ti,W)C-фази в конденсованому стані  $\nu \approx 0,24$ . Таким чином, для розрахунку макронапруження використовувались такі пружні характеристики з експериментальної макродеформації напруженого стану: коефіцієнт Пуассона  $\nu \approx 0,24$ , розрахований за даними рентгенотензометричних досліджень, і модуль пружності  $E \approx 400$  ГПа, визначений за даними наноіндентування.

Із табл. 3.2 бачимо, що значення характеристик напружено-деформованого стану покриттів, осаджених за  $T_S = 530$  К, істотно перевищують відповідні значення за вищої температури підкладки під час осадження  $T_S = 850\text{--}1\ 050$  К. Така різниця в рівні напружень за низької і високої температур підкладки під час осадження покриттів пояснюється частковою релаксацією стискувальних напружень за високої  $T_S$  через різницю коефіцієнтів термічного розширення покриття  $\alpha_c$  і підкладки  $\alpha_s$  [9].

Таблиця 3.2

**Макродеформація і макронапруження в покриттях різного складу системи TiC – WC, осаджених на поліровану кремнієву підкладку**

$T_S$ , К	СМ $x$ мол.% TiC – $(100 - x)$ мол.% WC, $x$ :									
	0		20		30		75		90	
	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа
530	-1,3	-3,22	-1,6	-4,1	-1,8	-4,7	-2,9	-7,7	-2,1	-5,4
850–1050	-0,15	-0,45	-0,1	-0,34	-0,3	-0,87	-0,37	-1,1	–	–

За відомого значення  $\alpha_s$ , можна оцінити величину  $\alpha_c$  квазібінарних систем різного складу зі співвідношення  $\sigma_T = \frac{E}{1-\nu}(\alpha_c - \alpha_s)\Delta T$  [88].

Проведена оцінка величини лінійного коефіцієнта термічного розширення (КТР) покриття, одержаного розпиленням мішені складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC за  $T_S = 530$  К, дає значення приблизно  $2 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>, що близько до відповідного значення для металів IV групи, до якої належить титан.

Зауважимо, що розкид значень, який одержується в цьому разі, визначається не лише відмінністю за складом, але й різним розміром кристалітів.

Вплив TiC-складової на макродеформований стан покриття, як впливає з одержаних даних (табл. 3.2), виявляється у збільшенні значення пружної

залишкової макродеформації, яку витримує покриття при підвищенні вмісту TiC. Як за низької температури підкладки під час осадження покриття  $T_S = 530$  К, так і за високої  $T_S = 1\ 070$  К, максимальна пружна макродеформація, витримувана покриттям, відповідає складу 75 мол.% TiC – 25 мол.% WC, і при осадженні на крихку кремнієву підкладку становить  $-7,7$  і  $-1,1$  ГПа відповідно.

Необхідно зазначити, що визначений для ненапруженого перерізу  $\sin^2 \psi_0 = 0,39$  період ґратки для систем одного складу залишається практично незмінним за температур конденсації в проміжку 530–1 070 К. Так, для складу 75 мол.% TiC – 25 мол.% WC він становить 0,43320 нм за  $T_S = 530$  К і змінюється лише в 5-му знаку до 0,43317 нм за  $T_S = 1070$  К, що свідчить про достатньо високу стійкість конденсатів до втрати вуглецю, яка мала б проявитися різким зменшенням періоду ґратки (на рис. 3.19 на базі даних [34] наведені результати розрахунку за правилом адитивності зміни періоду ґратки (Ti,W)C для використовуваних в роботі карбідів різного складу).

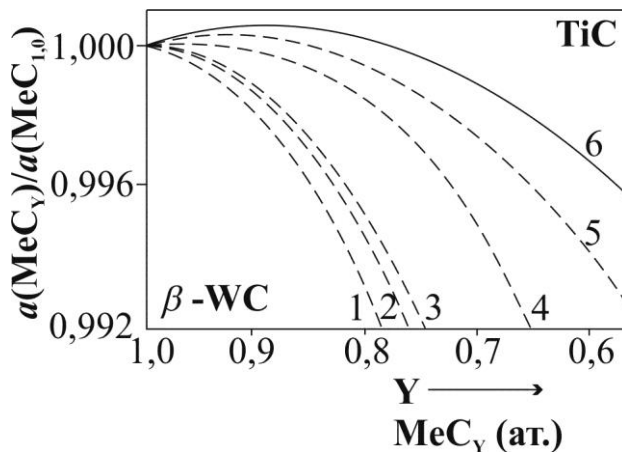


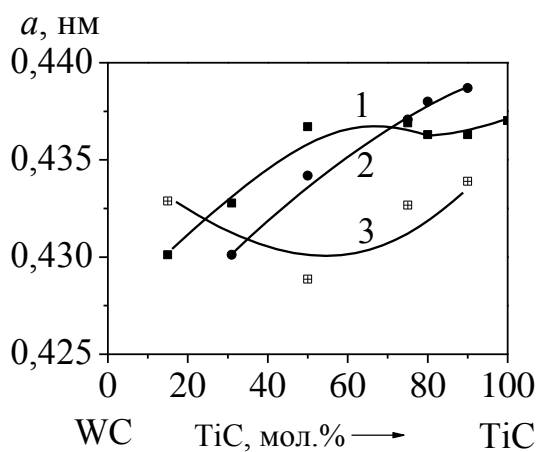
Рис. 3.19. Залежність відносної зміни періоду ґратки  $a(\text{MeC}_Y)/a(\text{MeC}_{1,0})$  від вмісту вуглецю (Y) для карбідів різного складу  $\text{MeC}_Y$ . Склад зразка в масивному стані x мол.% TiC – (100 – x) мол.% WC, x: 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 75, 5 – 90, 6 – 100

Бачимо, що найбільш високий рівень напружено-деформованого стану стиснення припадає на концентраційну область 50–75 мол.% TiC (крива 1 на рис. 3.20 б). Збільшення у цьому разі періоду ґратки в ненапруженому перерізі (крива 1 на рис. 3.20 а) свідчить про імплантаційний характер спостережуваного ефекту, коли в уже сформовану кристалічну ґратку проникають прискорені частинки, стають таким чином міжвузловими атомами і

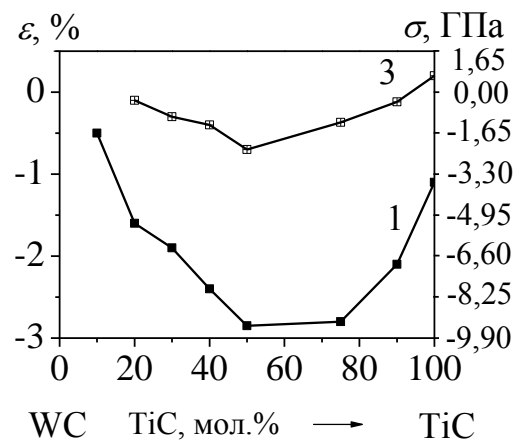
збільшують об'єм комірки. У такому разі адгезійний зв'язок зростаючого покриття з підкладкою зумовлює дію в ньому напружень стиснення, що і спостерігається в експерименті.

Релаксаційні процеси внаслідок більшої поверхневої рухливості атомів, конденсованих за високої температури підкладки під час осадження  $T_S = 970$  К, приводять до зменшення періоду в ненапруженому перерізі покриття (в результаті рекомбінації і заміщення), а величина напружень, що розвиваються при цьому, стає близькою до нульової (крива 2 на рис. 3.20 б).

На рис. 3.20 в узагальненому вигляді наведена залежність періодів ґратки в ненапруженому перерізі та макронапружено-деформованого стану покриттів від їх складу за  $T_S = 570$  і  $970$  К.



а



б

Рис. 3.20. Зміна періоду ґратки в ненапруженому перерізі (а) та макронапружено-деформованого стану (б) в залежності від складу покриттів системи Ti-W-C за  $T_S$ , К: 1 – 570, 2 – 770, 3 – 970

### 3.4 Вплив опромінення протонами на фазовий склад, структуру та напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-C [13, 24]

Енергія 200 кеВ, яка надається в імплантаційному прискорювачі протонам (п. 2.3), визначає на рівні мікрона розрахункову глибину дефектоутворення (з урахуванням страгглінгу) при бомбардуванні ними



покриття [114], тому конденсати для опромінення були одержані порівнюваної товщини близько 1 мкм.

Опромінення в схрещених потоках визначає комплексний терморадіаційний вплив на покриття. Серед діючих факторів імплантація протонів високої енергії є визначальною, що потребує проведення повного комплексу досліджень такого впливу на: 1 – фазовий склад, 2 – структуру і субструктурні характеристики, 3 – напружено-деформований стан.

Як засвідчив порівняльний аналіз дифракційних спектрів, рефлексів до і після опромінення за своїми положеннями максимумів на шкалі кутів сканування та формою не змінюються. На рис. 3.21, рис. 3.22 наведені ділянки дифракційних спектрів двох покриттів із діаметрально протилежним вмістом W/Ti-компонент, а саме: спектри на рис. 3.21 відповідають переважному вмісту атомів титану в металевій основі покриття, а спектри на рис. 3.22 – переважному вмісту атомів вольфраму.

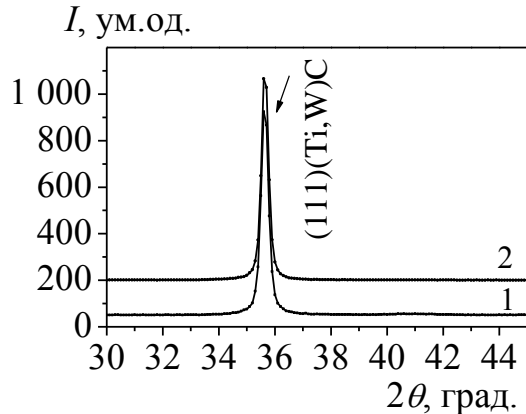


Рис. 3.21. Ділянки дифракційних спектрів покриття, одержаного за  $T_s = 570$  К, СМ 90 мол.% TiC – 10 мол.% WC: 1 – вихідний, 2 – після опромінення

Бачимо, що як для великого, так і для малого вмісту TiC-складової дифракційні спектри практично не змінили свого вигляду (утворення нових фаз під впливом опромінення не відбувається), при цьому зберігається і співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів від різних площин. Отже, фазовий склад і структуру (на рівні текстури) покриттів карбідних квазібінарних систем можна вважати стійкими до опромінення, яке імітує фактори відкритого космічного простору.

Аналіз субструктурних характеристик, проведений за розширенням дифракційних рефлексів покриттів до і після опромінення засвідчив, що розмір кристалітів практично не змінюється, залишаючись на рівні 28–31 нм у разі сильної текстури [111] за великого вмісту TiC-складової (рис. 3.21), на рівні набагато меншого розмірного діапазону 8–9 нм за великого вмісту WC-складової й  $T_S = 570$  К (спектри 1 і 2 на рис. 3.22), та на рівні 10–12 нм за великого вмісту WC-складової й  $T_S = 770$  К (спектри 3 і 4 на рис. 3.22).

Зауважимо, що за малого вмісту TiC-складової в покриттях окрім малого розміру зерен-кристалітів характерним є відсутність текстурованості за  $T_S = 570$  К і поява слабкої текстури (111) з шириною кривої хитання  $23^\circ$  за вищої  $T_S = 770$  К (спектри 1 б і 2 б на рис. 3.22).

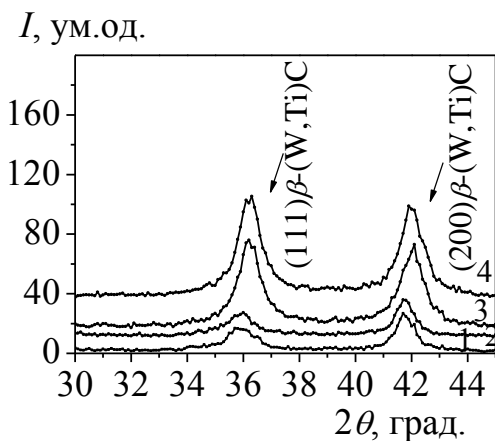


Рис. 3.22. Ділянки дифракційних спектрів покриттів, одержаних за  $T_S = 570$  К (1, 2) і  $T_S = 770$  К (3, 4), СМ 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC: 1, 3 – вихідні, 2, 4 – після опромінення

За даними [107] в TiC-покриттях перехід до текстури [111] спостерігається при підвищенні відносного вмісту вуглецю.

Таким чином, покриття квазібінарної системи TiC-WC виявили стійкість до опромінення як на рівні фазового складу, так і на структурно-субструктурному рівні.

Для дослідження напружено-деформованого стану в роботі використаний « $\sin^2\psi$ »-метод. Досліджувані покриття знаходились під дією напружень стиснення, що приводять до деформації стиснення в площині росту покриття. Це проявляється у зменшенні періоду ґратки зі збільшенням кута нахилу  $\psi$  від нормалі до площини поверхні. Величина деформації стиснення кристалічної

гратки в покриттях із низьким вмістом TiC-складової (10–30 мол.%) у постконденсаційному стані знаходиться у проміжку від  $-0,5$  до  $-1,4\%$ . При великому вмісті TiC-складової (70–90 мол.%) максимальна деформація стиснення в покритті приймає більше значення і становить від  $-2,4$  до  $-2,5\%$ .

Необхідно зазначити, що в покриттях мікронної товщини, які зазнають дії опромінення, розвивається напружено-деформований стан з дещо меншими напруженнями порівняно з розглянутими вище покриттями товщиною 1,5–1,7 мкм. Високі значення напружень в покриттях із великим вмістом TiC-складової під час пружної деформації пояснюються більшою силою зв'язку в TiC-фазі порівняно з WC (про це можна судити, виходячи з від'ємної ентальпії утворення TiC, яка майже в 5 разів вища, ніж WC [34]).

У табл. 3.3 подані результати дослідження макродеформованого стану неопроміненої та опроміненої частин покриття (для зменшення похибки при порівнянні половина зразка щільно затулялась металевою фольгою, що дозволяло залишатися цій половині у вихідному (неопроміненому) стані).

В останньому рядку таблиці наведені дані про період гратки в ненапруженому перерізі, які засвідчують неперервне зменшення періоду при збільшенні WC-складової, що визначається меншим радіусом атомів та іонів вольфраму порівняно з атомами та іонами титану ( $r_W = 140$  пм,  $r_{Ti} = 146$  пм).

Із табл. 3.3 бачимо, що для усіх досліджуваних зразків спостерігається загальна тенденція: опромінення приводить до часткової релаксації вихідної деформації стиснення.

При цьому в покриттях із найбільшою вихідною пружною деформацією стиснення (що відповідає зразкам із найбільшим вмістом-TiC складової) така релаксація найменша порівняно з вихідною (рядок  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  в табл. 3.3, де  $\Delta\varepsilon$  – різниця між деформацією у станах вихідному і після опромінення). Так, відносне зменшення пружної деформації стиснення при дозі опромінення протонами  $6,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> для складу 90 мол.% TiC – 10 мол.% WC становить 25%, для складу 80 мол.% TiC – 20 мол.% WC – 29,5%.

**Результати дослідження макродеформованого стану покриття  
« $\sin^2\psi$ »-методом**

Результати рентгенотензометричних досліджень	СМ $x$ мол.% TiC – $(100 - x)$ мол.% WC, $x$ ( $T_s$ , К):			
	20 (770)	30 (570)	80 (570)	90 (570)
$\varepsilon_0$ , % (вихідний стан)	-0,95	-1,27	-2,2	-2,4
$\varepsilon$ , % (опромінений стан)	-0,4	-0,65	-1,55	-1,8
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$ , %	58,0	49,0	29,5	25,0
$a_0$ , нм	0,4287	0,4293	0,4327	0,4332

Найбільша відносна зміна вихідної пружної деформації стиснення відбувається в покриттях, найбільш збагачених WC-складовою. Спостережуваний характер релаксації структурної деформації стиснення в кристалітах покриття можна пояснити, виходячи з моделі каскадоутворення при опроміненні високоенергетичними протонами: в матеріалі з переважанням карбиду з малим від'ємним значенням ентальпії утворення (в даному разі – WC) каскадоутворення полегшено, а, відповідно, більшою мірою стає можливою релаксація вихідних напружень стиснення, обумовлених надлишковими міжвузловими атомами у вихідному (безпосередньо після одержання) стані покриття. У каскаді зміщень відбувається анігіляція частини надлишкових міжвузлових атомів з вакансіями під впливом радіації. Тим самим забезпечується часткова релаксація вихідної структурної пружної деформації стиснення, що і спостерігається в опромінених покриттях.

### **Висновки до розділу 3**

1. Зі збільшенням концентрації титану в покритті відбувається підвищення відносного вмісту вуглецевої складової, що може бути пов'язано з великою теплою утворення TiC порівняно з WC, а тому, більшою стійкістю TiC-комплексів до селективного видалення вуглецевих атомів з поверхні росту.

2. Розподіл елементів у покриттях із великим вмістом TiC-складової (більше 40 мол.%) є однорідним як в площині росту, так і за товщиною, про що свідчить аналіз карт за елементним розподілом, а морфологія покриттів має волокнистий тип структури росту.

3. При розгерметизації покриттів відбувається насичення їх поверхні (до глибини 0,15 мкм) атомами кисню. Із підвищенням  $T_S$  збільшується відносний вміст кисню в поверхневих шарах покриттів, що позначається на співвідношенні між киснем і матричним вуглецем від 0,27 за  $T_S = 570$  К до 1,04 за  $T_S = 1\ 070$  К (глибина порівняння 0,1 мкм).

4. Покриття, одержані за відносно невисоких  $T_S < 970$  К, перебувають у однофазному стані з (Ti,W)C-фазою із віссю переважної орієнтації росту кристалітів [111]. Ступінь досконалості текстури є найбільшою для середнього інтервалу (40–80 мол.%) вмісту TiC-складової.

5. Кристаліти в покриттях анізотропні. Підвищення температури підкладки під час осадження покриття стимулює збільшення розміру кристалітів у напрямку падіння плівкоутворювального пучка.

6. За малого вмісту TiC-складової (менше 10 моль.%) відбувається формування в зростаючому покритті двофазного стану: з (Ti,W)C- й нижчої за вуглецем  $W_2C$ -фаз, що приводить до диспергування до розміру структурної складової, який не перевищує 40 нм, а також, росту мікрореформації.

7. Із підвищенням  $T_S$  збільшується критична концентрація TiC-складової, коли спостерігається формування збідненої на вуглець фази  $W_2C$  від 5 мол.% за  $T_S = 970$  К до 20 мол.% за  $T_S = 1\ 170$  К.

8. Виявлено, що залежно від вмісту TiC-складової, розмір кристалітів має характерну поведінку на відповідних ділянках: I – за порівняно низького вмісту TiC, коли формується покриття з найменшим розміром кристалітів, величина яких в цьому інтервалі майже не змінюється; II – за проміжного вмісту TiC; III – за порівняно великого вмісту TiC, відрізняється високою інтенсивністю збільшення розміру кристалітів. З підвищенням  $T_S$  від 570 до 970 К відбувається зменшення концентраційного інтервалу першої ділянки, майже

відсутня друга, а залежність  $L(C_{\text{TiC}})$  в інтервалі великих концентрацій має прямо пропорційний характер.

9. Одержувані покриття для кожного досліджуваного складу знаходяться під дією макронапружень стиснення. Із підвищенням  $T_S$  відбувається зменшення (за абсолютною величиною) напружень стиснення і періоду ґратки в ненапруженому перерізі покриття, що може визначатися інтенсифікацією релаксаційних процесів внаслідок підвищення рухливості атомів за високих  $T_S$ .

10. Установлено, що при високодозному опроміненні (доза  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) протонами з енергією 200 кеВ покриттів квазібінарної системи TiC-WC із різним співвідношенням складових в тріаді: фазовий склад – структура (субструктура) – напружено-деформований стан істотних змін зазнає лише напружено-деформований стан. При опроміненні відбувається радіаційно-стимульована релаксація ростової деформації стиснення, яка найсильніше виявляється у покриттях, збагачених WC-складовою, досягаючи відносної зміни 58%.

## РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНА ІНЖЕНЕРІЯ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ Ti-W-B

Бориди належать до класу неорганічних сполук, які характеризуються тугоплавкістю, високою хімічною і радіаційною стійкістю, а також металопоподібністю, що виражається в їх високій електро- й теплопровідності, магнітних властивостях, специфічній електронній структурі [33].

За своєю структурою бориди займають проміжне положення між фазами проникнення та інтерметалевими сполуками [33]. Наявність сильного Me-B-зв'язку дозволяє досягати в матеріалах на їх основі високих функціональних властивостей [33, 86, 115, 7, 116–120, 35]. Унікальний комплекс властивостей, притаманний диборидам перехідних металів, визначає перспективність їх застосування як високотемпературостійких і радіаційностійких матеріалів [35]. При цьому найбільш високі фізико-механічні властивості можуть бути одержані при створенні матеріалів на основі складніших сполук бору, наприклад, матеріали, що мають склад квазібінарних концентраційних перерізів потрібних систем: Ti-Ta-B, Ta-Hf-B, Ti-W-B, Ti-Zr-B [86, 115, 7, 116–120, 35, 49, 121, 6, 122, 123, 41, 124].

Високу міцність у поєднанні з високою твердістю у масивному макрокристалічному стані виявила керамічна квазібінарна система  $TiB_2-W_2B_5$ . Для цієї системи в масивному стані при випробуваннях на вигин була досягнута максимальна міцність 1 100 МПа за твердості 30 ГПа, хоча для окремих складових  $TiB_2$  та  $W_2B_5$  міцність не перевищує 340 і 455 МПа відповідно, а твердість – 26–27 ГПа [86]. При цьому індекс пластичності, що визначається відношенням величини твердості  $H$  до величини модуля пружності  $E$ , набуває достатньо малих значень:  $H/E \leq 0,06$ .

Із цього випливає, що зі збільшенням складності системи шляхом переходу до квазібінарного стану відбувається якісна зміна властивостей, що передбачає структурні зміни, пов'язані з їх фазовим станом.

Мета роботи полягала у вивченні термічного і радіаційного впливів на фазовий склад, структуру, напружений стан і субструктурні характеристики для

широкого проміжку складу покриттів квазібінарної системи  $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$ , одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні.

#### **4.1 Вплив термічного фактора на морфологію та структуру покриттів системи Ti-W-B [17, 19, 27, 30]**

Високороздільні дослідження поверхні покриттів системи Ti-W-B в поєднанні з локальним елементним аналізом методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії довели, що за малого вмісту атомів титану в покриттях в основному формується нанокластерний структурний стан, який не виявляється мікроскопічно у вигляді кристалічних утворень.

Дані елементного аналізу для різних серій наведені в табл. 4.1.

На рис. 4.1–4.3 для покриттів з малим вмістом атомів титану в потрібній системі Ti-W-B наведені енергодисперсійні спектри елементного аналізу, морфологія бічного зрізу і поверхні покриттів, а також карти розподілу в них елементів. Досліджувані зразки (табл. 4.1) осаджувалися на підкладку з монокристалічного полірованого кремнію, що забезпечувало високу термостійкість, різкість межі при крихкому зломі і гарну планарність росту.

Із рисунків бачимо, що як морфологія бічної поверхні покриття на кремнієвій основі, так і площа поверхні росту мають достатньо однорідний стан як за структурою, так і за розподілом елементів.

На рис. 4.4 представлені спектр і морфологія бічної поверхні покриття з відносно великим вмістом титанової складової:  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}} \approx 0,4$  (серія 7). На знімку бічної поверхні (рис. 4.4 б) бачимо виражено визначену волокнисту структуру росту покриття.

Зіставлення даних за складом (табл. 4.1), одержаних з результатів дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (на приладі JEOL-JSM-7001F з EDX Oxford instruments), з результатами рентгеноструктурного аналізу показує, що за малого вмісту атомів титану в покритті (у співвідношенні з вольфрамом до 5,7%:  $\text{Ti}/\text{W} = 1,89/33,1 = 0,057$ ) спостерігається формування нижчого бориду  $\beta\text{-(W, Ti)B}$  з ромбічною ґраткою.



**Елементний склад покриттів системи Ti-W-B, одержаних за  $T_S = 970$  К**

Номер серії	Склад, ат.%		
	Ti	W	B
1	–	45,71	54,29
2	0,29	43,20	56,51
3	0,59	36,0	63,41
4	1,19	34,61	64,20
5	1,89	33,10	65,01
6	4,62	30,33	65,05
7	10,2	25,19	64,61
8	21,12	12,36	66,52
9	31,88	–	68,12

$I$ , імп./с

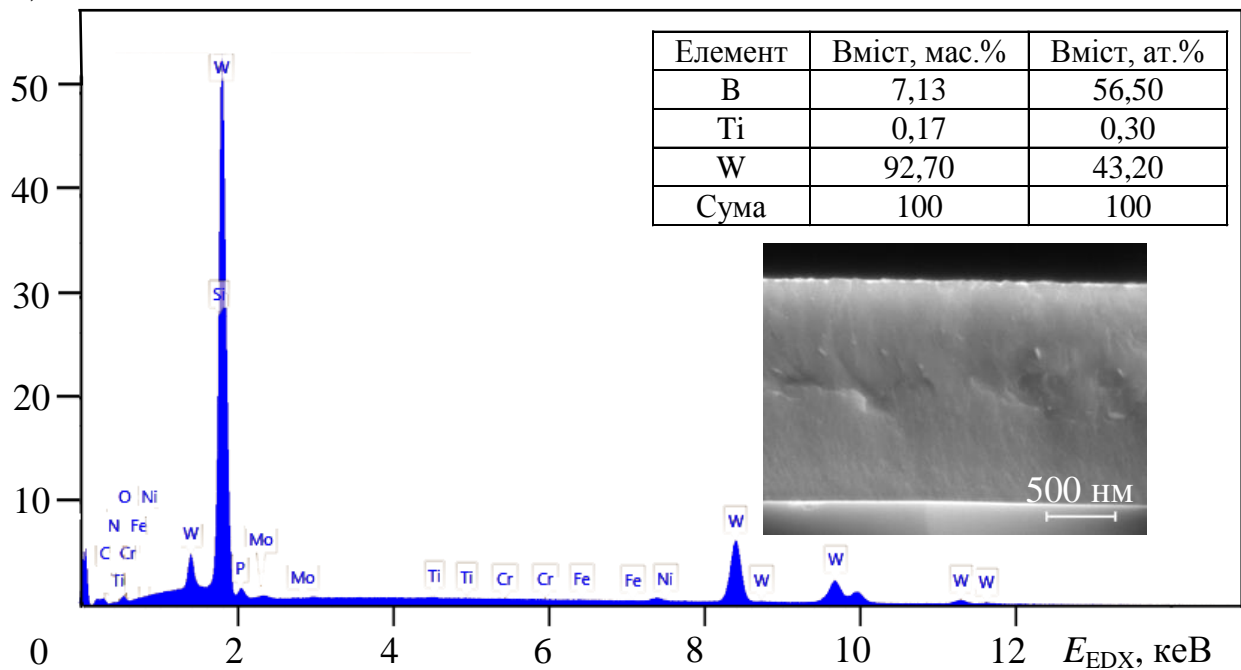


Рис. 4.1. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і морфологія бічного зрізу покриття (серія 2 в табл. 4.1)

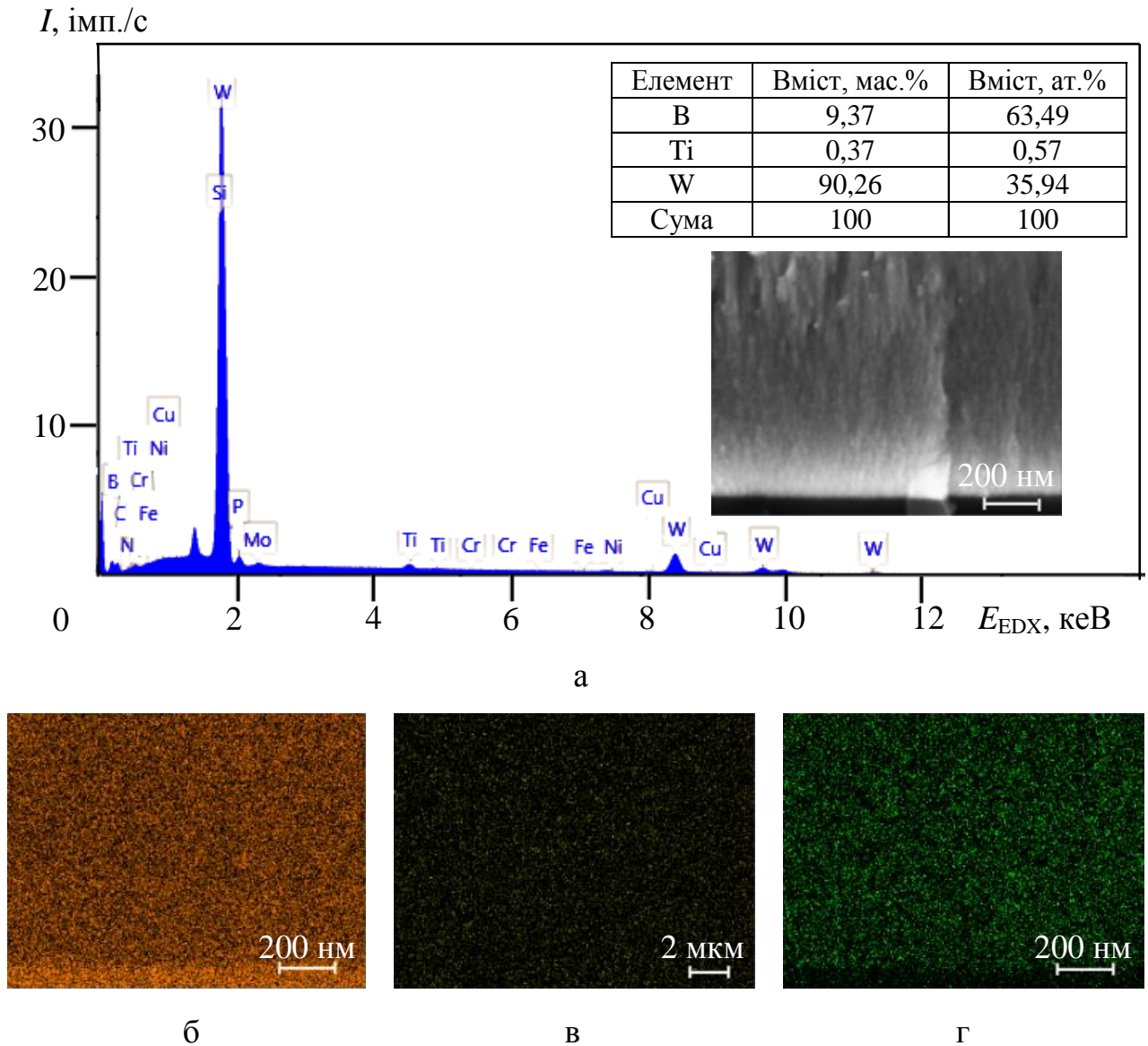


Рис. 4.2. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і морфологія бічного зрізу покриття (а) та карти розподілу в ньому елементів W (б), Ti (в), B (г) (серія 3 в табл. 4.1)

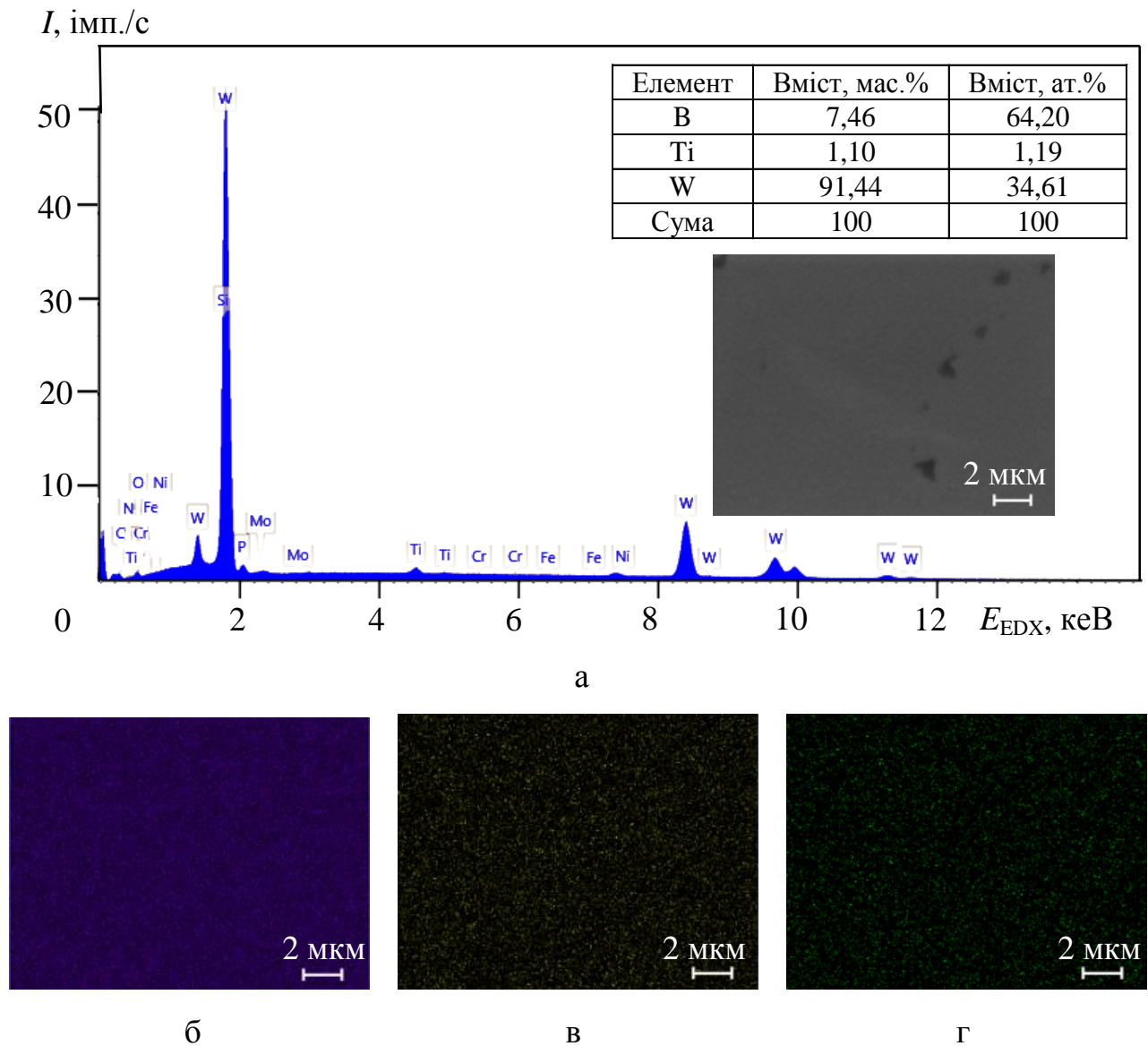


Рис. 4.3. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і вигляд поверхні покриття (а) та карти розподілу елементів W (б), Ti (в), B (г) в об'ємі покриття (серія 4 в табл. 4.1)

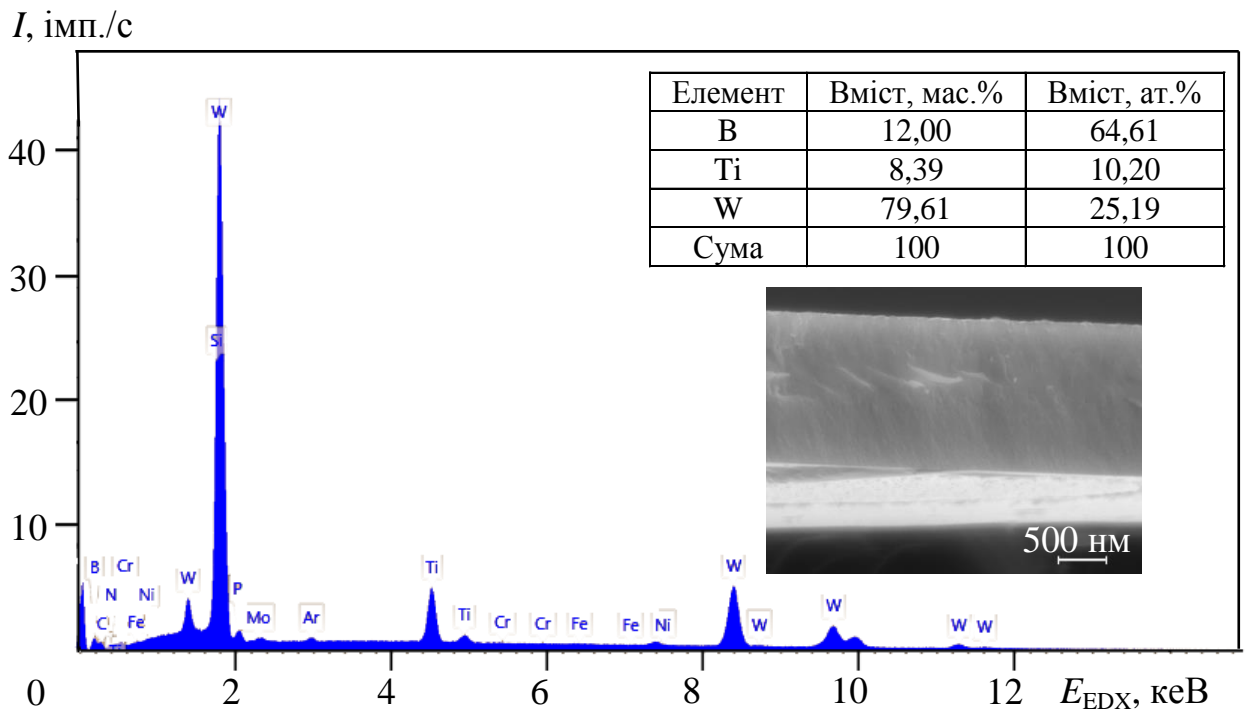


Рис. 4.4. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і морфологія бічного зрізу покриття (серія 7 в табл. 4.1)

При цьому, характерним для покриттів зі вмістом атомів титану менше 10%, є їх двофазність. Найбільш зручною для виділення фаз і оцінки їх об'ємного вмісту ділянкою дифракційного спектра, знятого у випромінюванні  $Cu-K_{\alpha}$ , є кутовий діапазон  $2\theta = 25-60$  град. (рис. 4.5).

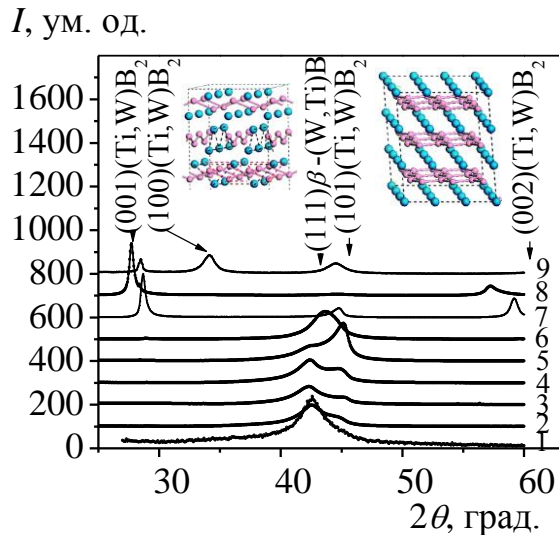


Рис. 4.5. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів, одержаних за  $T_s = 970$  К. Позначення кривих на рисунку відповідають номерам серій в табл. 4.1. Вставка зліва – ромбічна ґратка фази  $\beta$ -WB, справа – гексагональна ґратка фази  $(Ti,W)B_2$ :  $\bullet$  – (W,Ti);  $\bullet$  – В

Як можна бачити з рисунка, в покриттях серій 1–4 відбувається переважне формування нижчого бориду  $\beta$ -(W,Ti)B із ромбічною ґраткою структурного типу CrB (просторова група  $Cmcm$ ). Характерний тип ґратки показаний вставкою зліва від дифракційного піка  $(111)\beta$ -(W,Ti)B.

Для детального аналізу зміни співвідношення фаз в покриттях різних серій (див. табл. 4.1) була проведена декомпозиція складних дифракційних профілів параметризованими функціями (п. 2.5). На рис. 4.6 наведені ділянки дифракційних спектрів у кутовому діапазоні  $2\theta = 30-55$  град. з розділенням на складові. Бачимо, що зі збільшенням відношення  $C_{Ti}/C_W$  відбувається зміна співвідношення фаз в покриттях з переважним утворенням  $(Ti,W)B_2$ -фази структурного типу  $AlB_2$  (п. 1.4).

Використовуючи критерієм вмісту фаз у покритті відношення інтегральних інтенсивностей рефлексів фаз  $(101)(Ti,W)B_2$  і  $(111)\beta$ -WB, на рис. 4.7 наведені одержані при цьому залежності відношення їх об'ємного вмісту та відносного вмісту  $\beta$ -WB-фази від співвідношення концентрацій титану й вольфраму.

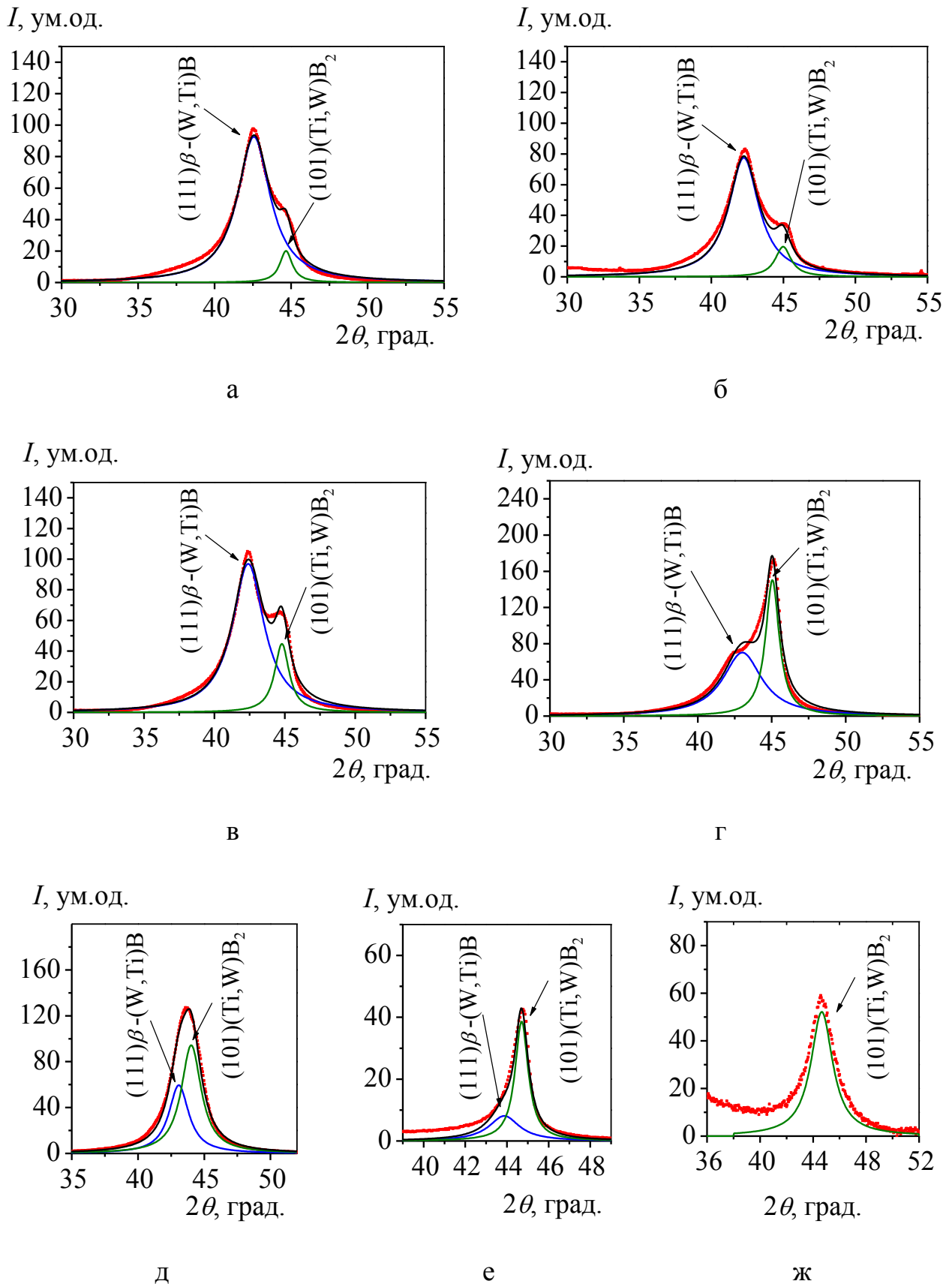


Рис. 4.6. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів, одержаних за  $T_S = 970$  К, із декомпозицією складних профілів. Криві на рисунку відповідають таким серіям в табл. 4.1: 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 6 (д), 7 (е), 8 (ж)

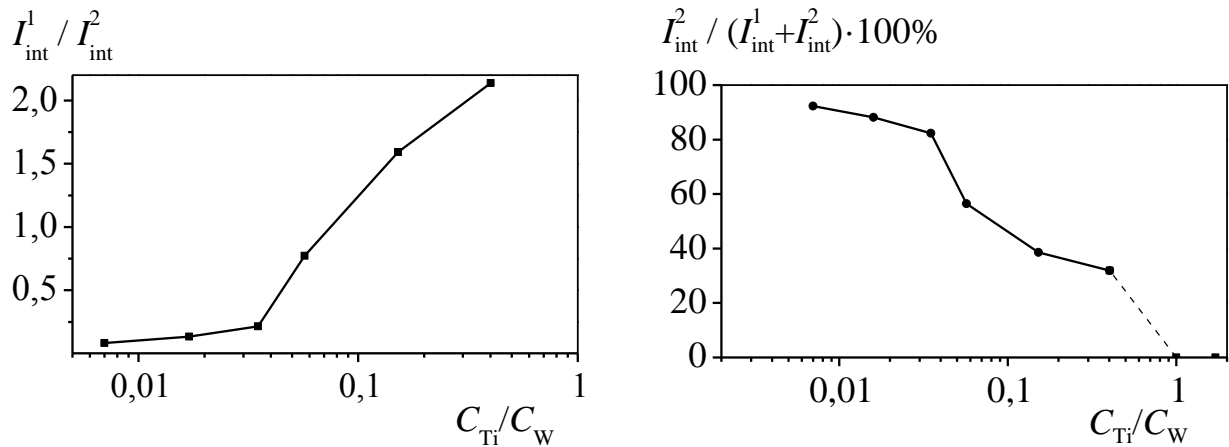


Рис. 4.7. Відношення об'ємного вмісту фаз (а) та відносний вміст  $\beta$ -WB-фази (б) при різному співвідношенні атомів Ti й W у покриттях:  $I_{int}^1$ ,  $I_{int}^2$  – інтегральні інтенсивності (Ti,W) $B_2$ - та  $\beta$ -WB-фаз відповідно

Із рис. 4.7 б бачимо, що залежність вмісту  $\beta$ -WB-фази від  $C_{Ti}/C_W$  характеризується наявністю трьох ділянок: 1 –  $C_{Ti}/C_W = 0-0,03$ , 2 –  $C_{Ti}/C_W = 0,03-1$ , 3 – при  $C_{Ti}/C_W > 1$ . Якщо порівняти одержані експериментальні дані з результатами моделювання, проведеного в роботі [80], то бачимо, що передбачувана з термодинамічних принципів стійкість однофазного стану з (Ti,W) $B_2$ -фази при співвідношенні  $C_{Ti}/C_W \approx 0,82$  відповідає другій ділянці. Проте, як свідчать результати проведеного експерименту, при меншому співвідношенні  $C_{Ti}/C_W$  також відбувається утворення (Ti,W) $B_2$ -фази. Це може бути пов'язано з локальним упорядкуванням за спінодальним типом, що приводить до неоднорідностей за складом з утворенням передвиділень.

Розбіжність моделювання та результатів експерименту пов'язана з тим, що при моделюванні не враховувалася можливість такого розшарування. З цього випливає, що на першій ділянці за низької концентрації атомів титану утворення сегрегатів, пересичених атомами титану з концентрацією, необхідною для формування (Ti,W) $B_2$ -фази, має малу ймовірність. На другій ділянці, де концентраційна залежність має досить великий кут нахилу до осі  $C_{Ti}/C_W$ , локальна сегрегація є процесом, що відбувається досить часто. Таким чином, у міру збільшення вмісту титану (тобто елементу з сильним

Ti-B-зв'язком), можна охарактеризувати такий ланцюжок структурних станів: наноструктурована  $\beta$ -(W,Ti)B-фаза  $\rightarrow$  біфазний наноструктурований стан  $\beta$ -(W,Ti)B + (Ti,W)B<sub>2</sub>  $\rightarrow$  наноструктурний дрібнокристалічний стан (Ti,W)B<sub>2</sub>  $\rightarrow$  текстурований порівняно крупнокристалічний стан (Ti,W)B<sub>2</sub>.

Необхідно зазначити, що наведена закономірність структурних станів корелює зі зміною елементного складу покриттів. Відношення атомів бору до металічних атомів змінюється від 1,3 за найменшого вмісту титану (серія 2) до 2,13 для чистої TiB<sub>2</sub>-фази (серія 9). Також необхідно зазначити, що за аналогією з квазібінарними карбідними системами за великого вмісту титану утворюється сильна текстура з площиною (001), паралельною поверхні росту, тоді як в бездомішкській TiB<sub>2</sub>-фазі відбувається формування нанокристалічного структурного стану високої дисперсності з площиною текстури кристалітів (100) TiB<sub>2</sub>, паралельною поверхні росту (спектр 9 на рис. 4.5).

Розгортка за  $T_S$  при постійному складі розпилувальної мішені 5 мол.% TiB<sub>2</sub> – 95 мол.% WB<sub>2</sub> свідчить, що з підвищенням  $T_S$  відбувається спочатку поява фази (Ti,W)B<sub>2</sub> з площиною текстури кристалітів (001) за  $T_S = 570$  К (спектр 2 на рис. 4.8 а). За вищих температур профілі, що відповідають дифракційним рефлексам від різних площин, набувають складного вигляду. В роботі ці профілі були розділені на складові з використанням програмних додатків (п. 2.5) функціями лоренцевого типу (2.9). Результати обробки профілів для двох найбільш характерних ділянок  $2\theta = 26\text{--}33$  і  $37\text{--}51$  град. наведені на рис. 4.8 б–ж. Вибір першого проміжку обумовлений присутністю в ньому рефлексу (001)(Ti,W)B<sub>2</sub>-фази, який найбільш часто зустрічається як текстурний, а другий проміжок дає можливість визначити в ньому рефлекси від двох фаз: (101)(Ti,W)B<sub>2</sub> і (111) $\beta$ -(W,Ti)B.

Результуючі дані, одержані після обробки спектрів, зведені в табл. 4.2. Бачимо, що в покриттях із малим вмістом титану, одержаних розпиленням мішені складу 5 мол.% TiB<sub>2</sub> – 95 мол.% WB<sub>2</sub>, вже за  $T_S = 870$  К відбувається формування двофазного стану, що спричиняє подрібнювання обох (Ti,W)B<sub>2</sub>- і  $\beta$ -(W,Ti)B-фаз через невідповідність їх кристалічних ґраток.



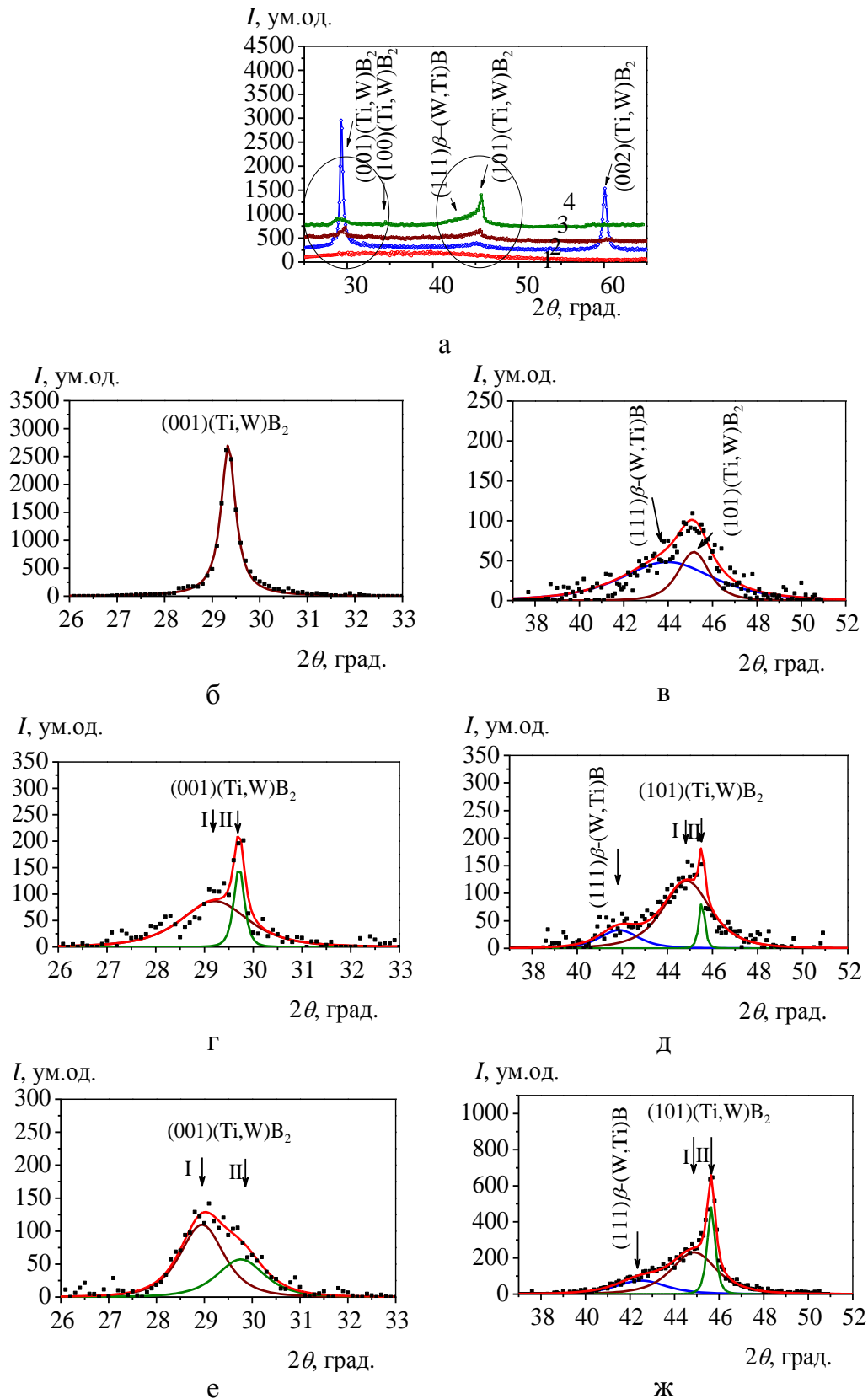


Рис. 4.8. Ділянки дифракційних спектрів покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 5 мол.%  $\text{TiB}_2$  – 95 мол.%  $\text{WB}_2$  за різних  $T_s$ , К: 1 – 350, 2 – 570, 3 – 870, 4 – 1170 (а); декомпозиція складних профілів спектрів 2 (б–в), 3 (г–д) і 4 (е–ж): I, II – два структурних стани  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ -фази

**Результати декомпозиції профілів дифракційних спектрів покриттів,  
одержаних конденсацією за різних температур підкладки під час  
осадження при розпиленні мішені складу 5 мол.% TiB<sub>2</sub> – 95 мол.% WB<sub>2</sub>**

Кутовий діапазон $2\theta$ , град.	Складові	$T_s$ , К								
		570			870			1 170		
		$2\theta$ , град.	$I$ , ум. од.	$\omega_H$ , град.	$2\theta$ , град.	$I$ , ум. од.	$\omega_H$ , град.	$2\theta$ , град.	$I$ , ум. од.	$\omega_H$ , град.
26–33	(001)(Ti,W)B <sub>2</sub> – I	29,34	2 717	0,37	29,21	87	1,63	28,95	110	1,08
	(001)(Ti,W)B <sub>2</sub> – II	–			29,71	151	0,25	29,76	57	1,17
37–51	(111) $\beta$ -(W,Ti)B	43,96	48	4,88	41,86	33	2,03	42,50	75	2,64
	(101)(Ti,W)B <sub>2</sub> – I	45,23	61	1,66	44,86	123	2,47	44,87	232	2,38
	(101)(Ti,W)B <sub>2</sub> – II	–			45,53	87	0,30	45,65	485	0,42

Якщо оцінити розміри кристалітів  $L$  з одержаних даних за шириною на половині висоти (табл. 4.2), то за  $T_s = 570$  К для  $\beta$ -(W,Ti)B-фази  $L = 1,9$  нм, для (Ti,W)B<sub>2</sub>-фази  $L = 5,8$  нм (нетекстуровані кристаліти) та формування визначальною мірою текстурованих кристалітів (Ti,W)B<sub>2</sub>-фази з площиною текстури (101) і  $L$  в напрямку осі текстури, рівному 24,6 нм. За  $T_s = 870$  К для  $\beta$ -(W,Ti)B-фази  $L = 4,6$  нм, для (Ti,W)B<sub>2</sub>-фази  $L = 31,9$  нм (текстуровані кристаліти з площиною (101), паралельною поверхні) та  $L = 3,9$  нм (нетекстуровані кристаліти). За  $T_s = 1 170$  К для  $\beta$ -(W,Ti)B-фази  $L = 3,6$  нм, для (Ti,W)B<sub>2</sub>-фази  $L = 22,8$  нм (текстуровані кристаліти з площиною (101), паралельною поверхні) та  $L = 4,0$  нм (нетекстуровані кристаліти).

Необхідно зазначити, що процес переходу до крупнокристалічного стану фази (Ti,W)B<sub>2</sub> також відбувається через утворення біструктурного стану, де поряд з дрібнокристалічним нетекстурованим структурним станом, характерним як для низької рухливості атомів за  $T_s < 570$  К, так і внаслідок структурних спотворень при появі другої фази, формується крупнокристалічна структурна складова. Зсув положення один відносно одного піків від

кристалітів цих двох структурних станів може визначатися різним знаком напружено-деформованого стану, що розвивається в них.

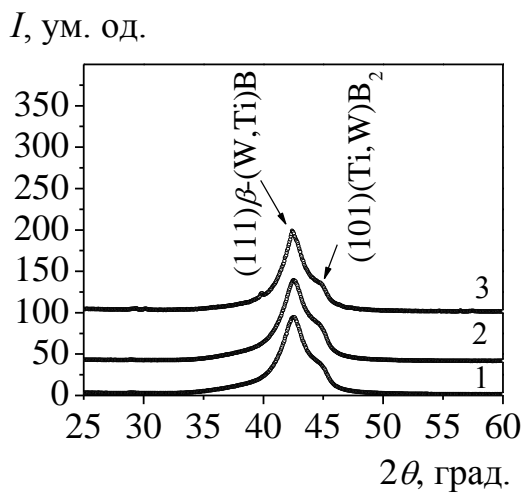
Таким чином, як було встановлено раніше для карбідів (п. 3.1), наявність другої фази  $\beta$ -(W,Ti)B приводить до формування дрібнодисперсної складової вихідної матричної фази, якою у разі боридів є (Ti,W)B<sub>2</sub>-фаза.

#### **4.2 Вплив постконденсаційного відпалу на морфологію, фазовий склад, структуру і субструктурні характеристики покриттів системи Ti-W-B [12, 19, 29]**

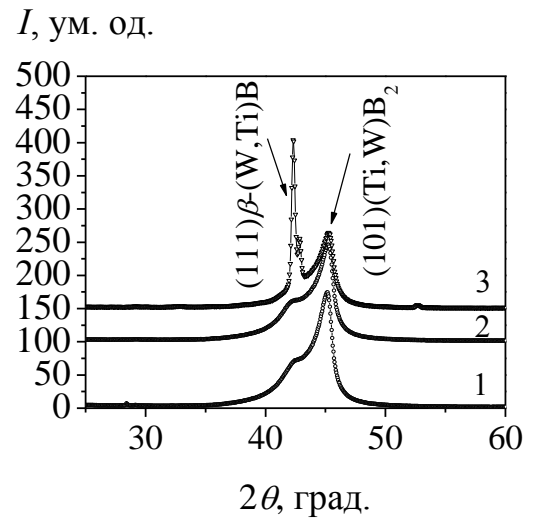
Як випливає з наведеного вище підрозділу, підвищення температури підкладки під час осадження є визначальним структуроутворюючим фактором. Крім того, ефективним способом термічного впливу є постконденсаційний високотемпературний вакуумний відпал, який проводився в роботі за тиску залишкової атмосфери  $10^{-5}$  Па.

На рис. 4.9 наведені ділянки дифракційних спектрів покриттів із різним вмістом атомів титану. Використовуючи апроксимацію форми дифракційного контура функціями лоренцевого типу (п. 2.5), за даними рис. 4.9 були визначені об'ємний вміст фаз і середній розмір кристалітів в покриттях як до, так і після відпалу. Одержані результати зведені в табл. 4.3.

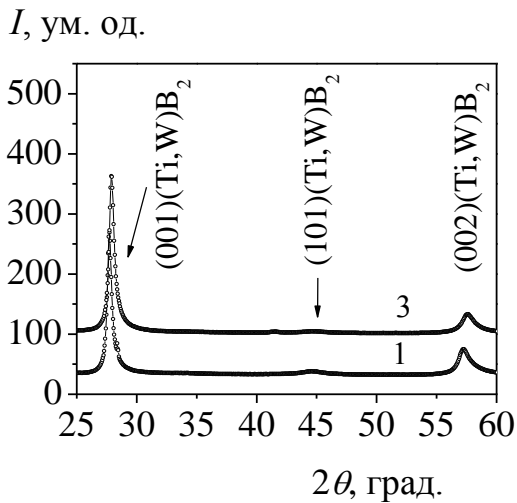
Із метою аналізу впливу відпалу на об'ємний вміст фаз в покриттях використаємо як вихідні дані результати, наведені на рис. 4.7 б. На рис. 4.10 у порівнянні з вихідними даними представлені залежності зміни співвідношення фаз у покриттях за  $T_{\text{ann}} = 1\ 070$  і  $1\ 270$  К, побудовані на основі результатів з табл. 4.3. Бачимо, що відпал за  $T_{\text{ann}} = 1\ 070$  К супроводжується істотною зміною співвідношення фаз лише за великого вмісту атомів титану в покритті порівняно з високотемпературним відпалом за  $T_{\text{ann}} = 1\ 270$  К, коли зміни відбуваються вже при найменшому співвідношенні  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}}$  (залежність 3 на рис. 4.10). В обох випадках він приводить до переважного формування фази (Ti,W)B<sub>2</sub>.



а



б



в

Рис. 4.9. Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи Ti-W-B із різним атомним вмістом, наведеним в табл. 4.1: серії 3 (а), 5 (б), 8 (в). Крива 1 – спектр покриття після осадження, криві 2 і 3 – після годинного відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\ 070$  та  $1\ 270$  К відповідно

Таблиця 4.3

**Об'ємний вміст фаз і розмір кристалітів покриттів різного складу у вихідному стані і після годинного відпалу за температур 1 070 та 1 270 К**

Номер серії <sup>1)</sup>		3	5	8	
Склад, ат.%		Ti	0,59	1,89	21,12
		W	36,0	33,1	12,36
		B	63,41	65,01	66,52
$\beta$ -WB	Об'ємний вміст, %	Вихідний стан	88	56	–
		Відпал, 1 070 К	88	49	–
		Відпал, 1 270 К	82	34	–
	Розмір кристалітів, нм	Вихідний стан	5,4	4,5	–
		Відпал, 1 070 К	5,4	5,0	–
		Відпал, 1 270 К	5,9	48,5	–
(Ti, W)B <sub>2</sub>	Об'ємний вміст, %	Вихідний стан	12	44	100
		Відпал, 1 070 К	12	51	–
		Відпал, 1 270 К	18	66	100
	Розмір кристалітів, нм	Вихідний стан	11,1	11,5	31,0
		Відпал, 1 070 К	11,4	11,5	–
		Відпал, 1 270 К	11,7	12,0	31,3

<sup>1)</sup>Номери відповідають нумерації серій в табл. 4.1

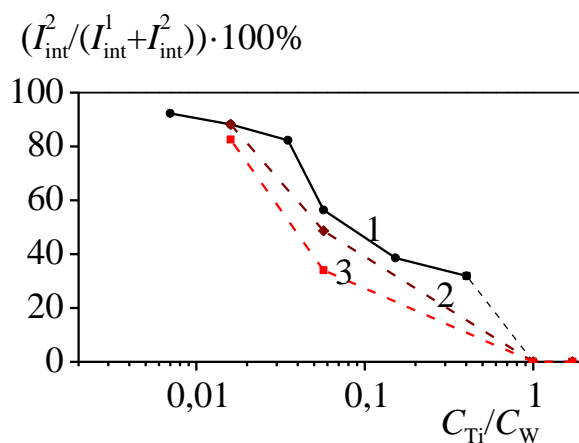


Рис. 4.10. Відносний вміст  $\beta$ -WB-фази при різному співвідношенні атомів Ti й W у покриттях: 1 – до відпалу, 2, 3 – після годинного відпалу за  $T_{\text{анн}} = 1\,070$  і  $1\,270$  К відповідно

Крім того, відпал покриттів з малим вмістом Ті-складової приводить до росту зерен-кристалітів  $\beta$ -(W,Ti)B-фази практично не змінюючи розміри кристалітів (Ti,W)B<sub>2</sub>-складової (див. серії 3 і 5). Необхідно зазначити, що в покритті, яке містить 1,89 ат.% Ті при вихідному співвідношенні фаз 56 об.%  $\beta$ -(W,Ti)B – 44 об.% (Ti,W)B<sub>2</sub> відпал за 1 270 К стимулює розшарування з великою зміною співвідношення фаз і сильним ростом середнього розміру зерен-кристалітів  $\beta$ -(W,Ti)B-фази (рис. 4.9 б, табл. 4.3).

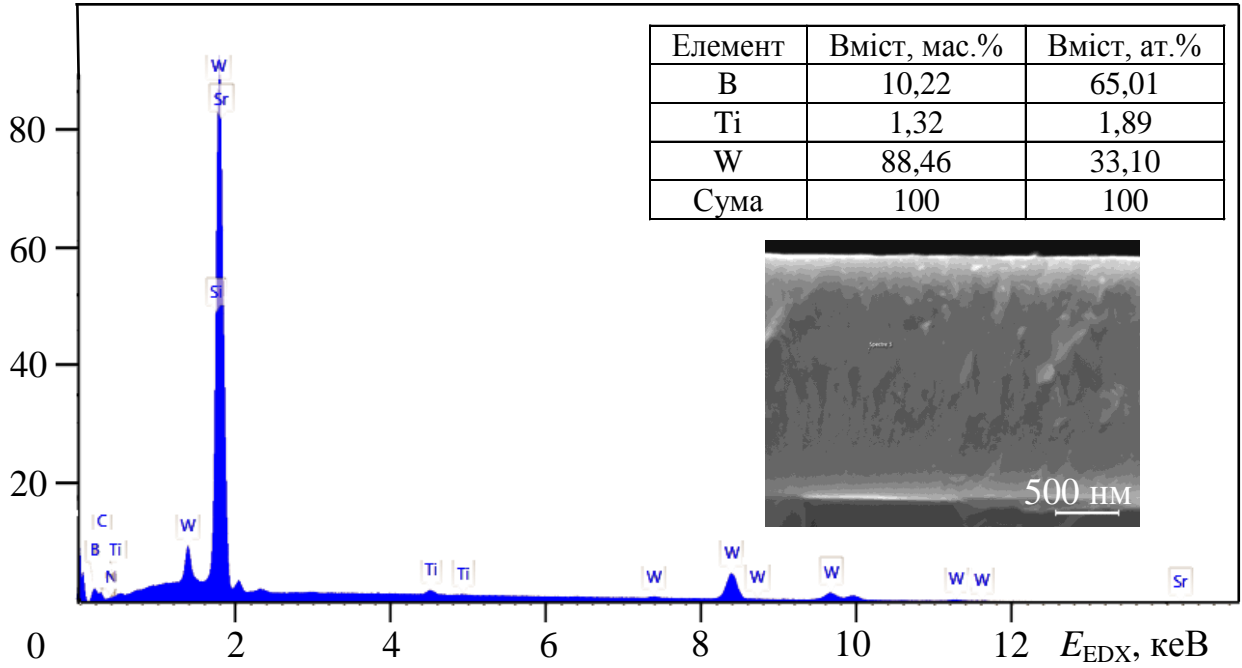
На знімках бічного перерізу покриття (скануюча електронна мікроскопія, рис. 4.11 а, рис. 4.12 а) можна бачити, що утворення великих кристалітів, збіднених на бор фаз, в основному відбувається поблизу підкладки, а розмір цих утворень досягає 1 мкм (утворення білого кольору на рис. 4.12 а).

Якщо порівняти одержані результати з картами розподілу елементів по перерізу покриття до і після високотемпературного відпалу, то бачимо, що до відпалу структура покриття, як і розподіл елементів, досить однорідна (рис. 4.11). Відпал приводить до істотної зміни як морфології покриття, так і розподілу в ньому елементів (рис. 4.12). За картами розподілу елементів В, W і Ті можна бачити, що відбувається їх локалізація з утворенням великих кристалічних скупчень збіднених, як на атоми титану, так і на атоми бору, що узгоджується з утворенням збіднених на бор кристалітів  $\beta$ -(W,Ti)B-фази.

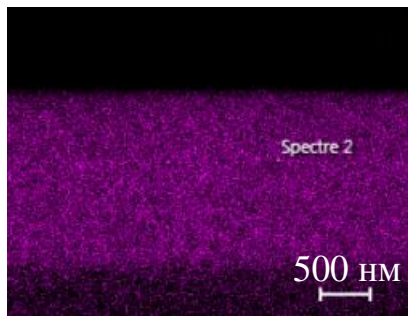
У покритті з більшим вмістом титану (рис. 4.9 в, серія 8 в табл. 4.3) відпал не приводить до зміни однофазного стану і зміни переважної орієнтації росту кристалітів (001), а супроводжується зміщенням дифракційних рефлексів в область більших кутів. Останнє є типовим для покриттів, які зазнають дії напружень стиснення, і свідчить про релаксацію вихідного напружено-деформованого стану стиснення, що протікає під час відпалу.

Отже, ефективність дії постконденсаційного відпалу на структурний стан покриттів значно нижча, ніж вплив температурного фактора під час осадження. І навіть за найбільшої температури відпалу 1 270 К, зміна виявляється лише в збільшенні розмірів кристалітів  $\beta$ -(W,Ti)B-фази (вторинна рекристалізація).

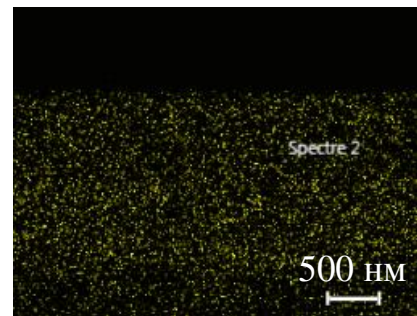
$I, \text{імп./с}$



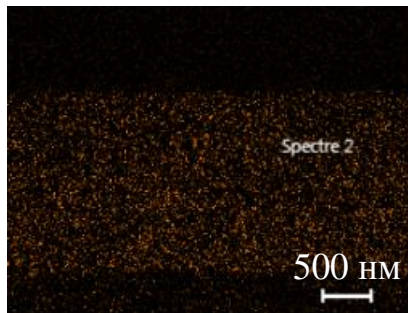
а



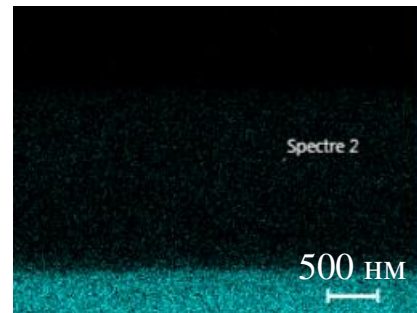
б



в



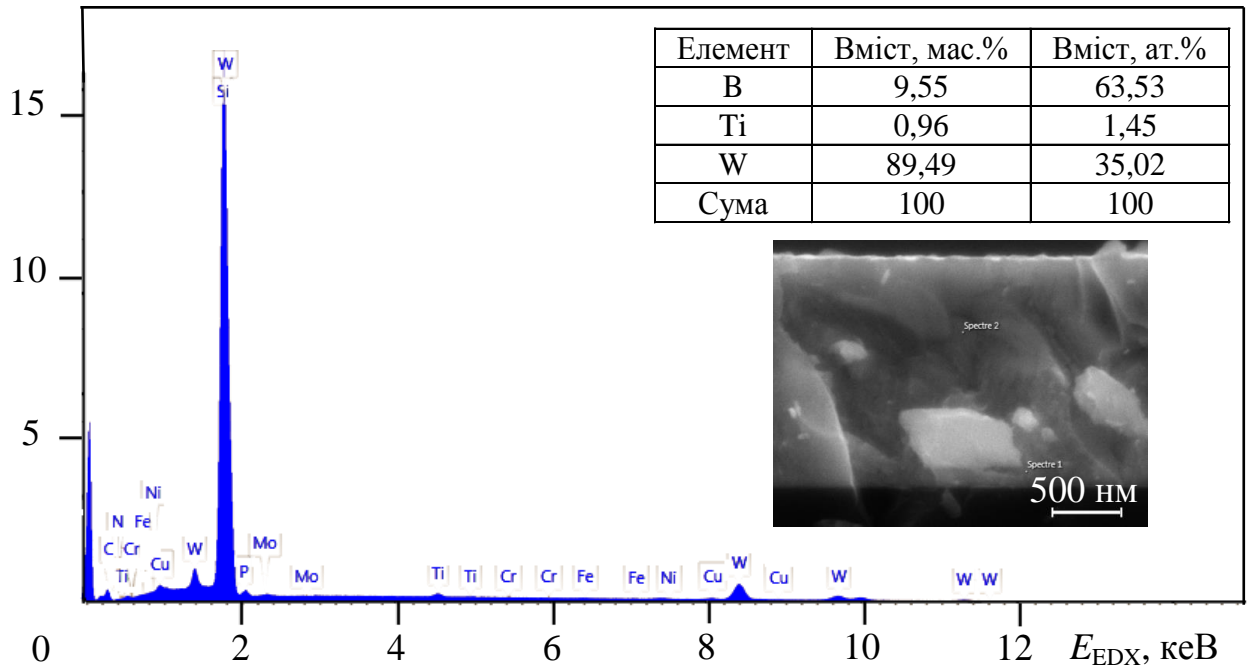
г



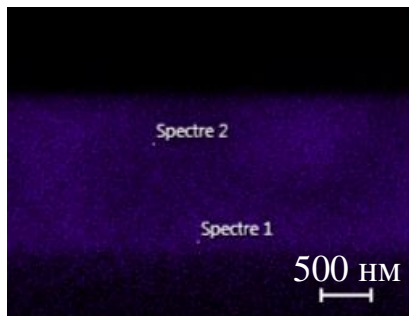
д

Рис. 4.11. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і знімок бічного перерізу покриття (а) та карти розподілу елементів W (б), Ti (в), B (г), Si (д) в об'ємі покриття (стан до відпалу, серія 5 в табл. 4.1)

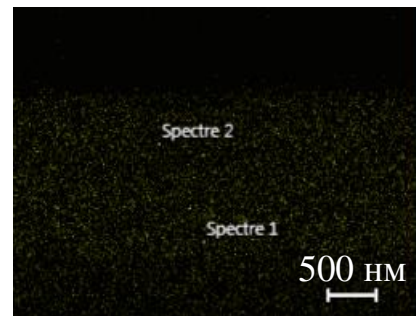
$I, \text{імп./с}$



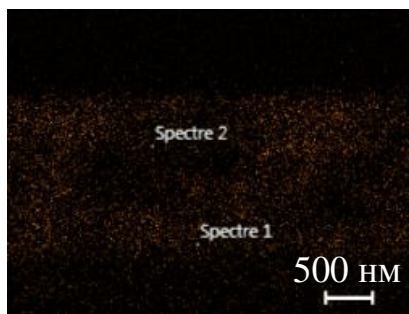
а



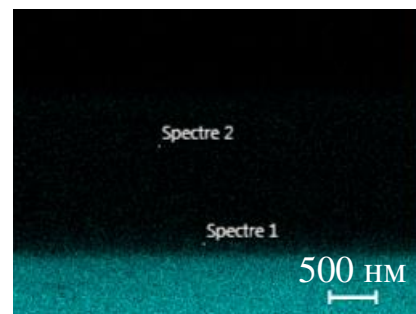
б



в



г



д

Рис. 4.12. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, і знімок бічного перерізу покриття (а) та карти розподілу елементів W (б), Ti (в), B (г), Si (д) в об'ємі покриття (стан після годинного відпалу за  $T_{\text{ann}} = 1\ 270\ \text{K}$ , серія 5 в табл. 4.1)



### 4.3 Використання схеми зйомки з ортогональними дифракційними векторами для вивчення анізотропних структурних станів [16, 29]

Рентгенодифракційні дані про розмір кристалітів в покриттях на підкладках одержуються, як правило, при використанні схеми зйомки за Бреггом-Брентано (дифракційний вектор перпендикулярний площині поверхні). Проте процес одержання покриттів із іонно-плазмових потоків дуже нерівноважний, що визначає появу в процесі росту анізотропних структур, а також розвиток високих структурних напружень. У цьому випадку інформація, що одержується рентгенодифракційними методами при використанні лише схеми зйомки з фокусуванням за Бреггом-Брентано, носить обмежений характер. Особливо це стосується текстурованих покриттів багатоеlementних систем із сильно анізотропними кристалічними ґратками, наприклад, ГЦП. Так, уже перші експерименти для покриттів квазібінарних боридних систем з гексагональною кристалічною ґраткою засвідчили значне розходження в структурно-розмірному стані зерен-кристалітів конденсатах, і це обумовило необхідність використання при дослідженні двох взаємодоповнюючих схем з ортогональними дифракційними векторами, тобто з векторами в площині і перпендикулярно площині поверхні росту [125].

Необхідно зазначити, що анізотропність зерен-кристалітів в покриттях є основою створення матеріалів з унікальними функціональними властивостями, наприклад, механічними [7, 126, 127]. Тому в даному підрозділі для дослідження механізмів структуроутворення в конденсатах квазібінарної системи Ti-W-B використовувалися дві взаємодоповнювальні рентгенодифракційні схеми зйомки: з дифракційним вектором  $\mathbf{k}$ , паралельним нормалі  $\mathbf{n}$  до поверхні покриття ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ ), і з дифракційним вектором, перпендикулярним до нормалі покриття ( $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$ ) (зйомка на «просвіт»), тобто паралельним площині поверхні (рис. 4.13).

На рис. 4.14 наведені схеми ходу променів в дифрактометрах для геометрій цих зйомок.

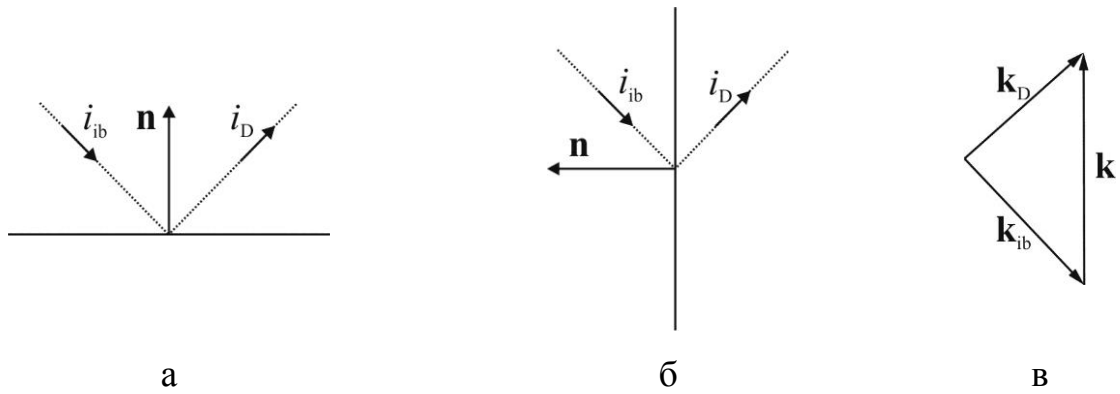


Рис. 4.13. Схеми рентгенодифрактометричних зйомок:  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$  (а),  $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$  (б) та результуючого хвильового вектора (в):  $i_{ib}$  – первинний падаючий пучок,  $i_D$  – дифрагований пучок,  $\mathbf{k}_{ib}$  – хвильовий вектор падаючого пучка,  $\mathbf{k}_D$  – хвильовий вектор дифрагованого пучка

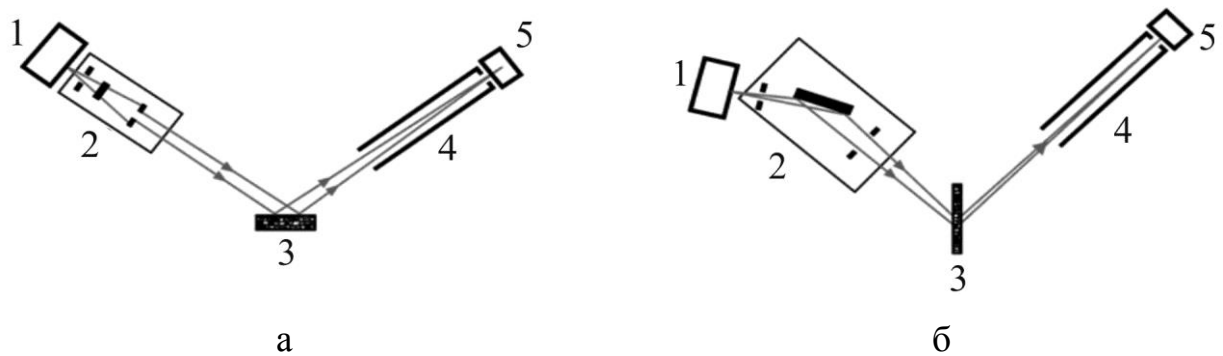


Рис. 4.14. Схема ходу променів в дифрактометрі при зйомці на відбиття з фокусуванням за Бреггом-Брентано (а) та при зйомці на «просвіт» (б): 1 – джерело випромінювання, 2 – набір щілин для зниження розбіжності первинного випромінювання й монохроматор, 3 – зразок на підкладці, 4 – коліматор для зниження розбіжності відбитого випромінювання, 5 – детектор випромінювання

При цьому для забезпечення зйомки на «просвіт» були використані як покриття, відділені від підкладки, так і конденсати, осаджені на «легкі» (з порівняно малим послабленням рентгенівських променів) підкладки (Al, Be).

Результати таких досліджень для системи Ti-W-B довели, що в покриттях формуються кристаліти  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  з гексагональною ґраткою, причому в напрямку осі текстури [001] із підвищенням температури підкладки під час осадження розмір кристалітів збільшується. Для покриттів товщиною 1,5 мкм за  $T_S = 570$  К розмір кристалітів в напрямку, перпендикулярному площині поверхні ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ ),  $L_{\perp} = 13$  нм, за  $T_S = 970$  К –  $L_{\perp} = 25$  нм і за  $T_S = 1220$  К –  $L_{\perp} = 80$  нм. У площині росту покриття розмір кристалітів ( $L_{\parallel}$ ) значно менший і становить 3,1–4,7 нм (табл. 4.4). У останньому разі для одержання даних була використана ширококутова рентгенівська зйомка на «просвіт» відділених від підкладки покриттів. Отже, у разі підвищення  $T_S$  спостерігається поява анізотрії кристалітів із переважним збільшенням розміру вдовж осі текстури [001] (вісь текстури практично співпадає з нормаллю до поверхні).

Таблиця 4.4

**Розмір кристалітів у покриттях  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  товщиною 1,5 мкм  
(співвідношення  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}} = 1$ ), осаджених за різних  $T_S$**

$T_S$ , К	$L_{\perp}$ , нм	$L_{\parallel}$ , нм	$L_{\perp}/L_{\parallel}$
370	5,2	3,1	1,68
570	13,0	3,7	3,51
870	19,0	4,7	4,04
970	25,0	4,3	5,81

Розгортка структурної анізотрії за товщиною покриттів, осаджених за  $T_S = 570$  К, подана в табл. 4.5 та на рис. 4.15.

Таким чином, зі збільшенням товщини покриття спостерігається збільшення розміру кристалітів у напрямку нормалі до поверхні підкладки, і в

результаті цього слабоанізотропні кристаліти замінюються на дедалі більш анізотропні (видовжені в напрямку, перпендикулярному площині росту). Модель, яка пояснює одержані результати, базується на формуванні кристалітів, близьких до рівновісних на початкових стадіях росту покриття, і виникненню анізотропності при збільшенні товщини покриття. Так, в покриттях товщиною більше 1 мкм формується витягнута перпендикулярно поверхні стовпчаста структура.

Зі збільшенням вмісту  $W$  в складовій частині ступінь анізотропності (відношення  $L_{\perp}/L_{\parallel}$ ) дещо знижується. Це, певно, зумовлено послабленням міжатомного зв'язку при заміні атомів титану на вольфрам [128], що визначає схильність таких матеріалів до аморфізації [129]. Для дослідження такого стану використовувалися покриття  $(Ti,W)B_2$  із атомним співвідношенням  $C_{Ti}/C_W = 1/2$ . Рентгенодифракційний аналіз був проведений для двох умов зйомки:  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$  і  $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$ . Аналіз дифракційних спектрів, одержаних за  $T_S = 350, 570, 770$  К свідчить, що за найнижчої  $T_S$  відбувається формування аморфно-кластерного структурного стану (рис. 4.16 а) з характерною лабіринтною структурою на електронно-мікроскопічному знімку (рис. 4.16 б). Кластеризація в цьому разі виявляється в появі на рентгенодифракційних спектрах асиметричного сильно розмитого (так званої галоподібної кривої дифузного розсіяння [130]) контуру.

$T_S = 570$  К є практично граничною температурою формування аморфної складової для вищезазначених покриттів, оскільки в цьому разі на галоподібну криву від аморфно-кластерної складової накладається дифракційний спектр від кристалітів  $(Ti,W)B_2$  твердого розчину. При цьому відбувається формування в площині росту покриття (паралельно поверхні підкладки) двох переважних орієнтацій кристалітів (001) і (101). При розмірі кристалітів в площині росту  $L_{\parallel} = 3,1$  нм, відношення  $L_{\perp}/L_{\parallel} = 3,11$ . Підвищення  $T_S$  до 770 К приводить до формування полікристалічного покриття із середнім розміром кристалітів у площині росту 4,1 нм й відношенням  $L_{\perp}/L_{\parallel} = 3,8$ . На рис. 4.17 наведений дифракційний спектр покриття і його характерне електронно-мікроскопічне зображення нанозеренної структури.

**Розмір кристалітів у покриттях  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  ( $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}} = 1$ ) різної товщини, осаджених за  $T_s = 570 \text{ K}$**

$h$ , мкм	$L_{\perp}$ , нм	$L_{\parallel}$ , нм	$L_{\perp}/L_{\parallel}$
0,3	4,2	3,1	1,35
0,7	8,3	3,3	2,5
1,5	13,0	3,7	3,51
3,0	17,3	4,2	4,12

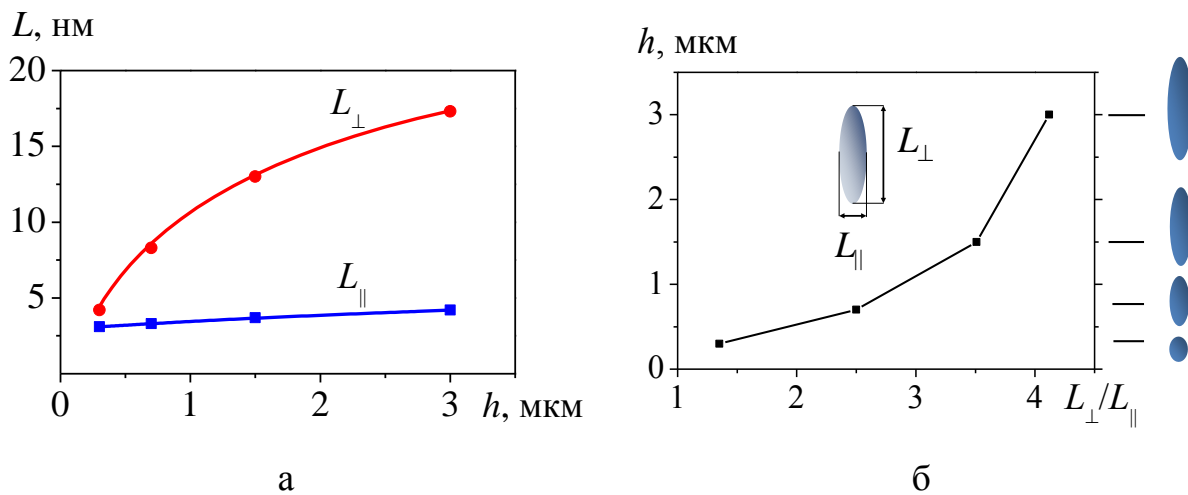


Рис. 4.15. Залежність середнього розміру кристалітів від товщини покриття в площині росту  $L_{\parallel}$  й перпендикулярно до площини росту  $L_{\perp}$  (а) та модель анізотропності кристалітної структури покриття (б) системи  $\text{Ti-W-B}$  (справа показане схематичне зображення вигляду кристалітів залежно від товщини покриття)

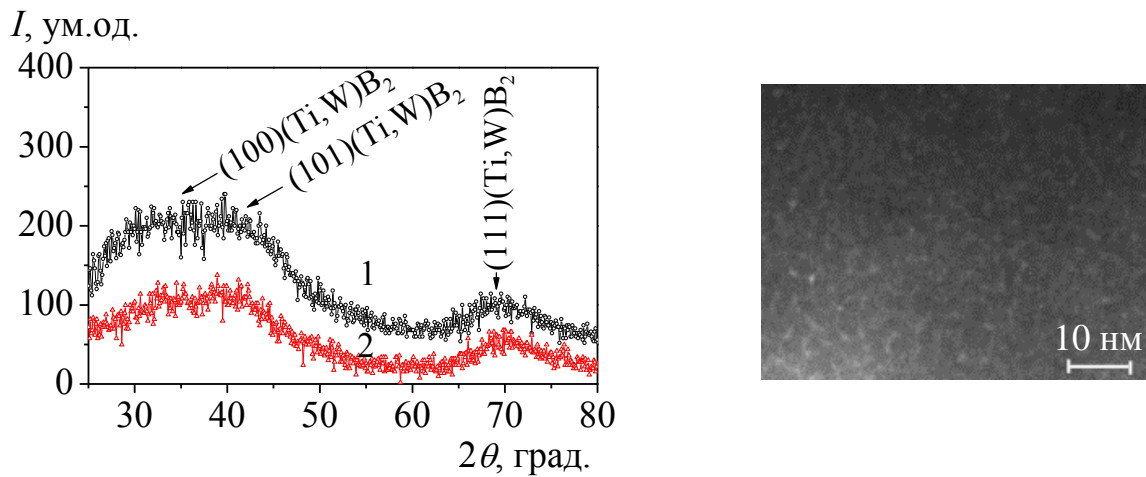


Рис. 4.16. Дифракційний спектр покриття  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  з  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}} = 1/2$ , осадженого за  $T_s = 350 \text{ K}$  (1 –  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ , 2 –  $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$ ) (а) та його електронно-мікроскопічний знімок (б)

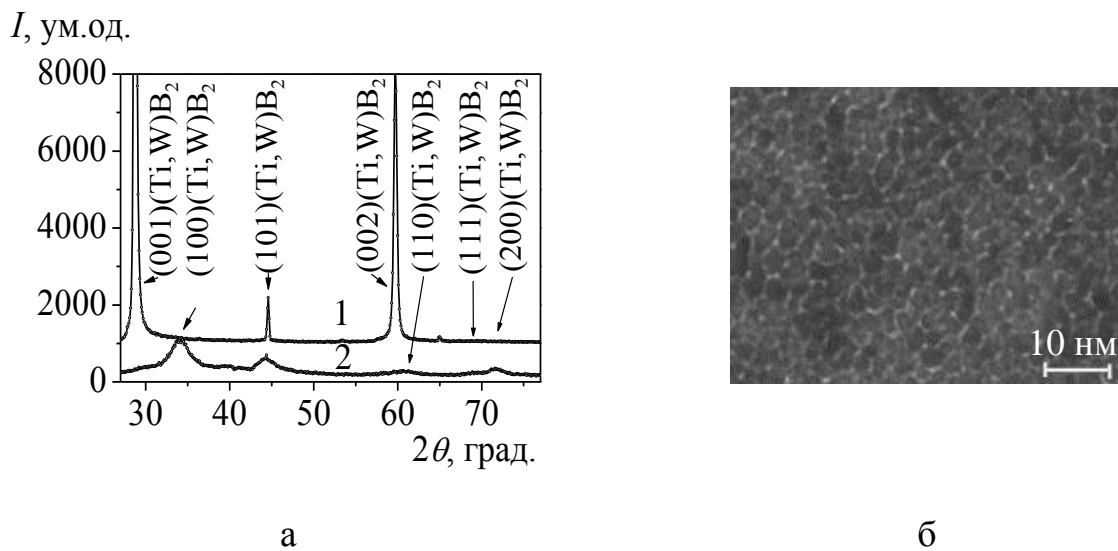


Рис. 4.17. Дифракційний спектр покриття  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  з  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}} = 1/2$ , осадженого за  $T_s = 770 \text{ K}$  (а), та його електронно-мікроскопічний знімок (б) (1 –  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ , 2 –  $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$ )

#### 4.4 Вплив складу на напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B [16]

Як зазначалось в п. 3.3, нерівноважний макронапружено-деформований фазовий стан набуває особливого значення при прогнозуванні структурно-фазової стійкості нанокристалічних матеріалів і працездатності функціональних елементів на їх основі [37, 131].

Високий рівень макронапружень в покриттях, осаджених методом магнетронного розпилення за  $T_S = 970\text{--}1\ 220\text{ K}$ , зумовлює прогин системи «покриття – підкладка». В конденсатах, одержаних на підкладках із ситалу, такий прогин спостерігається за нижчої температури ( $T_S = 970\text{ K}$ ), ніж в системі «покриття – підкладка» з монокристалічного кремнію ( $T_S = 1\ 020\text{--}1\ 120\text{ K}$ ). Опуклий вигляд поверхні при розпиленні мішеней системи Ti-W-B свідчить про розвиток в покриттях макронапружень стиснення.

При розпилюванні мішеней дибориду вольфраму спостерігається прогин систем і утворення вгнутих поверхонь, що характерно для розвитку в покриттях напружень розтягнення. Для розрахунку напруженого стану в диборидах із гексагональною кристалічною ґраткою використання « $\sin^2\psi$ »-методу обмежено необхідністю роздільного визначення напруженого стану в двох непланарних напрямках із осями  $a$  і  $c$  кристалічної ґратки. В цьому разі наявність текстури зумовлює необхідність використання кутового діапазону досліджень, що виходить за область дифракційного спектра в стандартних методах. Крім того, оскільки зразки мають дзвоноподібну форму, це спричиняє дуже значні похибки вимірювань досліджуваної величини через зміщення піків, особливо при похилих зйомках.

Для такого класу зразків при розрахунках напружено-деформованого стану найбільш ефективною є оцінка напружень за формулою Стоуні з використанням даних по викривленню поверхні [132], яка описує співвідношення між ізотропним напруженням і результируючою деформацією:

$$\sigma_d = \frac{Et^2}{6(1-\nu)Rh} \quad (4.1)$$

де  $\sigma_d$  – напруження, що визначається за прогином (deflection),  $t$  – товщина підкладки,  $h$  – товщина покриття,  $R$  – радіус кривизни підкладки із покриттям.

При малості товщини системи «покриття – підкладка» ( $h + t$ ) і величини прогину ( $\delta$ ) порівняно з базовою довжиною вимірювання ( $l$ ) радіус кривизни можна визначити зі схеми, наведеної на рис. 4.18.

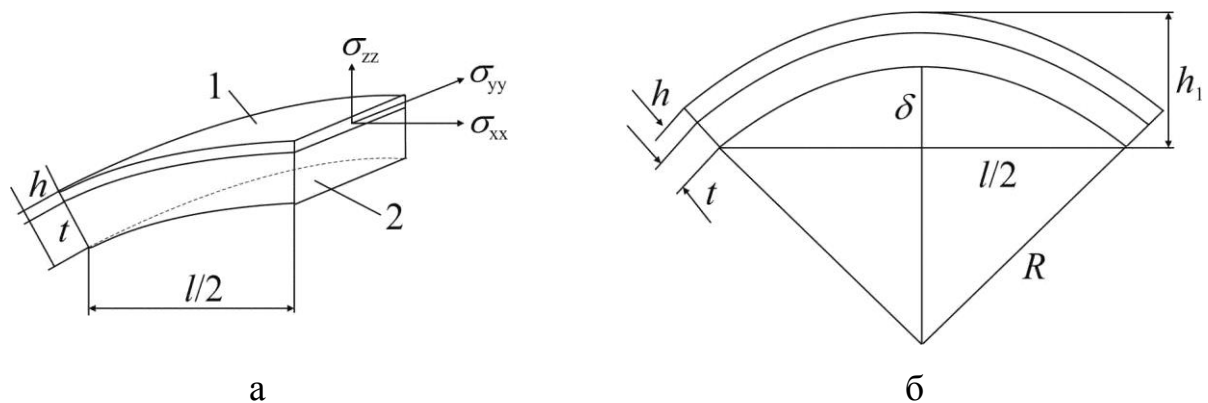


Рис. 4.18. Схема дії напружень стиснення у покритті на систему «покриття (1) – підкладка (2)» (а) і умови визначення радіуса кривизни деформованої підкладки (б)

Виходячи з цієї схеми радіус кривизни виражається формулою  $R^2 = (l/2)^2 + (R - \delta)^2$ . Звідси з урахуванням того, що  $l \gg \delta$ ,

$$R = \frac{l^2}{8\delta}, \quad (4.2)$$

де  $l/2$  – половина базової довжини столика, на який ставиться зразок;  $\delta$  – прогин у центрі зразка, який визначається за допомогою мікрометра.

Для відокремлення температурного вкладу в напружений стан (з сумарного структурного й термічного впливу) у випадку різних температур підкладок під час осадження та матеріалів підкладок використовується співвідношення



$$\sigma_T = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_C - \alpha_S)(T_S - T_0), \quad (4.3)$$

де  $\alpha_C$  – КТР покриття,  $\alpha_S$  – КТР підкладки,  $T_S$  – температура підкладки під час осадження,  $T_0$  – температура стаціонарного стану після нанесення покриття.

За нижчої  $T_S$ , коли під дією формованих макронапружень помітного прогину підкладки не відбувається, напружено-деформований стан вивчався з використанням рентгенівського « $\sin^2\psi$ »-методу.

Проведений у такий спосіб аналіз довів, що в покриттях, осаджених за  $T_S = 870$  К ( $C_{Ti}/C_W \approx 1$ ), спостерігається велика деформація стиснення ( $\epsilon$ ), яка досягає значення  $-2,8\%$ . Цьому значенню деформації відповідає дія напружень  $\sigma^- \approx -8,9$  ГПа.

У покриттях зі співвідношенням  $C_{Ti}/C_W \approx 0,7$ , одержаних за  $T_S = 890$  К, формується деформована гратка з рівнем деформації стиснення  $-1,25\%$ , що відповідає напруженням стиснення  $-4,1$  ГПа.

У покриттях з меншим співвідношенням  $C_{Ti}/C_W$  (тобто з великим питомим вмістом  $WB_2$ -складової) зменшується величина максимально досяжного пружно-деформованого стану. Так, при співвідношенні  $C_{Ti}/C_W \approx 0,33$  деформація стиснення знижується і становить  $-0,6\%$ , а при  $C_{Ti}/C_W \approx 0,2$  – близько  $-0,4\%$  (всі дослідження стосуються покриттів, осаджених за  $T_S = 870$  К). Для W–В покриття, одержаного розпиленням  $W_2B_5$ -мішені за  $T_S = 870$  К, як зазначено вище, спостерігається опуклий прогин системи «покриття – підкладка», що відповідає дії напружень розтягнення  $\sigma^+ \approx 0,3$  ГПа.

На рис. 4.19 подана узагальнена залежність зміни напруженого стану покриття системи Ti–W–В від атомного співвідношення Ti й W для  $T_S = 870$  К при осадженні на підкладку з кремнію товщиною 380 мкм. Бачимо, що при зменшенні співвідношення  $C_{Ti}/C_W$ , яке супроводжується переходом  $(Ti,W)B_2 \rightarrow \beta-WB$  (рис. 4.5), відбувається зниження рівня пружної деформації стиснення, і, відповідно, напружень стиснення в покритті. Підвищення температури під час осадження приводить до зменшення (за абсолютною величиною) напружень

стиснення внаслідок впливу температурного фактора (п. 4.2). Бачимо, що збільшення значення деформації стиснення, яке пружно витримується в покриттях системи Ti–W–B, корелює із збільшенням співвідношення  $C_{Ti}/C_W$ , а саме, з підвищенням питомої складової металу IV групи періодичної системи з сильним ковалентним зв'язком з бором.

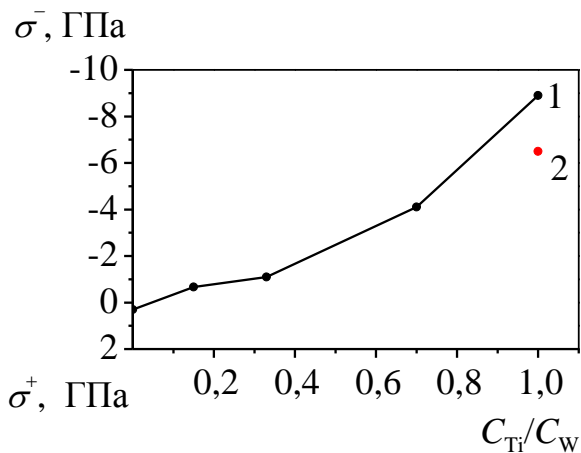


Рис. 4.19. Залежність напруження від атомного співвідношення Ti й W у покриттях:  $T_S = 870$  К (1),  $T_S = 1\ 220$  К (2)

Ще одним способом визначення макронапруженого стану в покриттях зі складною кристалічною ґраткою фаз є рентгенодифракційна зйомка в двох напрямках з ортогональними дифракційними векторами. Для цього покриття наносилися на берилієву підкладку і, виходячи з результатів зйомок «на відбиття» і «на просвіт» (рис. 4.13), за положеннями максимумів рефлексів визначалися параметри ґратки, відповідно  $a_{\perp}$  і  $a_{\parallel}$ , а також  $c_{\perp}$  і  $c_{\parallel}$ . Виходячи з різниці періодів ґратки в перпендикулярному і паралельному напрямках, віднесеної до їх середнього значення, визначається макродеформація [88]. Проведений у такий спосіб аналіз довів, що в покриттях, осаджених за  $T_S = 570$  К (співвідношення  $C_{Ti}/C_W \approx 1$ ) спостерігається велика деформація стиснення, яка набуває значення  $\varepsilon = -1,7\%$ . Цьому значенню деформації відповідають напруження стиснення в покритті  $\sigma^- \approx -5,2$  ГПа.

У покриттях із меншим співвідношенням  $C_{Ti}/C_W$  (тобто з більшим питомим вмістом  $WB_2$ -складової) зменшується максимальне значення пружної деформації. Так, при відношенні  $C_{Ti}/C_W = 0,33$  значення пружної деформації в покритті становить  $\varepsilon = -0,8\%$ , знижуючись і далі (за абсолютною величиною)

до  $\varepsilon = -0,5\%$  при зменшенні співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  від 0,33 до 0,1 (усі дослідження стосуються покриттів, осаджених за  $T_S = 570$  K). Аналізуючи одержані результати, можна обґрунтувати можливість досягнення більш високого рівня залишкової деформації стиснення, яку пружно витримує покриття при збільшенні співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  (внаслідок сильнішого зв'язку Ti-B порівняно зі зв'язком W-B [128]).

#### 4.5 Вплив опромінення протонами на структуру, субструктурні характеристики й напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B [12]

Дослідження радіаційного впливу, що імітує фактори відкритого космічного простору [87], проводилося шляхом опромінення пучком протонів з енергією 200 кеВ покриттів  $TiB_2 - WB_2$  еквіатомного складу за металічними атомами. Опромінення зразків не привело до помітної зміни фазового складу (рис. 4.20).

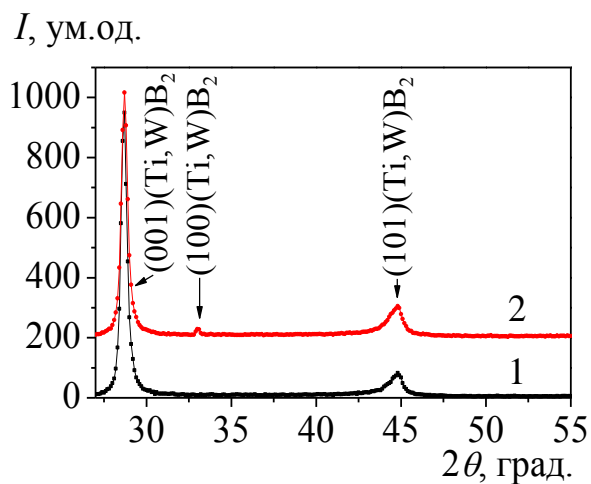


Рис. 4.20. Ділянки дифракційних спектрів покриттів складу 50 мол%  $TiB_2 - 50$  мол%  $WB_2$ , одержаних за  $T_S = 970$  K: вихідний (1), після опромінення (2)

Покриття як до, так і після опромінення були однофазними  $(Ti,W)B_2$  – твердий розчин з кристалітами, які мають гексагональну кристалічну ґратку. Розмір кристалітів також не зазнав значних змін – вони залишились нанокристалічними. Проте невелике збільшення ширини лінії в перерахунку за формулою Селякова-Шеррера свідчить про зменшення їх середнього розміру від 22 нм до опромінення до 19–20 нм після опромінення. Такий вплив на

зразки призвів і до невеликого погіршення ступеня досконалості вихідної текстури росту покриття з площиною (001), паралельною поверхні росту (рис. 4.20, спектри 1, 2).

Зменшення ступеня досконалості текстури проявляється у зміні співвідношення інтегральної інтенсивності від площини текстури кристалітів (001) і, наприклад, (101). Так, співвідношення інтегральної інтенсивності дифракційних рефлексів (001) і (101) до опромінення становило 9, а після опромінення зменшилося до 7,2.

Найбільше опромінення з дозою  $6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  позначилося на зміні (релаксації) вихідного напружено-деформованого стану стиснення кристалічної ґратки, яке сформувалося під дією «atomic peening»-ефекту під час осадження. У вихідному стані (після осадження) в покриттях розвивалася деформація стиснення  $\varepsilon = -1,0\%$ . У результаті опромінення деформація зменшилась (за абсолютною величиною) до  $\varepsilon = -0,76\%$ . Отже, в результаті опромінення стан покриття перейшов у більш термодинамічно рівноважний, оскільки відомо, що деформація приводить до збільшення енергії системи на величину  $1/2 E \varepsilon^2$ , де  $E$  – модуль Юнга покриття.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Встановлено, що використання для іонного розпилення мішеней з різними пропорціями  $\text{TiB}_2$ - і  $\text{WB}_2$ -складових дозволяє одержати покриття з широким спектром структурних станів: від аморфноподібного за низького вмісту  $\text{TiB}_2$  до кристалічного з волокнистою морфологією за великого його вмісту.

2. Розвиток волокнистої морфології покриттів ґрунтується на анізотропності кристалітів з переважним їх ростом у напрямку падіння потоку плівкоутворювальних частинок. Підвищенню ступеня анізотропності сприяє збільшення  $T_S$  і товщини покриття, а збільшення відносного вмісту вольфраму приводить до зменшення анізотропності кристалітів аж до їх рівновісного нанорозмірного стану і аморфізації за низьких  $T_S$ .

3. Установлено, що зі зменшенням співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  в покриттях знижується вміст атомів бору, що пов'язується з меншою теплою утворення в системі W-B порівняно з системою Ti-B.

4. Визначені три характерні проміжки на залежності вмісту нижчої за бором  $\beta$ -WB-фази від співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  ( $T_S = 770\text{--}970$  K): з практично однофазним  $\beta$ -WB-станом при  $C_{Ti}/C_W = 0\text{--}0,03$ , з композицією із двох фаз  $\beta$ -WB і  $(Ti,W)B_2$  при  $C_{Ti}/C_W = 0,03\text{--}1,0$ , і з практично однофазним станом  $(Ti,W)B_2$  для  $C_{Ti}/C_W > 1$ .

5. За низького вмісту Ti ( $C_{Ti}/C_W < 0,3$ ) із підвищенням  $T_S$  від 350 до 1 170 K фазово-структурний стан покриття змінюється від аморфноподібного через двофазний нанокристалічний  $\beta$ -WB +  $(Ti,W)B_2$  до однофазного  $(Ti,W)B_2$ , поданому на дифракційних спектрах у вигляді двох систем рефлексів, які відповідають фазам з різним напружено-деформованим станом.

6. Установлено, що при збільшенні співвідношення  $C_{Ti}/C_W$  в напружено-деформованому стані покриттів відбувається зміна від напруження розтягнення 0,3 ГПа до напруження стиснення  $-0,8$  ГПа. За характером зміни напружено-деформованого стану дані, одержані за прогином і шляхом рентгенодифрактометричної зйомки з ортогональними дифракційними векторами, корелюють між собою.

7. Дослідження радіаційного впливу на покриття системи Ti-W-B при високодозному опроміненні протонами з енергією 200 кеВ засвідчило стійкість фазового складу і структурного стану зразків до опромінення. Радіаційний вплив є критичним фактором для напружено-деформованого стану покриттів: конденсаційні (структурні) напруження стиснення під дією опромінення зменшуються за абсолютною величиною. Такий процес релаксації визначається вторинним упорядкуванням атомів у областях каскадів зміщення.

## РОЗДІЛ 5

### ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-W-C І Ti-W-B ТА ЇХ ЗВ'ЯЗОК ЗІ СТРУКТУРНИМ СТАНОМ

Дані про такі механічні характеристики як твердість і стійкість до зносу (в основному абразивного) дозволяють одержати взаємодоповнювальну інформацію, необхідну для оцінки функціональних властивостей матеріалів. При цьому у разі композиційних багатоелементних покриттів, зокрема конденсатів квазібінарних систем, твердість і зносостійкість матеріалу значною мірою зумовлюють його працездатність. Тому важливим є встановлення закономірностей зміни фізико-механічних характеристик від складу й фізико-технологічних параметрів осадження покриттів та їх зв'язку з утворюваними фазами, структурою, субструктурними характеристиками й напружено-деформованим станом. Останнє визначає окремий напрям фізики твердого тіла – структурну інженерію.

У даному розділі наведені результати досліджень твердості і модуля пружності покриттів, одержані за допомогою методів нано- і мікроіндентування, а також адгезійної міцності та коефіцієнта тертя з використанням методу скретч-тестування (п. 2.4.3). За даними скрайбування були визначені значення критичних навантажень, що спричиняють руйнування покриттів.

#### **5.1 Фізико-механічні характеристики покриттів системи Ti-W-C [10, 21, 22, 23, 25]**

##### **5.1.1 Твердість і модуль пружності**

Як впливає з даних, наведених у розділі 3, для покриттів системи Ti-W-C характерна висока чутливість їх фазового складу, структури, субструктури і напружено-деформованого стану до співвідношення металічних компонент  $C_{Ti}/C_W$  і температури підкладки під час осадження. Виходячи зі структурного підходу, який застосовується в даній роботі, передбачається

залежність фізико-механічних властивостей досліджуваних покриттів від цих параметрів.

Розглянемо температуру підкладки під час осадження як перший параметр впливу на модуль пружності і твердість покриттів. Для проведення випробувань були взяті покриття, одержані розпиленням мішені складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC, структурний стан яких в досліджуваному температурному проміжку проходить усі стадії – від однофазного нетекстурованого стану через однофазний текстурований до двофазного. Дифракційні спектри зазначених покриттів наведені на рис. 3.8 (спектр 2 за  $T_S = 770$  K), рис. 3.10 (спектр 3 за  $T_S = 1\ 070$  K) та рис. 3.11 (спектр 3 за  $T_S = 1\ 220$  K). Бачимо, що структурний стан покриттів змінюється від нетекстурованого за порівняно низьких  $T_S = 520\text{--}770$  K до текстурованого з площиною (200) за  $T_S = 1\ 070$  K з подальшим виділенням на фоні цієї текстури в фазі (Ti,W)C-кристалітів нової нижчої за вуглецем фази  $W_2C$  за  $T_S = 1\ 220$  K.

Максимальних значень макронапруження стиснення досягають в покриттях, осаджених за низької  $T_S$ , тоді як за високої  $T_S$  значення макронапружень стиснення зменшуються в кілька разів (розділ 3). Виходячи з результатів праці [7], де було зазначено, що наявність в покритті напружень стиснення підвищує нанотвердість, можна було прогнозувати максимальні значення нанотвердості покриттів, осаджених за найнижчої температури.

На рис. 5.1 наведені криві навантаження – розвантаження під час індентування покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC за різних  $T_S$ . Бачимо, що найменша глибина проникнення відповідає покриттям, одержаним за  $T_S = 1\ 120$  K. Це свідчить про найвищу твердість покриттів такого типу. На рис. 5.2 в узагальненому вигляді наведені дані про твердість покриттів, одержаних за різних  $T_S$  розпиленням мішеней такого складу:  $x$  мол.% TiC –  $(100 - x)$  мол.% WC,  $x$ : 20, 10, 5. За низької температури (520–570 K) твердість зі збільшенням вмісту TiC-складової збільшується. В той самий час за  $T_S = 1\ 120$  K, коли в покриттях утворюється сильна текстура кристалітів фази (Ti,W)C в передрозпадному стані з віссю

[100], перпендикулярною площині росту (рис. 3.11), твердість зразків кожного складу найбільша і становить 34,1–39,2 ГПа.

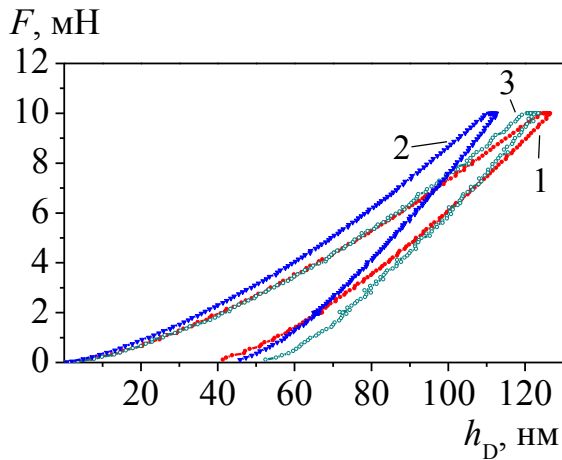


Рис. 5.1 Криві навантаження – розвантаження для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC за різної  $T_s$ , К: 520 (1), 1 120 (2), 1 220 (3)

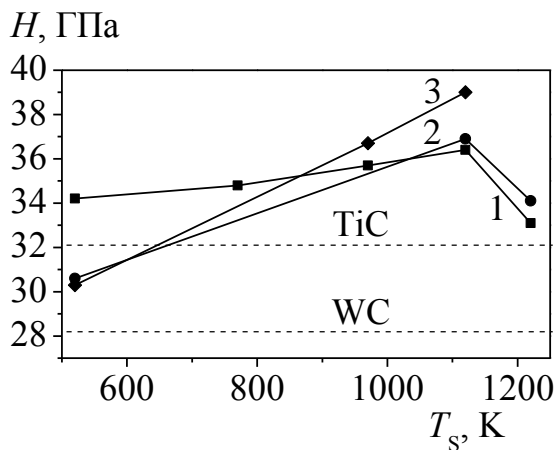


Рис. 5.2. Залежність нанотвердості покриттів, одержаних розпиленням мішеней різного складу  $x$  мол.% TiC –  $(100 - x)$  мол.% WC,  $x$ : 20 (1), 10 (2), 5 (3), від температури підкладки під час осадження порівняно із нанотвердістю покриттів з чистих TiC- й WC-складових

Як було зазначено, за низької  $T_s$  найбільша твердість (34 ГПа) властива покриттям, одержаним розпиленням мішеней з найбільшим (серед досліджуваних) вмістом TiC-складової (20 мол.%). У разі меншого вмісту TiC (10 мол.% та 5 мол.%) твердість не перевищує 31 ГПа. Необхідно зазначити, що за цієї температури для всього проміжку складу досліджуваних покриттів характерне утворення однофазного твердого розчину.

За вищої  $T_s = 1\,120$  К у разі СМ 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC однофазний стан твердого розчину зберігається, проте при цьому твердість покриття збільшується до 36 ГПа, певно, внаслідок розвитку початкової стадії упорядкування, як це спостерігалось, наприклад, для системи Ti-Al-N [133]. У разі меншого вмісту TiC (10 мол.% і менше) при підвищенні  $T_s$  від 1 070 до



1 170 К відбувається перехід від стану передвиділення до двофазного стану (рис. 3.10, рис. 3.11). Зазначимо, що значення нанотвердості покриттів на основі  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  твердого розчину, одержаних навіть за низької  $T_S$  для СМ 20 мол.%  $\text{TiC}$  – 80 мол.%  $\text{WC}$  (34 ГПа), перевищує як значення твердості  $\text{TiC}$ - (32,2 ГПа) й  $\text{WC}$ - (28,4 ГПа) покриттів, так і середні значення твердості  $\text{TiC}$ - (25 ГПа) й  $\text{WC}$ - (18 ГПа) складових у масивному стані [134]).

Одержана залежність нанотвердості з максимумом у температурному проміжку 1 020–1 120 К може бути пояснена з позиції концентраційного розшарування з висхідною дифузією за спінодально-подібним механізмом. Високі швидкості переохолодження, властиві термалізації високоенергетичних атомів під час іонно-плазмової конденсації [135], створюють умови для формування фази проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  в нерівноважному стані розшарування. При цьому, починаючи з найнижчої  $T_S$ , відбувається концентраційне розшарування твердого розчину [136]. Потрібно зазначити, що саме явище концентраційного розшарування в твердих розчинах реалізується, якщо енергія взаємодії між атомами одного сорту велика порівняно з тепловим рухом атомів ( $kT$ ) і виникає тенденція до збирання цих атомів в кластери в полі градієнта концентрацій.

Для дослідження зміни твердості за глибиною в поточковому режимі вдавлювання з різним навантаженням використовувалися покриття з великим вмістом вольфрамової складової, оскільки попередні дослідження довели, що за вмісту  $\text{W}$  в покритті менше 20 ат.% й формуванні в усьому температурному проміжку лише однієї фази  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  за високих температур підкладки під час осадження відбувається зменшення твердості покриття до 18,4 ГПа (за 1 070 К) та 17 ГПа (за 1 170 К). Одержані залежності поточної зміни твердості покриття товщиною 1,7 мкм на підкладці з танталу від глибини проникнення наведені на рис. 5.3. Бачимо, що з підвищенням  $T_S$  відбувається збільшення твердості за всією товщиною покриття. Коли глибина проникнення індентора  $h_D$  перевищує товщину покриття  $h$ , твердість виходить на постійні значення 4,7–5,1 ГПа, що відповідає твердості підкладки з танталу (рис. 5.3).

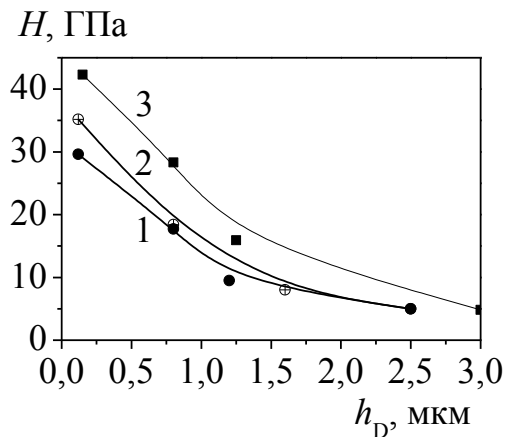


Рис. 5.3. Залежність мікротвердості від глибини проникнення індентора для покриттів, одержаних розпиленням мішеней 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC (1, 2) та 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC (3) за  $T_s = 570$  К (1) і  $T_s = 1120$  К (2, 3)

### 5.1.2 Адгезійна міцність і коефіцієнт тертя

Поряд з розглянутими в п. 5.1.1 твердістю та модулем пружності, ще однією важливою фізико-механічною характеристикою покриттів є їх адгезійна міцність. Для її визначення в роботі використовувався метод скретч-тестування (див. п. 2.4.3). У табл. 5.1 наведені результати скретч-тестування покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC і осадженням за різних  $T_s$  на танталову підкладку (перша серія зразків). Бачимо, що при збільшенні  $T_s$  підвищується адгезійна міцність покриттів.

Таблиця 5.1

**Критичне навантаження  $L_C$  для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC**

$T_s$ , К	$L_C$ , Н				
	1	2	3	4	5
670	2,31	3,56	4,98	7,8	10,77
1120	3,25	7,39	10,52	13,47	16,29
1220	3,23	4,65	7,9	12,4	19,63

Аналіз доріжок зносу в областях навантажень критичних точок  $L_{C1}$ ,  $L_{C2}$ ,  $L_{C3}$ ,  $L_{C4}$ ,  $L_{C5}$  виявляє (рис. 5.4), що для всього діапазону навантаження знос має достатньо однорідний характер (без великих виривів).

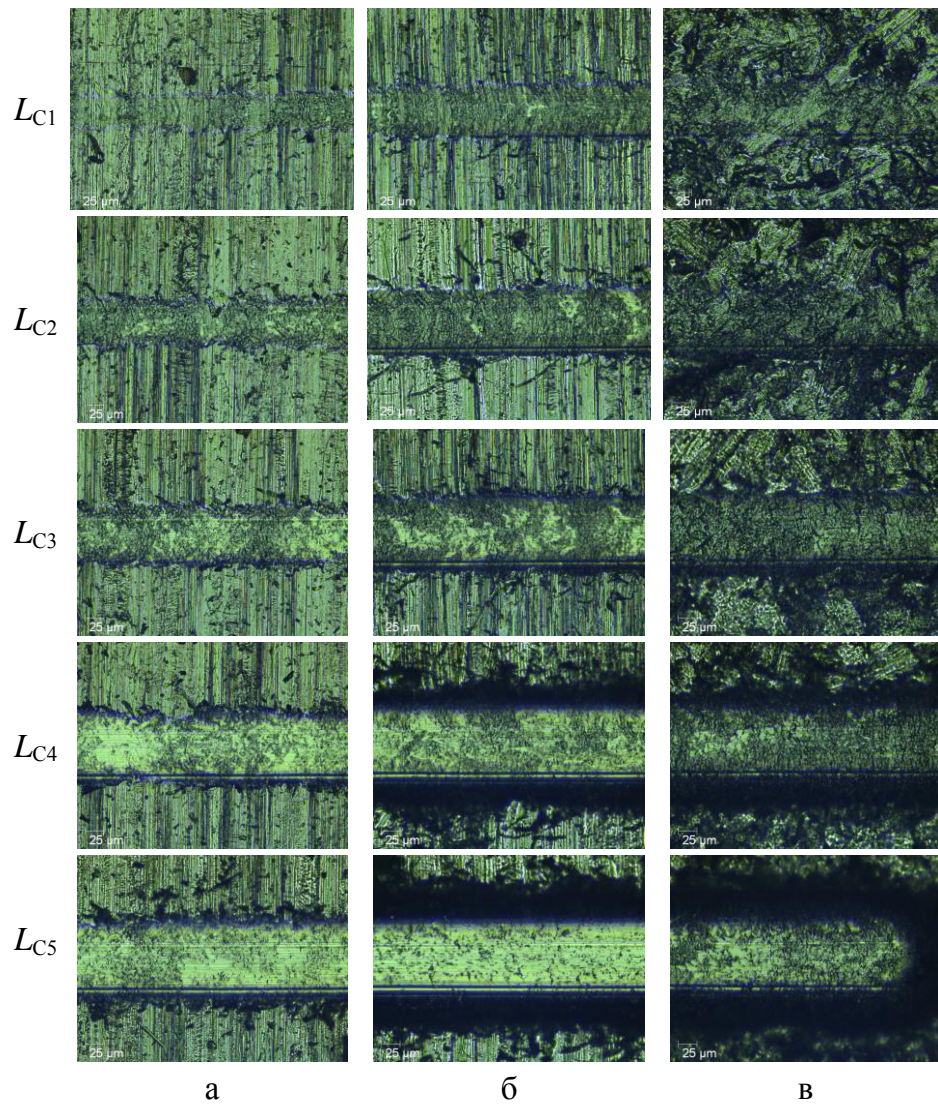


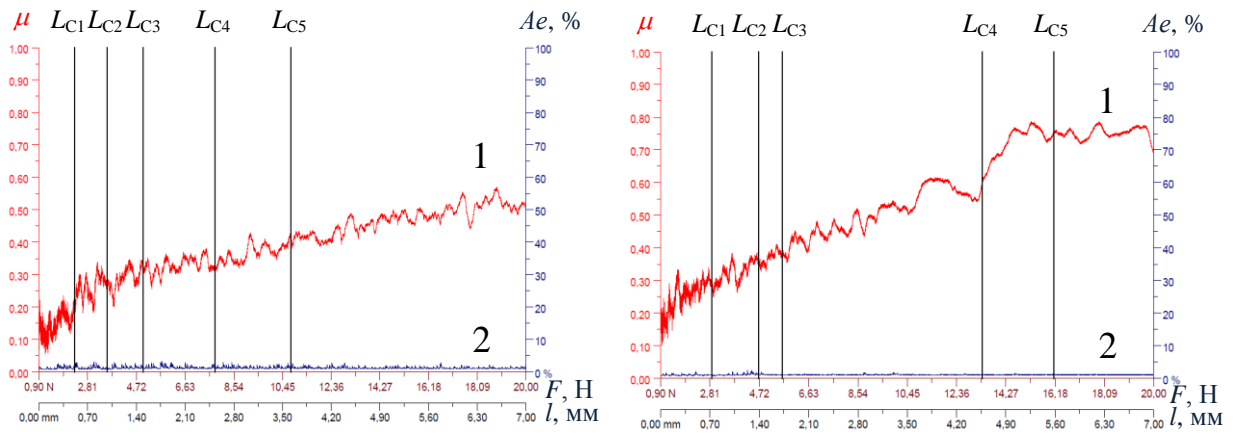
Рис. 5.4. Доріжки зносу в областях навантажень критичних точок  $L_C$  для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC за  $T_S = 670$  К (а),  $T_S = 1\ 120$  К (б) і  $T_S = 1\ 220$  К (в)

Виходячи з одержаних при скретч-тестуванні залежностей для усереднених значень коефіцієнта тертя  $\mu$  й амплітуди акустичної емісії (АЕ)  $Ae$  (рис. 5.5) можна визначити, що коефіцієнт тертя карбідних покриттів досить високий і становить на перших ділянках  $\mu = 0,25-0,30$  за низької і середньої  $T_S$ , а за найбільшої  $T_S = 1\ 220\text{ К}$  має менше значення  $\mu = 0,2$  (рис. 5.5, ліва шкала).

При цьому  $Ae$  на усіх ділянках випробувань (для всього проміжку прикладених навантажень) достатньо низька – без сильних одиночних «сплесків» (криві 2 на рис. 5.5, права шкала). Це свідчить про відсутність виражено виявленого крихкого зносу і добре узгоджується з даними за видом доріжок зносу (рис. 5.4).

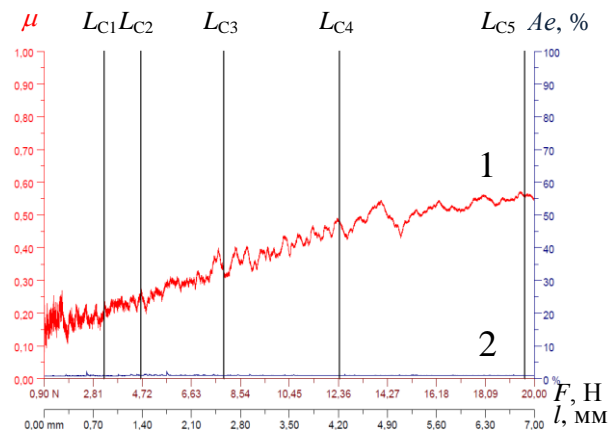
Друга серія зразків для порівняльних випробувань на механічні характеристики методом скретч-тестування була одержана розпиленням мішеней різного складу за однакової  $T_S = 1\ 120\text{ К}$ , за якої спостерігаються максимальні значення твердості покриттів. Аналіз одержаних результатів, наведених в табл. 5.2, свідчить, що в інтервалі вмісту TiC-складової 5–20 мол.% спостерігається обернена залежність між вмістом TiC і адгезійною міцністю покриття. Найбільш виражено збільшується критичне навантаження  $L_{C2}$ , коли при скретч-тестуванні виявляються перші тріщини в покритті. При подальшому збільшенні навантаження в точці  $L_{C3}$  починають формуватися скупчення тріщин, в точці  $L_{C4}$  – відшаровуватися деякі ділянки покриття, в точці  $L_{C5}$  – покриття сколюється або стирається до підкладки. На кожній стадії зносу спостерігається збільшення критичних навантажень зі зменшенням TiC-складової в мішені від 20 до 5 мол.% (відносна зміна 16,3–23,9%).

Порівняння одержаних результатів скретч-тестування (табл. 5.2) з даними зміни твердості (рис. 5.2) показує, що існує кореляція між збільшенням твердості та адгезійної міцності і зменшенням TiC-складової в розпилювальній мішені. Цей ефект можна пов'язати з переходом структури таких покриттів у стан передвиділення з (Ti,W)C-фази проникнення. На рис. 5.6 наведені знімки доріжок зносу для різних критичних навантажень, в тому числі тих, що приводять до руйнування покриттів.



а

б



в

Рис. 5.5. Зміна усереднених значень  $\mu$  (спектр 1, ліва шкала) й  $Ae$  (спектр 2, права шкала) для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC за  $T_S = 670$  К (а),  $T_S = 1120$  К (б) і  $T_S = 1220$  К (в)

Таблиця 5.2

**Критичне навантаження  $L_C$  для покриттів, одержаних розпиленням мішеней різного складу за  $T_S = 1120$  К**

СМ	$L_C$ , Н				
	1	2	3	4	5
20 мол. %TiC – 80 мол.% WC	3,23	6,21	9,73	12,76	15,12
10 мол. %TiC – 90 мол.% WC	3,25	7,39	10,52	13,47	16,29
5 мол. %TiC – 95 мол.% WC	3,21	8,4	11,89	14,84	18,74
Відносна зміна $L_C$ (%) за вмісту TiC 5 і 20 мол.%	-0,6	35,3	22,2	16,3	23,9



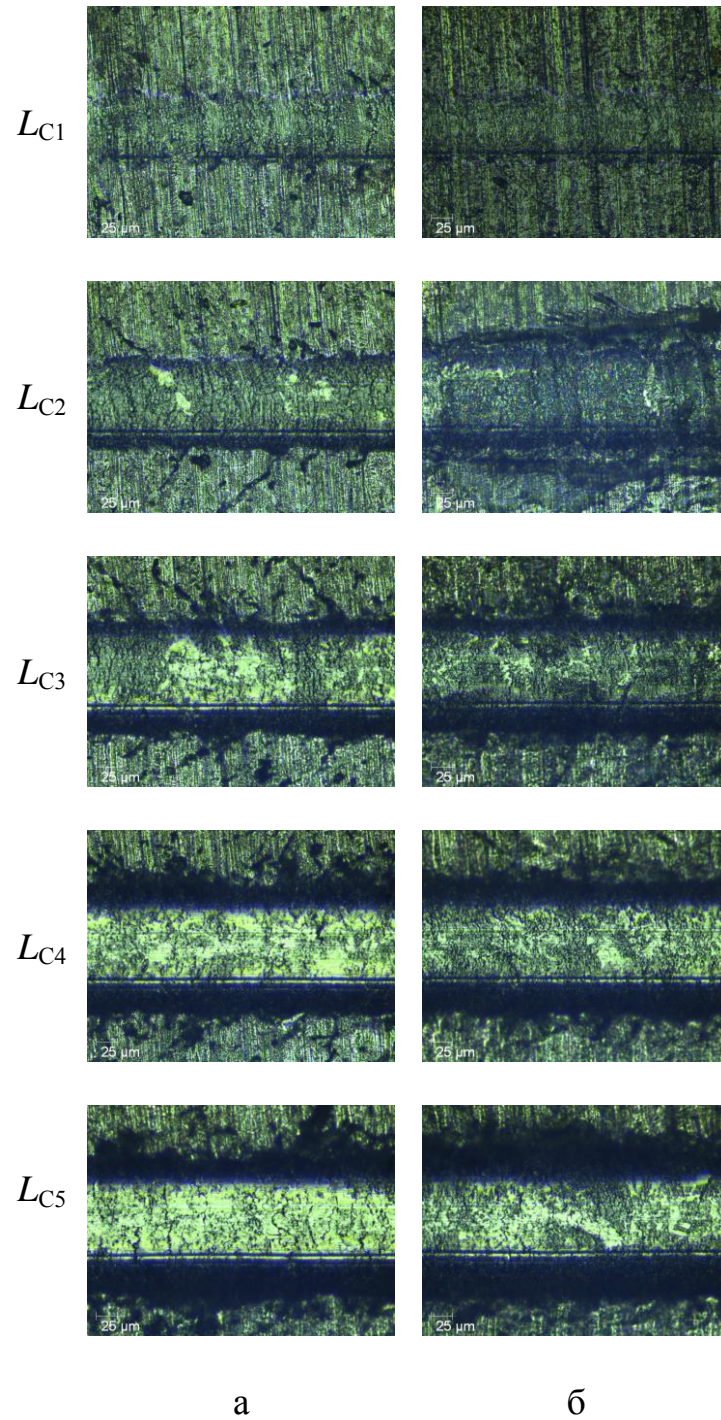


Рис. 5.6 Доріжки зносу в областях навантажень критичних точок  $L_C$  для покриттів, одержаних за  $T_S = 1120$  К розпиленням мішеней складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC (а) та 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC (б)

Із рис. 5.6 бачимо, що незалежно від СМ подібні навантаження  $L_C$  мають схожий вигляд, який визначається рівномірним зносом покриття з невеликими відколками по краях доріжок зносу.

Рівномірний характер зносу для розглянутих серій покриттів підтверджується і даними дослідження АЕ для різних навантажень (рис. 5.7).

Бачимо, що сигнал АЕ низький і однорідний на всьому інтервалі прикладених навантажень (спектр 2 на рис. 5.7, права шкала). Коефіцієнт тертя (спектр 1 на рис. 5.7, ліва шкала)  $\mu = 0,25-0,3$  для вмісту TiC в розпилювальній мішені 10–20 мол.% і  $\mu = 0,2-0,25$  для вмісту 5 мол.% TiC в мішені. Необхідно зазначити, що зменшення коефіцієнта тертя, що зазвичай пов'язується з підвищенням ступеня зв'язаності атомів на контактуючій поверхні, корелює з підвищенням твердості таких покриттів (рис. 5.2).

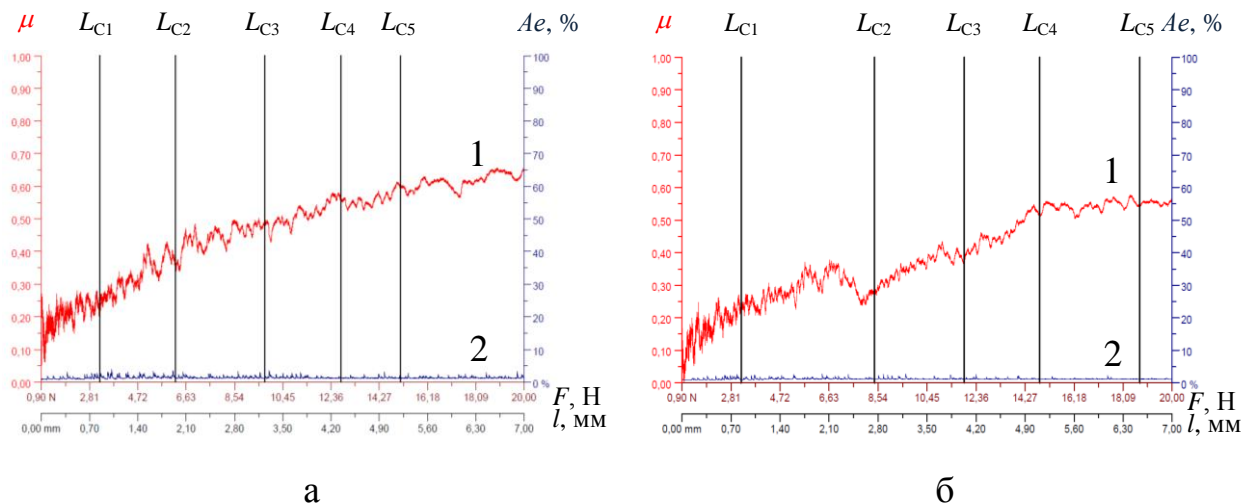


Рис. 5.7. Зміна усереднених значень  $\mu$  (спектр 1, ліва шкала) й  $Ae$  (спектр 2, права шкала) для покриттів, одержаних за  $T_S = 1\ 120\ K$  розпиленням мішеней складу 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC (а) і 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC (б)

Таким чином, на підставі зіставлення результатів фазово-структурного аналізу (див. розділ 3) з даними по механічним характеристикам покриттів системи Ti-W-C, поданими в цьому розділі, можна зазначити, що підвищення адгезійної міцності пов'язано з утворенням двофазного стану в покритті, тоді як найбільше підвищення твердості визначається переходом стану (Ti,W)C-фази в стан передвиділення  $W_2C$ -фази.

## **5.2 Фізико-механічні характеристики покриттів системи Ti-W-B [10, 17, 20, 22, 23, 25, 31]**

Бориди від карбідів відрізняються більшою теплотою утворення (рис. 1.1, рис. 1.2), а отже, мають вищу твердість в масивному стані [134]. У стані покриттів наномасштабний розмір кристалітів (див. розділ 4) визначає збільшення вкладу у властивості ослабленої межевої області внаслідок утворення на її основі нижчої за бором  $\beta$ -WB-фази (п. 4.1.2).

### **5.2.1 Твердість і модуль пружності покриттів, одержаних іонним розпиленням за низької (520–670 К) температури підкладки під час осадження**

У даному пункті наведені результати досліджень покриттів, одержаних за відносно низької  $T_s = 520\text{--}670$  К. Покриття системи Ti-W-B з великим і малим вмістом титанової складової, сконденсовані на пластини (100)Si, використовувались для визначення модуля пружності і нанотвердості на приладі Nano Indenter G200. Зразки поміщувалися в наноіндентор за 12 годин до початку випробувань, щоб стабілізувати температуру зразка і індентора. Відбитки наносилися на відстані 15 мкм один від одного, і на кожному зразку проведено до п'яти вимірювань. Для виключення вкладу підкладки у досліджувану твердість покриття, вимірювання проводились до глибини проникнення індентора, рівній 100 нм, що не перевищувало 0,1 товщини покриття.

Значення модуля пружності і мікротвердості при максимальному навантаженні, одержані методом наноіндентування, подані в табл. 5.3, а криві динамічних випробувань – на рис. 5.8. Бачимо, що при наноіндентуванні до глибини близько 30 нм відбувається неперервне зростання твердості, яке на великій глибині проникнення виходить практично на постійне значення 38–39 ГПа. Подібний характер зміни має і залежність для модуля пружності.

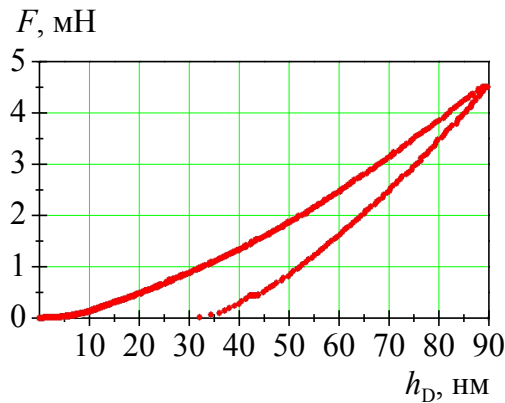
Для покриттів зі складом на основі  $WB_2$ -фази значення механічних характеристик, дещо нижчі (табл. 5.4, рис. 5.9).



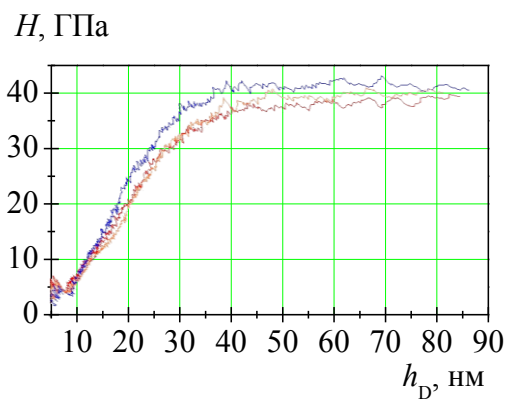
Таблиця 5.3

**Результати наноіндентування покриття товщиною 1,0 мкм, одержаного розпиленням мішені складу 90 мол.%  $\text{TiB}_2$  – 10 мол.%  $\text{WB}_2$  за  $T_S = 570$  К**

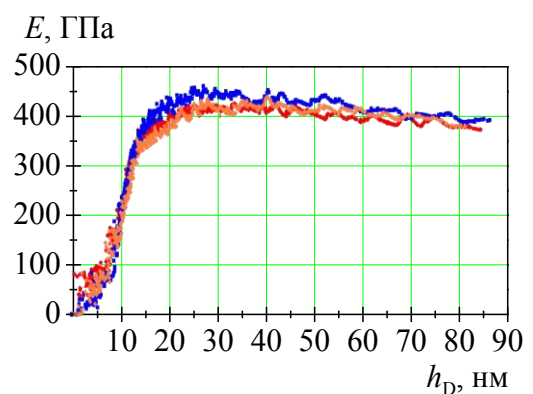
Результат вимірювання	Твердість $H$ , ГПа	Модуль пружності $E$ , ГПа
1	40	397
2	39	366
3	41	374
Середнє значення	$40 \pm 1$	$379 \pm 16$



а



б



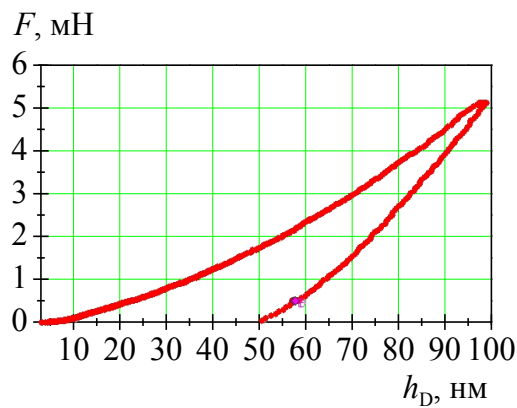
в

Рис. 5.8. Криві динамічних випробувань при наноіндентуванні покриття, одержаного розпиленням мішені складу 90 мол.%  $\text{TiB}_2$  – 10 мол.%  $\text{WB}_2$  за  $T_S = 570$  К: діаграма динамічного індентування (а), залежність твердості (б) і модуля Юнга (в) від глибини проникнення індентора

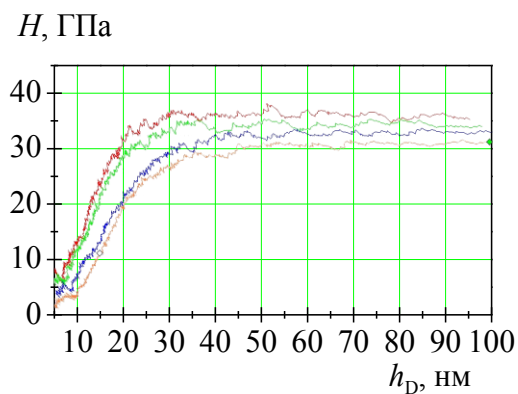
Таблиця 5.4

**Результати nanoіндентування покриття товщиною 1,5 мкм, одержаного розпиленням мішені складу 5 мол.%  $TiB_2$  – 95 мол.%  $WB_2$  за  $T_S = 570$  К**

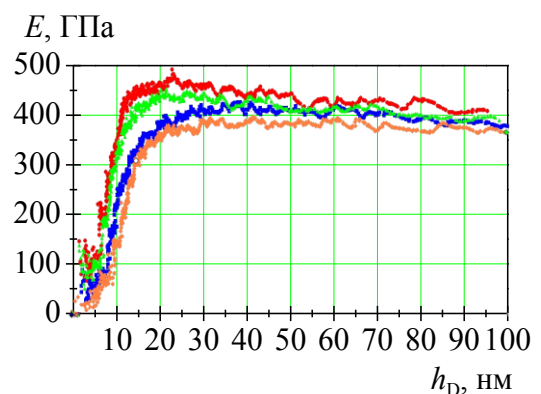
Результат вимірювання	Твердість $H$ , ГПа	Модуль пружності $E$ , ГПа
1	34	405
2	32	376
3	35	401
4	32	399
Середнє значення	$33 \pm 1$	$395 \pm 13$



а



б



в

Рис. 5.9. Криві динамічних випробувань при nanoіндентуванні покриття, одержаного розпиленням мішені складу 5 мол.%  $TiB_2$  – 95 мол.%  $WB_2$  за  $T_S = 570$  К: діаграма динамічного індентування (а), залежність твердості (б) і модуля Юнга (в) від глибини проникнення індентора

Бачимо, що площа, обмежена кривими навантаження і розвантаження на рис. 5.9 а для покриття на основі  $WB_2$ -фази дещо більша порівняно з такою на рис. 5.8 а для покриття на основі  $TiB_2$ -фази. Це відповідає нижчій твердості покриттів на основі  $WB_2$ -фази (32–33 ГПа, рис. 5.9 б). І в цьому разі наноіндентування динамічна розгортка зміни твердості показує вихід на відносно постійні значення, починаючи з глибини 25–30 нм від поверхні.

Відмінність табличних і графічних даних можна пояснити, на нашу думку, поведінкою матеріалу покриття під індентором. У міру проникнення індентора вглиб, частина матеріалу покриття, внаслідок його високої твердості і крихкості, під дією напружень стиснення, ймовірно, руйнується і викидається з приповерхневої зони контакту індентора з покриттям. У результаті зменшується площа контакту алмазної пірамідки з покриттям, що полегшує її подальше проникнення вглиб конденсату. Вигляд діаграми навантаження при цьому спотворюється, вона стає більш пологою. В результаті це спричиняє заниження реальних механічних характеристик досліджуваного матеріалу.

Із одержаних даних бачимо, що при формуванні покриттів як на основі  $WB_2$ -фази, так і на основі  $TiB_2$ -фази, за відносно низької температури підкладки під час осадження твердість порівняно не велика і не перевищує 40 ГПа. Це пояснюється тим, що у разі низьких  $T_S$  фаза проникнення  $(Ti,W)B_2$  знаходиться на стадії неповного розпаду в однофазному стані. Тому в дисертаційній роботі основна увага була приділена покриттям, одержаним за високої  $T_S$  (970 К й вище), за якої очікується розпад фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці з утворенням двофазного стану.

### **5.2.2 Твердість і модуль пружності покриттів, одержаних іонним розпиленням за високої (970–1 170 К) температури підкладки під час осадження**

У даному пункті наведені результати досліджень покриттів, одержаних за відносно високої  $T_S = 970\text{--}1\ 170\text{ К}$ . Внаслідок того, що в цьому разі прогноуються підвищені механічні властивості покриттів, використання кремнієвих монокристалічних підкладок з високим ступенем полірування, що

необхідно для методу наноіндентування, стає утрудненим через їх крихкий розкол при скретч-тестуванні. Тому для універсалізації підходу до вибору підкладок випробування з визначення твердості покриттів в цій частині роботи були проведені на зразках, осаджених на тантал, з використанням методу мікроіндентування (мікротвердомір 402MVD фірми Instron Wolpert Wilson Instruments, п. 2.4.3). Використання зазначеного методу зі значно більшими порівняно з наноіндентуванням навантаженнями дозволяє зменшити помилки, пов'язані з шорсткістю поверхонь покриттів на таких підкладках. Це дозволило провести порівняльний аналіз значень твердості з даними по адгезійній міцності і коефіцієнту тертя покриттів, одержаних з результатів скретч-тестування.

На рис. 5.10 наведена залежність твердості покриттів ( $T_s = 970$  К) різного складу системи Ti-W-B від глибини індентування при використанні навантажень 100, 250, 500, 1 000 і 2 000 Н, а також знімок вигляду уколу при індентуванні покриттів великої твердості.

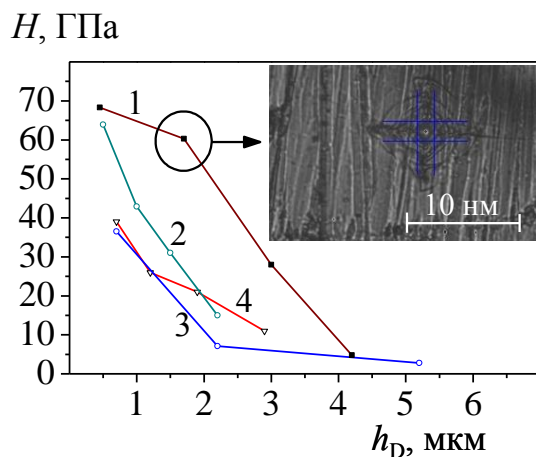


Рис. 5.10. Залежність твердості покриттів, одержаних за різного SM  $x$  мол.%  $TiB_2 - (100 - x)$  мол.%  $WB_2$ ,  $x$ : 10 (1), 30 (2), 50 (3), 0 (4) від глибини проникнення індентора

Бачимо, що криві залежності твердості покриттів різного складу мають істотні відмінності. При середній товщині інформаційного шару до 1 мкм, який містить 10–30 мол.%  $(Ti,W)B_2$ -фази, коли структурний стан покриття можна описати як стан передвиділення  $\beta$ -WB-фази з фази проникнення  $(Ti,W)B_2$ , спостерігається значне підвищення твердості аж до надтвердого стану 63,9–68,3 ГПа (криві 1 і 2 на рис. 5.10). При цьому середній розмір кристалітів

становить близько 30 нм, а мікродеформація змінюється від 0,37% для 10 мол.%  $TiB_2$  – 90 мол.%  $WB_2$  до 0,64% для 30 мол.%  $TiB_2$  – 70 мол.%  $WB_2$ .

### **5.2.3 Адгезійна міцність і коефіцієнт тертя покриттів залежно від складу розпилювальної мішені та температури підкладки під час осадження**

Результати досліджень адгезійної міцності методом скретч-тестування для покриттів, осаджених на підкладку з танталу, наведені на рис. 5.11. Зразками були покриття системи Ti-W-B, одержані розпиленням мішеней складу 10 мол.%  $TiB_2$  – 90 мол.%  $WB_2$  і 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$ . За температури осадження  $T_S = 970$  К була досягнута висока твердість 60 ГПа для зразків першого складу, і близько 40 ГПа для зразків другого складу.

Як відомо [137], процес руйнування покриттів при подряпуванні алмазним індентором можна розділити на кілька стадій. На початку процесу (ділянка до  $L_{C1}$ ) сигнал АЕ зберігається практично незмінним, а коефіцієнт тертя немонотонно збільшується (за рахунок шорсткості покриття). Далі при збільшенні навантаження (ділянка від  $L_{C1}$  до  $L_{C3}$ ) амплітуда АЕ починає зростати, проте інтенсивних піків, пов'язаних із утворенням великих тріщин або їх скупчень, не спостерігається.

Щоб уникнути випадкових похибок при визначенні коефіцієнта тертя, пов'язаних із появою тріщин при збільшенні навантаження на індентор, аналіз зазначеного параметра проводився в діапазоні навантажень до утворення скупчень тріщин і руйнування покриттів, тобто на ділянках до  $L_{C3}$ . Коефіцієнт тертя в цьому діапазоні навантажень неістотно збільшується у разі покриттів, одержаних за  $T_S = 970$  К, а для покриттів, одержаних за більшої  $T_S = 1170$  К, коефіцієнт тертя зростає до  $\mu = 0,2$  в точці  $L_{C2}$ , після чого спостерігається його спадання до  $\mu = 0,1$  при навантаженні  $F = 5,7$  Н з подальшим зростанням до  $\mu = 0,13$  в точці  $L_{C3}$ . Таку зміну коефіцієнта тертя можна пояснити більш крихким станом матеріалу покриттів, одержаних за високих  $T_S$ . При подальшому збільшенні навантаження (проміжок від  $L_{C3}$  до  $L_{C5}$ ) в найбільш пластичних покриттях з найбільшим вмістом W (рис. 5.11 а) спостерігається

неперервне зростання  $\mu$  за відсутності інтенсивних піків на кривій АЕ аж до повного руйнування покриття.

За меншого вмісту W в покриттях (рис. 5.11 б), а особливо коли конденсати цього складу одержані за високої  $T_S = 1\ 170\text{ К}$  (рис. 5.11 в), їх крихкість підвищується і зумовлює зломи з великими виривами, що виявляється в появі на кривій АЕ сильних піків: одного при навантаженні близько 15,8 Н для покриття, одержаного за  $T_S = 970\text{ К}$  (рис. 5.11 б), або серії в області навантажень 11, 13,2 та 17,3 Н для більш крихкого покриття, одержаного за  $T_S = 1\ 170\text{ К}$  (рис. 5.11 в).

Виникнення сильних піків АЕ на ділянці між точками  $L_{C4}$  і  $L_{C5}$  пов'язано з появою тріщин і відколків через крихке руйнування покриття, що підтверджується знімками доріжок зносу на цих ділянках (рис. 5.12 б, в).

Якщо порівняти доріжки зносу в області навантажень різних критичних точок  $L_C$  для покриття з малим вмістом менш пластичної, але більш твердої  $\text{TiB}_2$ -складової (рис. 5.12 а), і для покриття з порівняно великим вмістом  $\text{TiB}_2$ -складової (рис. 5.12 б), то можна бачити, що за великого вмісту  $\text{TiB}_2$  спостерігається виражено виявлений крихкий знос, особливо на ділянці  $L_{C4} - L_{C5}$ . При великих навантаженнях більше 10 Н у разі малого вмісту  $\text{Ti}$  (рис. 5.12 а) утворюються тріщини малої довжини з відносно великою густиною їх скупчення. Великий вміст атомів титану в покритті внаслідок утворення сильного зв'язку  $\text{Ti-B}$  спричиняє підвищення крихкості матеріалу. Це виявляється в появі великих відколків (рис. 5.12 б,  $L_{C4}$ ) при менших навантаженнях 13–17 Н. Таким чином, з одержаних результатів випливає, що збільшення вмісту W зумовлює більшу пластичність покриття, і це виявляється в утворенні тріщин при великих навантаженнях (табл. 5.5).

За даними рентгенодифракційного аналізу (п. 4.1), в досліджуваних покриттях відбувається формування наноструктурного (розмір кристалітів від 3 до 100 нм) стану. За малого вмісту атомів титану в покритті (до  $\text{Ti/W} = 1,89/33,1 = 0,057$ ) відбувається переважне формування нижчого стану боридів  $\beta\text{-(W,Ti)B}$  з ромбічною ґраткою структурного типу  $\text{CrB}$ .

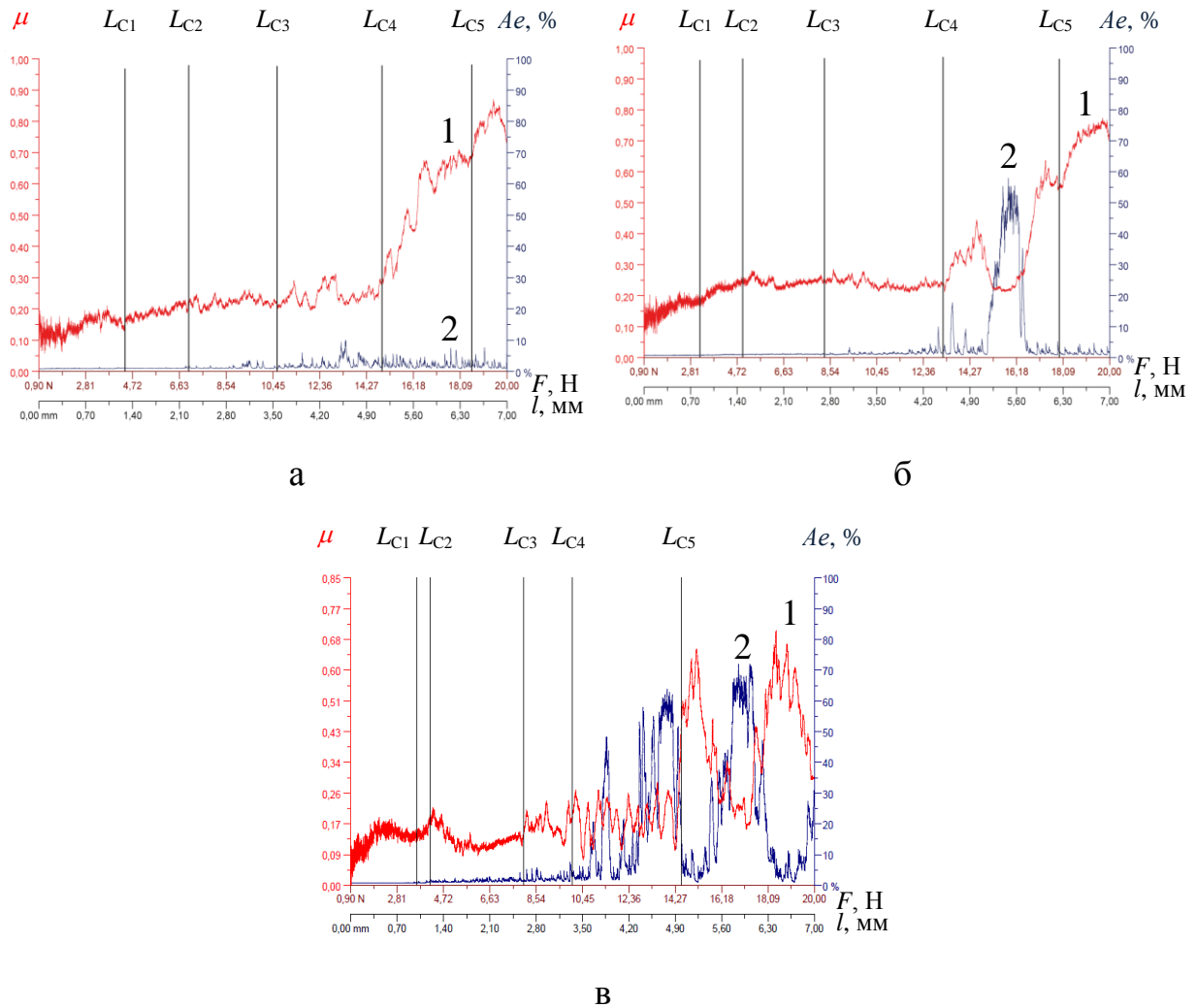


Рис. 5.11. Зміна усереднених значень коефіцієнта тертя  $\mu$  (спектр 1, ліва шкала) і амплітуди АЕ  $Ae$  (спектр 2, права шкала) для покриттів, одержаних розпиленням мішеней складу 10 мол.%  $TiB_2$  – 90 мол.%  $WB_2$  (а) та 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$  (б) за  $T_S = 970$  К, і для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$  за  $T_S = 1170$  К (в)



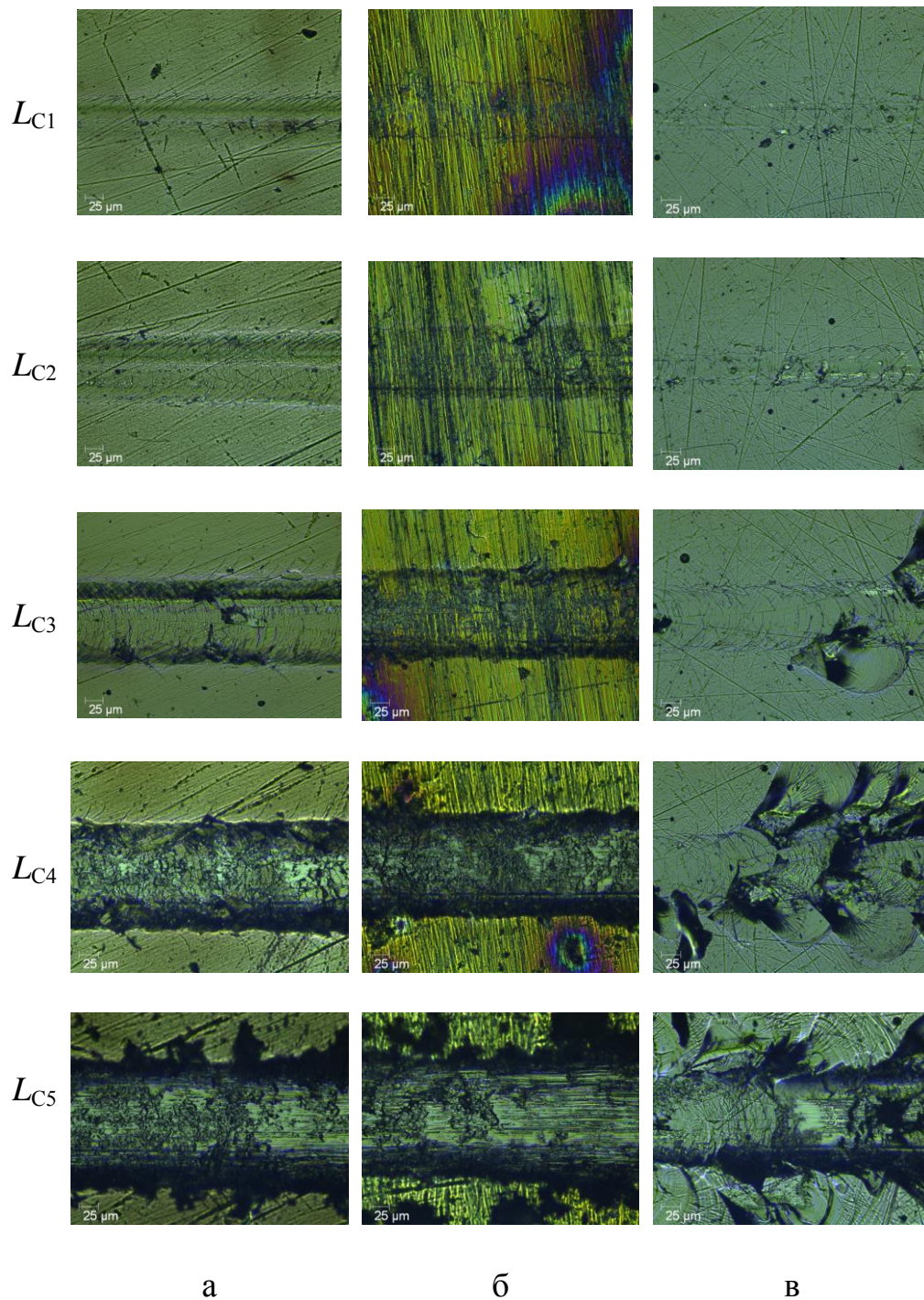


Рис. 5.12. Доріжки зносу в області навантажень критичних точок  $L_C$  для покриттів, одержаних розпиленням мішеней складу 10 мол.%  $TiB_2$  – 90 мол.%  $WB_2$  (а) та 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$  (б) за  $T_S = 970$  К, і для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$  за  $T_S = 1170$  К (в)



Таблиця 5.5

**Критичне навантаження  $L_C$  для покриттів,  
одержаних розпиленням мішеней складу 10 мол.%  $TiB_2$  – 90 мол.%  $WB_2$   
і 70 мол.%  $TiB_2$  – 30 мол.%  $WB_2$  за різних умов осадження**

Склад мішені	$T_S$ , К	Твердість підкладки, ГПа	$L_C$ , Н				
			1	2	3	4	5
10 мол.% $TiB_2$ – 90 мол.% $WB_2$	970	5,2	4,411	7,010	10,619	14,899	18,562
10 мол.% $TiB_2$ – 90 мол.% $WB_2$	970	9,1	10,078	11,316	17,958	24,571	29,262
70 мол.% $TiB_2$ – 30 мол.% $WB_2$	970	5,2	3,194	4,946	8,301	13,171	17,934
70 мол.% $TiB_2$ – 30 мол.% $WB_2$	1 170	5,2	3,633	4,165	8,025	10,015	14,509

За великого вмісту атомів титану формується фаза  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$  з гексагональною ґраткою (структурний тип  $\text{AlB}_2$ ). Цей перехід відбувається через утворення двофазного стану з  $\beta$ - $(\text{W,Ti})\text{B}$ - і  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ -фаз за вмісту титану від 0,2 до 10 ат. %.

Якщо порівняти одержані результати механічних випробувань з даними рентгенодифракційного аналізу, то бачимо, що найбільшу стійкість до утворення крихких тріщин виявили покриття з підвищеним вмістом W, коли відбувається утворення двофазного стану ( $\beta$ - $(\text{W,Ti})\text{B}$  і  $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ ). Це приводить до більшої пластичності покриття і утворення тріщин при порівняно великих навантаженнях.

Підвищення температури підкладки під час осадження покриття до  $T_S = 1\,170\text{ K}$  супроводжується підвищенням твердості покриттів з великим вмістом  $\text{TiB}_2$ -складової від 39 ГПа за  $T_S = 970\text{ K}$  до 47 ГПа за  $T_S = 1\,170\text{ K}$ . При цьому відбувається значне зниження адгезійної міцності покриттів, що проявляється у зменшенні значень  $L_{C4}$  і  $L_{C5}$  на 24% (з 13,171 до 10,015 Н) та 20% (з 17,934 до 14,509 Н) відповідно (табл. 5.5). Причиною зниження адгезійної міцності є крихкий характер руйнування під навантаженням покриттів, одержаних за високої температури  $T_S = 1\,170\text{ K}$ . Це видно зі знімків доріжок зносу в області навантажень критичних точок  $L_{C4}$  і  $L_{C5}$  (рис. 5.12 в). У цьому разі утворюються крихкі хвилеподібні відколки великої площі, що призводять до руйнування і відділення ділянок покриттів по всьому периметру доріжки зносу. Прояв крихкого руйнування також можна побачити на рис. 5.11 в за сильним збільшенням амплітуди АЕ.

Для оцінки впливу твердості підкладки на адгезійну міцність надтвердих покриттів зразки з найбільшою твердістю (склад мішені 10 мол. %  $\text{TiB}_2$  – 90 мол. %  $\text{WB}_2$ ) були одержані осадженням за  $T_S = 970\text{ K}$  на тверду підкладку зі сталі X12Ф1 після спеціальної термічної обробки, яка дозволяє досягнути твердості 9,1 ГПа.

Одержані для цієї системи результати скретч-досліджень зміни усереднених значень коефіцієнта тертя і амплітуди АЕ наведені на рис. 5.13.

Бачимо, що в цьому разі навіть при найбільших навантаженнях крихкого руйнування не відбувається, що виявляється у відсутності сильних «сплесків» на кривій АЕ, а канавка зносу при  $L_{C5}$  має однорідний характер без крихких відколків і навіть при стиранні до підкладки, межа зносу покриття достатньо однорідна (рис. 5.14).

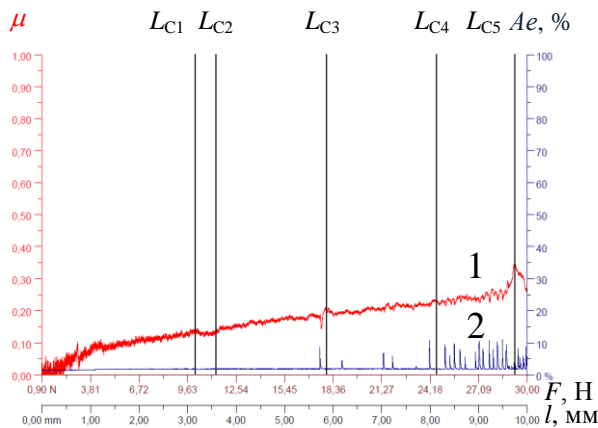


Рис. 5.13. Зміна усереднених значень коефіцієнта тертя (спектр 1, ліва шкала) й амплітуди АЕ (спектр 2, права шкала) для покриття, осадженого на підкладку зі сталі Х12Ф1 за  $T_S = 970$  К

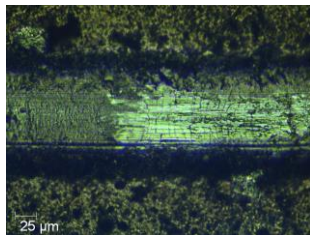


Рис. 5.14. Доріжка зносу в області навантажень критичної точки  $L_{C5}$  для покриття, осадженого на підкладку зі сталі Х12Ф1 за  $T_S = 970$  К

Як випливає з даних скретч-тестування, таке покриття має відносно низький коефіцієнт тертя (на першій ділянці 0,07–0,1) при незначному дефектоутворенні і викришуванні. Поєднання цих двох ефектів можна пояснити характерною зазначеним покриттям надвисокою твердістю за порівняно високого вмісту  $WB_2$ -складової.

У табл. 5.5 наведені результуючі дані по значенням усіх критичних навантажень, з яких бачимо, що як на початковому етапі зносу (перші тріщини,  $L_{C1}$ ), так і до максимального навантаження стирання покриття до підкладки, зразки, одержані осадженням на підкладку з порівняно високою твердістю 9,1 ГПа (термооброблена сталь Х12Ф1), відрізняються істотно вищими значеннями критичних навантажень. Особливо це помітно для малих навантажень до утворення перших тріщин ( $L_{C1}$ ). Критичні навантаження до  $L_{C1}$

у разі покриття на підкладці Х12Ф1 більш ніж у два рази перевищують аналогічні характеристики покриття на підкладці з танталу.

Таким чином, перевага квазібінарної боридної системи, на відміну від окремо взятих складових, полягає в можливості досягнення в одному моношаровому покритті високої твердості, властивій  $TiB_2$ -фазі в поєднанні з високою міцністю за рахунок утворення композиційної структури з  $WB_2$ -складовою.

### **5.3 Механізми підвищення міцності покриттів на основі систем Ti-W-C і Ti-W-B, осаджених на металеву підкладку**

Більшість затребуваних застосувань високотвердих захисних поверхневих шарів засновано на нанесенні їх на металеву (або на основі металевої матриці) підкладку, тому необхідно розглянути три характерні випадки: 1) тонка плівка (до 100 нм), 2) покриття (1–10 мкм), 3) товсте покриття (більше 10 мкм). Схематично ці випадки під дією на поверхню направленої прикладеної сили наведені на рис. 5.15 [138].

Відмінність механізмів руйнування поверхневих шарів для цих випадків така: для найбільш тонкого поверхневого шару (тонка плівка), осадженого на підкладку (рис. 5.15 а), при гарному адгезійному зв'язку між осадженою плівкою і підкладкою, руйнування в основному визначається властивостями осаджуваного шару. Руйнування здійснюється в цьому разі шляхом зсуву шарів плівки та/або їх крихкого злому в напрямку дії прикладеної сили. Останнє може бути стимульовано як крихкістю, обумовленою типами міжатомних зв'язків самої плівки, так і напружено-деформованим станом, що розвивається в ній в процесі осадження.

Оскільки сучасні технології нанесення захисних поверхневих шарів здебільшого засновані на сильній нерівноважності умов їх формування, що супроводжується утворенням нано- або аморфноподібного структурного стану (який підвищує пластичність), то для тонких плівок крихкий злом стає менш імовірним, і основним механізмом руйнування виступає зсув чи локальне

руйнування в дефектних місцях із ослабленими міжатомними зв'язками. Підставою для такого твердження є розраховане теоретично і встановлене практично підвищення пластичних властивостей матеріалів при переході на нано- і аморфноподібний структурні рівні [106].

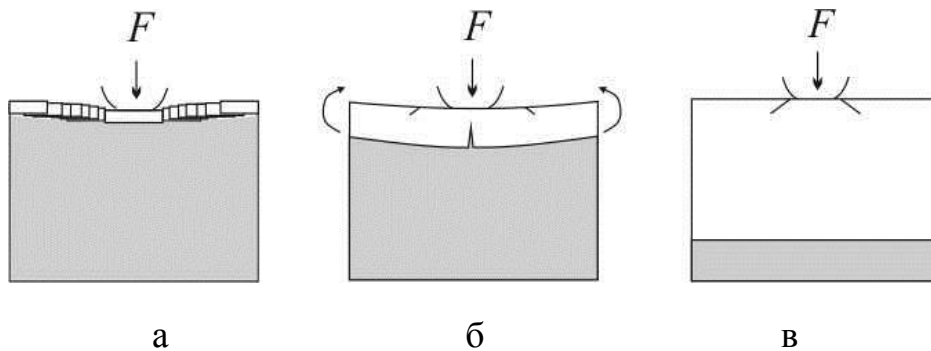


Рис. 5.15. Схеми двошарових структур і механізмів деформації (руйнування) крихкого поверхневого шару на товстій пластичній підкладці під дією осесиметричного навантаження: тонка плівка – концентричні кільця – тріщини по всій товщині (а), тонке покриття – кільце-тріщина на верхній поверхні (б), товсте покриття – конус-тріщина на верхній поверхні (в)

Якщо вище був розглянутий граничний випадок з точки зору мінімальної товщини поверхневого шару, то інший крайній випадок – товсті покриття. Основним механізмом руйнування таких покриттів у твердих захисних матеріалах є утворення на поверхні крихких тріщин (рис. 5.15 в). Причиною окрихчування в таких покриттях є не лише ковалентний або іонний типи міжатомних зв'язків, що характерно для надтвердого стану, але і значною мірою, а в ряді випадків для режимів одержання покриттів іонно-плазмовими методами і визначальною мірою, створення великих пружних напружень в покриттях під час їх осадження і подальшої обробки. У цьому разі основними умовами підвищення стійкості таких покриттів є підбір необхідних за складом матеріалів покриття і забезпечення мінімізації його напружено-деформованого стану.

Основна частина досліджуваних у дисертаційній роботі покриттів має товщину  $h = 1\text{--}1,7$  мкм і за характером руйнування належить до середньої

групи згідно з наведеною вище класифікацією (рис. 5.15 б). У цьому разі критичними для руйнування є не лише фізико-механічні властивості і напружено-деформований стан самого покриття, а й співвідношення пружних характеристик і твердості покриття та підкладки.

Як було зазначено в пп. 5.1, 5.2, навіть при досягненні в такому разі високої твердості покриття при осадженні на пластичну металеву основу адгезійна міцність і, відповідно, зносостійкість такої системи значною мірою поступаються менш твердим покриттям, нанесеним на основу, ближчу за своїми твердістю і модулем пружності до матеріалу покриття.

Більш детальне уявлення про критичні області зародження тріщин і руйнування покриття під дією спрямованої сили в системі покриття-підкладка дає схема, наведена на рис. 5.16. Бачимо, що дія прикладеного навантаження в такій системі виявляється в більшості випадків достатньою для вдавлювання покриття в приконтатну до покриття область підкладки з пластифікацією останньої і витіснення надлишку металу по краях основної поверхні впливу, що спричиняє перегин покриття зі знакозмінною дією і його руйнування. У цьому разі критичними місцями покриття, що вимагають додаткове зміцнення, є області перегину з напруженнями розтягнення, що розвиваються в ньому. Подібний механізм руйнування покриттів при індентуванні розглянутий для багатошарової системи Cr/CrN в роботі [139].

Такому механізму руйнування перешкоджає процес самовпорядкування за зовнішнього впливу, до якого належить поява напружень розтягнення.

Для підвищення працездатності в цьому разі необхідно, щоб дія таких напружень стимулювала структурні зміни, спрямовані на впорядкування елементного та/або структурного станів. Як показують результати дисертаційної роботи, до найбільш перспективних механізмів зміцнення матеріалу при підвищенні температури і розвитку великих напружень належить процес розшарування фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці за спінодальним типом, який перебігає в твердорозчинових фазах покриттів карбідних і боридних квазібінарних систем.

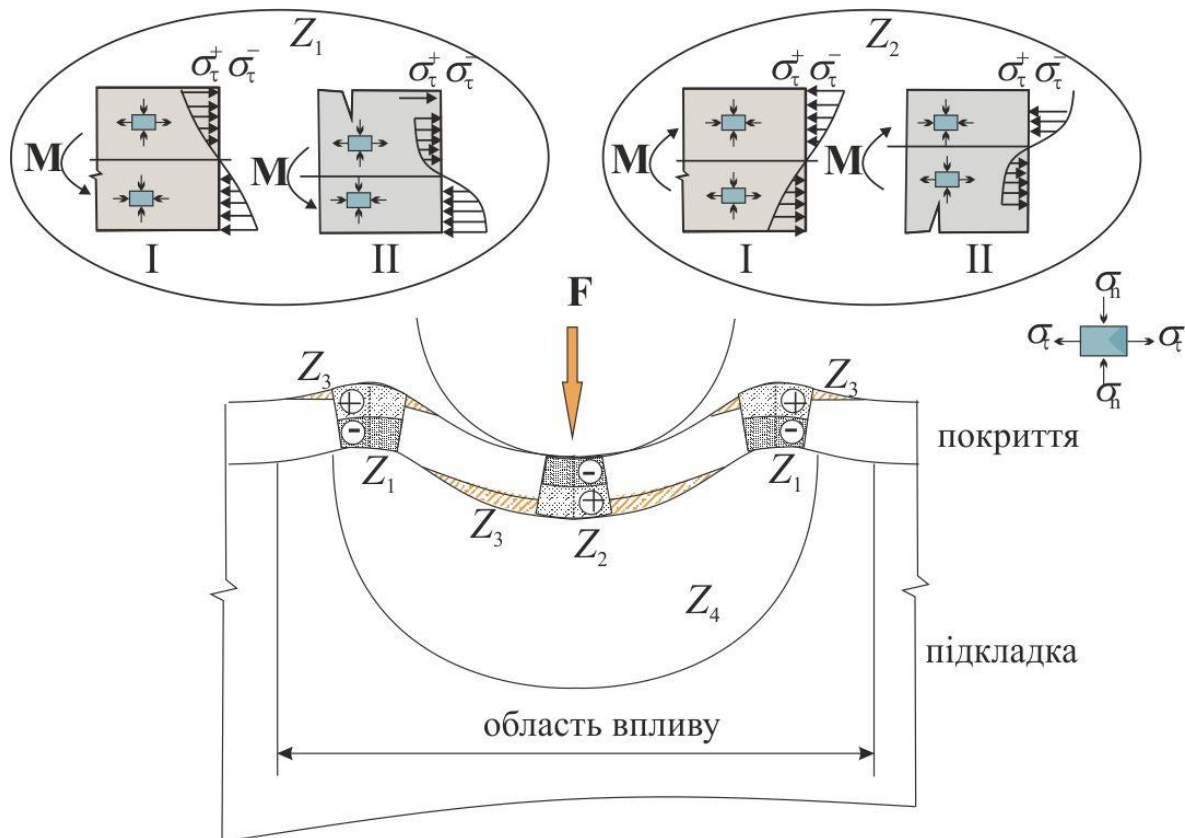


Рис. 5.16. Схема руйнування матеріалу покриття під дією прикладеного навантаження  $F$  в системі тверде покриття – пластична підкладка та епюри напружень в поперечних перерізах:  $Z_1$  – область витіснення матеріалу підкладки;  $Z_2$  – область первинної дії  $F$  на покриття;  $Z_3$  – область, де напруження розтягнення  $\sigma_\tau^+$  перевищує критичне значення напруження розкриття тріщин  $\sigma_{cr}$ ;  $Z_4$  – область пластичної деформації підкладки;  $M$  – згинальний момент;  $\sigma_\tau$  – тангенціальне напруження;  $\sigma_n$  – нормальне напруження; I – стадія до утворення тріщин; II – стадія розкриття тріщин

При використанні покриттів твердих розчинів квазібінарних систем в місцях вигину під дією деформації буде стимулюватися розшарування із утворенням передвиділень або переходом до двофазного стану, що, як засвідчили проведені в роботі порівняльні випробування твердості і адгезійної міцності (рис. 5.2, рис. 5.4, рис. 5.10, табл. 5.1, табл. 5.5), приводить до підвищення механічних властивостей таких покриттів.

Це обумовлено тим, що вигин і розвиток при цьому напружень розтягнення зумовлюють підвищення дифузійної рухливості атомів, що відповідає за інтенсивність процесу розшарування твердого розчину по спінодальному типу з висхідною дифузією. У цьому разі досить обґрунтованим є використання ефекту розшарування для підвищення міцності покриття. Запропонований механізм можна представити у вигляді системи зі зворотним зв'язком, де підвищення напружень розтягнення в області вигину стимулює упорядкування, яке в свою чергу, збільшуючи твердість і міцність, перешкоджає розвитку тріщин при вигині. Якщо подати запропоновану модель у вигляді схеми зміни вільної енергії системи, то створення напружень розтягнення, стимулюючи дифузійні процеси, зменшує енергію активації, підвищуючи таким чином виграш вільної енергії  $\Delta G$  (рис. 5.17). Перерізи у двох областях вигину відрізняються епюрами напружень і, відповідно, виграшем вільної енергії при упорядкуванні. Бачимо, що в найбільш навантажених місцях із напруженнями розтягнення очікується найбільша інтенсивність процесу розшарування твердого розчину за спінодальним механізмом з утворенням міцніших і твердіших двофазних нанокристалічних структур, як це було виявлено в даній роботі при аналізі фазового складу і субструктурних характеристик систем Ti-W-C і Ti-W-B (рис. 3.6–рис. 3.11, рис. 3.14, рис. 4.5, рис. 4.8).

Необхідно зазначити, що розшарування в покриттях системи Ti-W-B, для яких характерно утворення більш стійких (з великою теплою утворення) фаз, приводить до більшого підвищення твердості (рис. 5.10) порівняно з таким самим процесом в покриттях системи Ti-W-C.



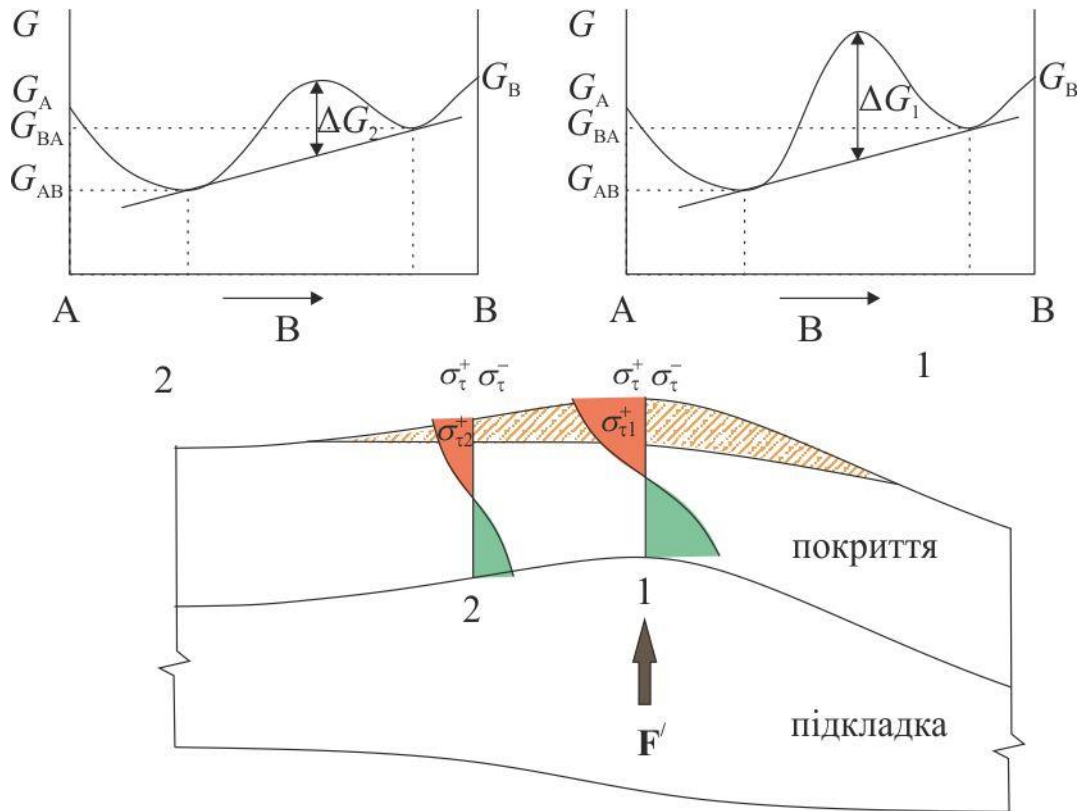


Рис. 5.17. Схема зміни виграшу вільної енергії  $\Delta G$  ( $\Delta G_1 > \Delta G_2$ ) при упорядкуванні атомів твердого розчину під дією напружень, які розвиваються при вигині:  $F'$  – діюча сила,  $\sigma_{\tau}$  – тангенціальне напруження ( $\sigma_{\tau 1} > \sigma_{\tau 2}$ )

## Висновки до розділу 5

1. Визначено, що найвища твердість 60 ГПа в поверхневому шарі товщиною 0,5–0,7 мкм властива покриттям системи Ti-W-B, одержаним за температур підкладки під час осадження 970–1 170 К і вмісту TiB<sub>2</sub>-складової в розпилювальній мішені 10–31 мол.%. Твердість покриттів системи W-Ti-C, одержаних в аналогічних умовах, набуває свого максимального значення 37 ГПа за  $T_S = 1\ 070$  К.

2. Установлено, що до підвищення твердості покриттів квазібінарних систем приводить розшарування фази проникнення за металічними атомами, чому сприяє підвищення  $T_S$  або проведення постконденсаційного відпалу за високих (970–1 230 К) температур.

3. Показано, що твердість боридних покриттів більша порівняно з карбідними, оскільки вони містять більш тверді складові (TiB<sub>2</sub> і WB<sub>2</sub>), а наявність складної ґратки гексагонального типу стимулює фазове розшарування.

4. Установлено, що в системі Ti-W-C до найбільшого підвищення твердості приводить збільшення вмісту TiC-складової за низьких  $T_S$ . При цьому коефіцієнт тертя має достатньо високе значення і становить  $\mu = 0,25–0,3$ .

5. Показана необхідність оптимізації одержуваних характеристик покриттів із урахуванням властивостей підкладки. У разі відносно пластичної танталової підкладки з поверхневою твердістю 5,2 ГПа підвищення твердості покриття за високої температури підкладки під час його осадження супроводжується зменшенням адгезійної міцності через крихке руйнування.

6. Визначено, що найбільша адгезійна міцність властива високотвердим покриттям при їх осадженні на найбільш тверду леговану сталеву підкладку з твердістю поверхневого шару 9,1 ГПа. У разі системи Ti-W-B максимальне значення адгезійної міцності мають покриття складу 10 мол.% TiB<sub>2</sub> – 90 мол.% WB<sub>2</sub>. Такі покриття мають відносно низький коефіцієнт тертя  $\mu = 0,07–0,1$ .

7. Виявлено, що підвищення вмісту W приводить до збільшення пластичності покриттів боридних і карбідних систем. У цьому разі доріжки зносу при скретч-тестуванні до самого руйнування покриття не мають великих крихких тріщин руйнування, а сигнал АЕ однорідний і має низькі значення з розкидом амплітуди до 2%. При значно нижчій твердості карбідів квазібінарних систем порівняно з диборидами, значення їх абразивної міцності перевищує боридні, імовірно, внаслідок більшої пластичності двофазних карбідних покриттів.

8. Описана схема руйнування матеріалу покриття під дією прикладеного точкового навантаження в системі «тверде покриття – пластична підкладка» і запропонована модель підвищення міцності такої структури, яка пояснює підвищення механічних характеристик покриттів під час розпаду твердого розчину в системах W-Ti-C і Ti-W-B до стадії утворення двофазного стану.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведені комплексні дослідження впливу умов осадження, постконденсаційних відпалу та високоенергетичного опромінення протонами на фазовий склад, структуру, субструктуру, напружено-деформований стан та фізико-механічні характеристики покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні.

1. Установлено, що температура підкладки під час осадження та елементний склад розпилювальної мішені визначають морфологію та фазово-структурний стан покриттів:

– за низьких  $T_S = 350\text{--}570\text{ K}$  і  $C_{Ti}/C_W \leq 1/2$  у покриттях системи Ti-W-B формується аморфноподібний структурний стан, а в покриттях системи Ti-W-C подібний стан не був виявлений;

– за вищих  $T_S$  у покриттях обох досліджуваних систем розвивається кристалічний стан з формуванням при  $C_{Ti}/C_W \geq 1/2$  переважної орієнтації кристалітів з віссю [111] для карбідів із ГЦК-граткою та з віссю [001] для боридів із гексагональною граткою.

2. Доведено, що використання для аналізу структурного стану рентгенодифракційних схем зйомки із взаємно перпендикулярними дифракційними векторами дозволяє виявити анізотрію кристалітів і визначити її ступінь, а також оцінити напружено-деформований стан. На основі одержаних результатів для системи Ti-W-B обґрунтована модель росту покриттів із переважним збільшенням розміру кристалітів уздовж нормалі до поверхні осадження при підвищенні  $T_S$  і збільшенні товщини покриття.

3. Зменшення вмісту Ti з великою теплою утворення як карбідів, так і боридів супроводжується збідненням відповідно на атоми C і B покриттів й утворенням нижчих за елементом проникнення фаз, для виявлення яких проведено комп'ютерне моделювання декомпозиції складних профілів із використанням адаптованих програмних пакетів. Поява другої фази приводить до підвищення дисперсності матричної фази проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці, що стимулюється розвитком

мікрдеформованого стану через невідповідність кристалічних ґраток фаз.

4. Виявлені три характерні проміжки фазово-структурного стану покриттів для різного співвідношення  $C_{Ti}/C_W$ : однофазного стану фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці, нижчої за елементом проникнення фази і комбінації цих фаз. Із підвищенням  $T_S$  відбувається збільшення критичної концентрації Ti-складової, що визначає перехід від однофазного до двофазного стану, а кристаліти формуються з переважною орієнтацією росту.

5. Одержані покриття систем Ti-W-C і Ti-W-B із великим відносним умістом атомів титану, що характеризуються сильною текстурою кристалітів відповідно фази (Ti,W)C з віссю [100] і фази (Ti,W)B<sub>2</sub> з віссю [001], з покращеними фізико-механічними характеристиками (зокрема, твердість перевищує 40 ГПа). Фазовий склад і структуру таких покриттів можна вважати стійкими до впливу постконденсаційного вакуумного відпалу. Високотемпературний відпал покриттів із малим умістом атомів титану та двофазним станом приводить до переважного росту кристалітів нижчих за елементом проникнення фаз:  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C – для монокарбідів і  $\beta$ -WB – для диборидів.

6. Результати дослідження напружено-деформованого стану покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B засвідчили, що при збільшенні Ti у складі покриття зростають максимально можливі напруження стиснення у пружній області деформації. З підвищенням  $T_S$  зменшуються період ґратки в ненапруженому перерізі та значення пружних напружень стиснення, що може визначатися інтенсифікацією релаксаційних процесів рекомбінації пар міжвузловий атом – вакансія внаслідок підвищення рухливості атомів на осаджуваній поверхні за високих  $T_S$ .

7. За результатами дослідження впливу на стан покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B високодозного опромінення ( $6,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) протонами з енергією 200 кеВ встановлено, що в тріаді фазовий склад – структура (субструктура) – напружено-деформований стан істотні зміни відбуваються лише в останньому,

зменшуючи за абсолютною величиною конденсаційні напруження стиснення, що свідчить про достатньо високу структурну стійкість конденсатів до радіаційного впливу.

8. За низької  $T_S$  (670 К і менше), коли в покриттях відбувається формування стану фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці, твердість не перевищує 40 ГПа. Покриття з більшою твердістю одержані за вищої  $T_S$  (більше 670 К), коли процеси розшарування фаз проникнення приводять до стану передвиділення кристалітів фаз з іншим типом ґраток – гексагонального типу у випадку карбідів ( $\alpha$ -W<sub>2</sub>C) і ромбічного типу у випадку диборидів ( $\beta$ -WB).

## ПРИМІТКИ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у співавторстві з Соболев О. В., Бересневим В. М., Ковальновою М. Г., Арсеєнко М. Ю., Сребнюком П. А.

Соболь О. В. запропонував пов'язати тематику дисертаційної роботи з комплексними дослідженнями впливу умов формування, термічного фактора та високодозного опромінення на структуру й властивості покриттів квазібінарних монокарбідних та диборидних систем на основі Ti і W, сформулював задачу досліджень, приймав участь у обговоренні результатів та підготовці статей.

Береснев В. М., Ковальова М. Г., Арсеєнко М. Ю., Сребнюк П. А. приймали участь в обробці експериментальних результатів механічних випробувань, їх обговоренні та підготовці наукових публікацій за цією тематикою.

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівнику д.ф.-м.н., професору Соболю Олегу Валентиновичу за вибір тематики, керівництво, зацікавленість до роботи і постійну допомогу і підтримку. Особливу подяку хочу висловити проф. Грегори Абадіасу за надану можливість проведення експериментальних досліджень із використанням методів рентгенівської дифрактометрії (XRD), растрової електронної мікроскопії з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (SEM/EDX) та високотемпературного вакуумного відпалу в Інституті П' прайм університету Пуатьє (Франція). Також хочу подякувати проф. Комарову Фадею Фадейовичу за надані результати резерфордівського зворотного розсіяння карбідних покриттів та аспіранту Рогозі Владиславу за участь в їх програмній обробці.

Дякую проф. Погребняку Олександрю Дмитровичу за участь у обговоренні результатів структурних досліджень та корисні поради.

Виражаю щиру подяку колективам кафедри моделювання складних систем, ОМЦТЕН СумДУ та кафедри матеріалознавства НТУ «ХП» за моральну підтримку, допомогу та активне обговорення результатів дисертаційної роботи на наукових семінарах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films* – 2005. – V. 476, Is. 1. – P. 1–29.
2. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // *Surf. Coat. Tech.* – 2005. – V. 198, Iss. 1–3. – P. 2–8.
3. Veprek S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1999. – V. A17, Is. 5. – P. 2401–2420.
4. Zhang R. F. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solutions studied by *ab initio* calculation and thermodynamic modeling / R. F. Zhang, S. Veprek // *Thin Solid Films* – 2008. – V. 516, Is. 8. – P. 2264–2275.
5. Mayrhofer P. H. Interfaces in nanostructured thin films and their influence on hardness / P. H. Mayrhofer, H. Clemens, Ch. Mitterer // *Z. Metallkd.* – 2005. – V. 96, № 5. – P. 468–480.
6. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films / P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene, I. Petrov // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, Is. 13. – P. 131909(3).
7. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – V. 51, Is. 8. – P. 1032–1114.
8. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode / R. Krause-Rehberg, A. D. Pogrebnyak, V. N. Borisjuk, M. V. Kaverin, A. G. Ponomarev, M. A. Bilokur, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol' // *Phys. Met. Metallogr.* – 2013. – V. 114, Is. 8, – P. 672–680.
9. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности / Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк,



С. В. Литовченко, О. Н. Иванов. – Сумы: Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.

10. Твердость и адгезионная прочность ионно-плазменных покрытий квазибинарных систем  $TiB_2-WB_2$  и  $TiC-WC$  / О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс, П. А. Сребнюк, М. Ю. Арсенок // ФИП. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 67–76.

11. Sobol' O. V. Influence of the thermal factor on the structural and substructural states of the quasi-binary  $TiC-WC$  system ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – V. 6, № 3. – P. 03071(4).

12. Shovkoplyas O. A. Influence of thermal and radiation effects on the phase composition, structure and stress-strain state of  $Ti-W-B$  system coatings deposited from ion-atomic fluxes / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 02024(5pp).

13. Соболев О. В. Влияние высокоэнергетического протонного облучения на структуру и напряженно-деформированное состояние ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы  $TiC-WC$  / О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс // ФИП. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 82–88.

14. Соболев О. В. Влияние состава квазибинарного сечения системы  $Ti-W-C$  на фазообразование, структуру и субструктуру полученных на ее основе ионно-плазменных наноструктурных покрытий / О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс // Металлофиз. новейшие технол. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 49–62.

15. Шовкопляс О. А. Закономерности формирования напряженно-деформированного состояния в ионно-плазменных конденсатах системы  $TiC-WC$  / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболев // ФИП. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 431–439.

16. Sobol' O. V. On advantages of X-ray schemes with orthogonal diffraction vectors for studying the structural state of ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // Tech. Phys. Lett. – 2013. – V. 39, Is. 6. – P. 536–539.

17. Effect of composition on structure and mechanical properties of ion-plasma coatings of quasi-binary system  $TiB_2-WB_2$  / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas,

V. M. Beresnev, M. G. Kovaleva // Proceedings of the 4-th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21–26 Sept. 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 1. – P. 01FNC04 (3pp).

18. Shovkoplyas O. A. Influence of thermal factor and radiation processing on the structure and stress state of TiC-WC system ion-plasma coatings / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // Proceedings of the 4-th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21–26 Sept. 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 1. – P. 01FNC05 (4pp).

19. Shovkoplyas O. A. Regularities in forming the phase composition, structure, substructure and growth morphology of nanostructured ion-plasma coatings of quasi-binary section Ti-W-B system / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // Proceedings of the 3-th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Alushta, the Crimea, 16–21 Sept. 2013). – Sumy, 2013. – V. 2, № 2. – P. 02FNC16 (3pp).

20. Shovkoplyas O. A. The influence of element composition on the phase composition and mechanical properties of  $WB_2$ - $TiB_2$  system ion-plasma coatings / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol', M. Y. Arsenko // Abstract Book of the International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015) (Lviv, 26–29 August 2015). – Lviv, 2015. – P. 189.

21. Шовкопляс О. А. Фізико-механічні властивості іонно-плазмових покриттів квазібінарних систем  $TiB_2$ - $WB_2$  і TiC-WC / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю, В. М. Береснев // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 91.

22. Шовкопляс О. А. Отримання й обробка даних механічних випробувань наноматеріалів шляхом віддаленого доступу до обладнання / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю, В. М. Береснев // Тези доповідей X Міжнародної науково-методичної конференції «Електронні засоби та дистанційні технології для

навчання протягом життя» (Суми, 13–14 листопада 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 122–123.

23. Шовкопляс О. А. Влияние термического фактора на фазово-структурные и субструктурные состояния ионно-плазменных покрытий квазибинарных карбидных и боридных систем / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболев // Материалы IV Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014) (Минск, 7–10 окт. 2014 г.). – Минск, 2014. – С. 175–176.

24. Shovkoplyas O. A. The influence of composition, thermal and radiation effects on the structure, substructure and strained state of ion-plasma coatings of Ti-W-C system / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // Abstract Book of the International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2014) (Yaremche – Lviv, 27–30 August 2014). – Lviv, 2014. – P. 270.

25. Shovkoplyas O. A. Regularities of forming the phase-structural state of ion-plasma coatings Ti-W-B and Ti-W-C system refractory materials / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // Abstracts of the 4-th International Samsonov memorial conference “Materials science of refractory compounds” (Kyiv, 21–23 May 2014). – Kyiv, 2014. – P. 104.

26. Шовкопляс О. А. Вплив складу, температури осадження і опромінення на структурно-напружений стан іонно-плазмових покриттів квазібінарної системи TiC-WC / О. А. Шовкопляс // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 86.

27. Шовкопляс О. А. Исследование анизотропии нанокристаллитов в ионно-плазменных покрытиях системы Ti-W-B / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболев // Тезисы IV Междунар. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 19–22 ноября 2013 г.). – К., 2013. – С. 440.

28. Шовкопляс О. А. Застосування спеціалізованих програм та дистанційних технологій для обробки даних структурного аналізу / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю // Тези доповідей ІХ Міжнародної науково-методичної конференції «Електронні засоби та дистанційні технології для навчання протягом життя» (Суми, 14–15 листопада 2013 р.). – Суми, 2013. – С. 86–87.
29. Shovkoplyas O. A. The structure formation model during the growth of Ti-W-B system ion-plasma condensates / O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol' // Abstract Book of the International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2013) (Bukovel, 29 August–1 September 2013). – Lviv, 2013. – P. 162.
30. Шовкопляс О. А. Особливості формування структури іонно-плазмових покриттів твердих розчинів квазібінарних карбідних і боридних систем / О. А. Шовкопляс // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2013) (Суми, 22–27 квітня 2013 р.). – Суми, 2013. – С. 68.
31. Шовкопляс О. А. Использование программного пакета IPT (MATLAB) в учебном процессе при анализе дробноразмерных структурных образований / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю, И. Н. Колупаев // Тези доповідей VIII Міжнародної науково-методичної конференції «Електронні засоби та дистанційні технології для навчання протягом життя», (Суми, 15–16 листопада 2012 р.). – Суми, 2012. – С. 102–103.
32. Jansson U. Sputter deposition of transition-metal carbide films – a critical review from a chemical perspective / U. Jansson, E. Lewin // Thin Solid Films. – 2013. – V. 536. – P. 1–24.
33. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Часть 1 / Х. Дж. Гольдшмидт. – М. : Мир, 1971. – 424 с.
34. Самсонов Г. В. Физическое материаловедение карбидов / Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор. – К. : Наукова думка, 1974. – 454 с.

35. Самсонов Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М. : Атомиздат, 1975. – 376 с.
36. A theoretical study on the chemical bonding of 3d-transition-metal carbides / Y. Zhang, J. Li, L. Zhou, S. Xiang // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 121, № 8 – P. 411–416.
37. Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. – М. : Техносфера, 2011. – 792 с.
38. Mayrhofer P. H. High-temperature properties of nanocomposite  $TiB_xN_y$  and  $TiB_xC_y$  coatings / P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – V. 133–134. – P. 131–137.
39. Low stress superhard Ti-B films prepared magnetron sputtering / F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, F. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 744–753.
40. Mayrhofer P. H. Self-organized nanostructures in hard ceramic coatings / P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, H. Clemens // *Adv. Eng. Mater.* – 2005. – V. 7, Is. 12. – P. 1071–1082.
41. Thermally induced self-hardening of nanocrystalline Ti-B-N thin films / P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, J. G. Wen, I. Petrov, J. E. Greene // *J. App. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 44301–44308.
42. Mayrhofer P. H. Thermal stability of superhard Ti-B-N coatings / P. H. Mayrhofer, M. Stoiber // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201, Is. 13. – P. 6148–6153.
43. Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard  $TiB_2$  coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering / T. F. Zhang, B. Gan, S. Park, Q. M. Wang, K. H. Kim // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – V. 253, P. 115–122.
44. Wear-resistant Ti–B–N nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation / J. Neidhardt, Z. Czigány, B. Sartory, R. Tessadri, Ch. Mitterer // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2010. – V. 28, № 1. – P. 23–31.

45. Microstructure and mechanical properties of as-deposited and annealed TiB<sub>2</sub>/BN superlattice coatings / L. Dong, D. J. Li, S. Zhang, J. Y. Yan, M. Y. Liu, C. K. Gao, N. Wang, G. Q. Liu, H. Q. Gu, R. X. Wan // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520, Is. 16. – P. 5328–5332.
46. Microstructure, mechanical and tribological properties of PACVD Ti(B, N) and TiB<sub>2</sub> coatings / R. Kullmer, C. Lugmair, A. Figueras, J. Bassas, M. Stoiber, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 1229–1233.
47. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering / F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, Ch. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 744–753.
48. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N) и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д. В. Штанский, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Н. Шевейко, И. А. Башкова, О. В. Малочкин, Е. А. Левашов, Н. Б. Дьяконова, И. В. Лясоцкий // *ФТТ*. – 2005. – Т. 47, Вып. 2. – С. 242–251.
49. Solid state reactions in transition metal diboride-based materials / C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, W. Mader // *Z. Metallkd.* – 2001. – V. 92, № 11. – P. 1197–1202.
50. Wear resistance of the multicomponent coatings of the (Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta)N system at elevated temperature / U. S. Nemchenko, V. M. Beresnev, S. A. Klimenko, I. A. Podchernyaeva, P. V. Turbin, A. A. Andreev // *Journal of Superhard Materials*. – 2015. – V. 37, Is. 5. – P. 322–326.
51. Characterization of W-Ta-N hard films synthesized by direct current magnetron sputtering / J. F. Yang, Z. G. Yuan, X. P. Wang, Q. F. Fang // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 231. – P. 19–23.
52. Hasegawa H. Microhardness and structural analysis of (Ti,Al)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Zr)N and (Ti,V)N films / H. Hasegawa, A. Kimura, T. Suzuki // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2000. – V. A 18, Is. 3. – P. 1038–1040.

53. Tang Z. Z. Effect of nitrogen concentration to the structural, chemical and electrical properties of tantalum zirconium nitride films / Z. Z. Tang // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38, Is. 4. – P. 2997–3000.
54. Comparison in mechanical and tribological properties of Cr–W–N and Cr–Mo–N multilayer films deposited by DC reactive magnetron sputtering / B. Gu, J. P. Tu, X. H. Zheng, Y. Z. Yang, S. M. Peng // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 202, Is. 10. – P. 2189–2193.
55. Thermal and thermo-mechanical properties of Ti–Al–N and Cr–Al–N coatings / B. Yang, L. Chen, K. K. Chang, W. Pan, Y. B. Peng, Y. Du, Y. Liu // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. – V. 35 – P. 235–240.
56. Zr-Al-N Nanocomposite Coatings Deposited by Pulse Magnetron Sputtering / H. Klostermann, F. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzki // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2007. – V. 15, № 1. – P. 33–37.
57. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN<sub>x</sub> nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering / H. Soderberg, M. Oden, J. M. Molina-Aldareguia, L. Hultman // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97, Is. 11. – P. 114327.
58. Kim S. H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti–Si–N films by DC reactive magnetron sputtering / S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim // *Thin Solid Films* – 2002. – V. 420–421. – P. 360–365.
59. Chawla V. A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti–Si–N thin films / V. Chawla, R. Jayaganthan, Ramesh Chandra // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 204, Iss. 9–10. – P. 1582–1589.
60. Structure and properties of magnetron sputtered Zr–Si–N films with a high ( $\geq 25$  at.%) Si content / J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai // *Thin Solid Films* – 2005. – V. 478, Iss. 1–2. – P. 238–247.
61. Marques A. P. Structural and mechanical properties of amorphous W–Si–N sputtered films after thermal annealing / A. P. Marques, A. Cavaleiro // *Thin Solid Films* – 2003. – V. 441, Iss. 1–2. – P. 150–160.

62. Characterization of SiCN thin films: experimental and theoretical investigations / V. I. Ivashchenko, A. O. Kozak, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, O. K. Sinelnichenko, O.S. Lytvyn, T. V. Tomila, V. J. Malakhov // *Thin Solid Films* – 2014. – V. 569. – P. 57–63.
63. Structural and mechanical properties of Al-Mg-B films: experimental study and first-principles calculations / V. I. Ivashchenko, P. L. Scrynskyy, S. N. Dub, O. O. Butenko, A. O. Kozak, O. K. Sinelnichenko // *Thin Solid Films* – 2016. – V. 599. – P. 72–77.
64. Krzanowski J. E. Microstructure and mechanical properties of Mo–Si–C and Zr–Si–C thin films: Compositional routes for film densification and hardness enhancement / J. E. Krzanowski, J. Wormwood // *Surf. Coat. Tech.* – 2006. — V. 201, Is. 6. – P. 2942–2952.
65. Cavaleiro A. Influence of Ti addition on the properties of W–Ti–C/N sputtered films / A. Cavaleiro, B. Trindade, M. T. Vieira // *Surf. Coat. Tech.* – 2003. – V. 174–175. – P. 68–75 .
66. The synthesis of W–Ti–C films with a control of element composition by hybrid system / W. S. Jung, H. Y. Lee, K. H. Nam, J. G. J.G. Han // *Surf. Coat. Tech.* – 2005. – V. 200, Iss. 1–4. – P. 721–725.
67. Krzanowski J. E. The effects of substrate bias on phase stability and properties of sputter-deposited tungsten carbide / James E. Krzanowski, Jose L. Endrino // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58, Iss. 27–28. – P. 3437–3440.
68. Krzanowski J. E. Phase formation and phase separation in multiphase thin film hard coatings / J. E. Krzanowski // *Surf. Coat. Tech.* – 2004. – V. 188–189. – P. 376–383.
69. Relationship between condition of deposition and properties of W-Ti-N thin films prepared by reactive magnetron sputtering / A. V. Kuchuk, V. P. Kladko, O. S. Lytvyn, A. Piotrowska, R. A. Minikayev, R. Ratajczak // *Adv. Eng. Mater.* – 2006. – V. 8, Is. 3. – P. 209–212.



70. Thermal conductivity of (Zr,W)N/ScN metal/semiconductor multilayers and superlattices / V. Rawat, Y. K. Koh, D. G. Cahill, T. D. Sands // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105, Is. 2. – P. 024909.
71. The effects of coating parameters on the quality of TiB<sub>2</sub>–TiC composite phase coating on the surface of Cu–Cr–Zr alloy electrode / P. Luo, Sh. Dong, Zh. Xie, A. Yangli, W. Yang // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – V. 253 – P. 132–138.
72. Effects of TiN and WC coating on the fatigue characteristics of dental implant / Y.-H. Jeong, Ch.-H. Lee, Ch.-H. Chung, M.-K. Son, H.-Ch. Choe // *Surf. Coat. Tech.* – 2014. – V. 243. – P. 71–81.
73. Procopio A. T. Synthesis of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> and phase equilibria in the Ti-Al-N system / A. T. Procopio, T. El-Raghy, M. W. Barsoum // *Metall. Mater. Trans.: A.* – 2000. – V. 31, Is. 2. – P. 373–378.
74. Самсонов Г. В. Карбиды вольфрама / Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф. И. Чаплыгин. – К. : Наукова думка, 1974. – 176 с.
75. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC-WC composite materials / M. J. Mas-Guindal, L. Contreras, X. Turrillas, G. B. M. Vaughan, A. Kvick, M. A. Rodriguez // *J. Alloys Compd.* – 2006. – V. 419, Iss. 1–2. – P. 227–233.
76. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т.3, Кн. 2 / под. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2000. – 448 с.
77. Phase diagrams of binary titanium alloys / edited by J. L. Murray. – Metals Park, Ohio : ASM International, 1987. – 345 p.
78. Telle R. The quasiternary TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-CrB<sub>2</sub> system and its possibilities in evolution of ceramic hard materials / R. Telle, E. Fendler, G. Pettsov // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 1993. – V. 32, Is. 3. – P. 240–248.
79. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т.1 / под. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
80. Euchner H. Designing thin film materials – Ternary borides from first principles / H. Euchner, P. H. Mayrhofer // *Thin Solid Films* – 2015. – V. 583. – P. 46–49.

81. Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – V. 6, Is. 1. – P. 15–50.
82. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev.* – 1996. – V. B 54, Is. 16. – P. 11169–11186.
83. Kresse G. Ab-initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev.* – 1993. – V. B 47, Is. 1. – P. 558–561.
84. Preparation and characterization of superhard  $AlB_2$ -type  $WB_2$  nanocomposite coatings / Ch. Jiang, Zh. Pei, Y. Liu, J. Xiao, J. Gong, Ch. Sun Hafner // *Physica status solidi.* – 1993. – V. A 210, Is. 6. – P. 1221–1227.
85. Woods H. P. Tungsten Diboride: Preparation and Structure / H. P. Woods, F. E. Wawner, G. Fox Barbara Hafner // *Science.* – 1966. – V. 151, Is. 3706. – P. 75.
86. Структура и прочность композиционной керамики  $TiB_2-CrB_2$  и  $TiB_2-W_2B_5$ , полученной методом горячего прессования / Л. И. Гладких, О. Н. Григорьев, О. В. Соболев, А. Т. Пугачев, Е. А. Соболев, С. В. Мартынюк // *ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2002. – Т. 82, № 6. – С. 139–142.
87. Комплексная имитация факторов космического пространства / В. В. Абраимов, А. А. Негода, А. П. Завалишин, Л. К. Колыбаев // *Космічна наука і технологія.* – 1995. – Т. 1, № 2–6. – С. 76–80.
88. Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. – М. : Наука, 1972. – 320 с.
89. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко; за заг. ред. проф. І. Ю. Проценка : Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.

90. Oliver W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 2004. – V. 19, Is. 1. – P. 3–20.
91. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. – М. : Наука, 1986. – 288 с.
92. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 479 с.
93. Васильев В. Н. Компьютерная обработка сигналов в приложении к интерферометрическим системам / В. Н. Васильев, И. П. Гуров. – СПб. : БХВ, 1998. – 240 с.
94. Дьяконов В. П. Вейвлеты. От теории к практике / В. П. Дьяконов. – М. : СОЛОН-Р, 2002. – 448 с.
95. Реклейтис Г. Оптимизация в технике: В 2-х кн. Кн. 1. / Г. Реклейтис, А. Рейвиндран, К. Регсдел ; [пер. з англ.]. – М. : Мир, 1986. – 349 с.
96. Банди Б. Методы оптимизации: Вводный курс / Б. Банди. – М. : Радио и связь, 1988. – 64 с.
97. Бейко И. В. Методы и алгоритмы решения задач оптимизации / И. В. Бейко, Б. Н. Бублик, П. Н. Зинько. – К. : Вища школа, 1983. – 512 с.
98. Рудчик А. Т. Обробка експериментальної інформації на ЕЦОМ / Адам Тихонович Рудчик. – К. : Наукова думка, 1976. – 322 с.
99. Тихонов А. Н. Вводные лекции по прикладной математике / А. Н. Тихонов, Д. П. Костомаров. – М. : Наука, 1984. – 190 с.
100. Злоказов В. Б. Математические методы анализа экспериментальных спектров и спектроподобных распределений / В. Б. Злоказов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* – 1985. – Т. 16, Вып. 5. – С. 1126–1163.
101. Решетняк М. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы  $W_2B_5-TiB_2$  при использовании

- программы обработки рентгенодифракционных данных “New\_Profile” / М. В. Решетняк, О. В. Соболев // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 3–4. – С. 180–188.
102. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surf. Coat. Tech. – 2012. – V. 207. – P. 50–65.
103. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnjak et al. // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings – 2010. – V. 31, Is. 7. – P. 127–138.
104. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev // Phys. Usp. – 2009. – V. 52, Is. 1. – P. 29–54.
105. Sobol’ O. V. Effect of the Preparation Conditions on the Phase Composition, Structure, and Mechanical Characteristics of Vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N Coatings / O. V. Sobol’, A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev // Phys. Met. Metallogr. – 2011. – V. 112, Is. 2. – P. 188–195.
106. Tjong S. C. Nanocrystalline materials and coatings / S. C. Tjong, H. Chen // Mater. Sci. Eng.: R. – 2004. – V. 45, Iss. 1–2. – P. 1–88.
107. Kuo L-Y. On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals – effects of electric field, substrate temperature and second phase / L-Y. Kuo, P. Shen // Mater. Sci. Eng. – 2000. – V. A 276, Iss. 1–2. – P. 99–107.
108. The use of triode sputtering scheme for preparation of refractory metal carbide coatings / O. V. Sobol’, E. A. Sobol’, A. A. Podtelezchnikov, S. T. Roshchenko // Functional materials. – 2000. – V. 7, № 2. – P. 305–310.
109. Preparation of single phase tungsten carbide by annealing of sputtered tungsten-carbon layers / H. Romanus et al. // Thin Solid Films. – 2000. – V. 359, Is. 2. – P. 146–149.
110. On the mechanism of  $\beta$ -WC $\rightarrow$  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C transformation under annealing in magnetron-sputtering tungsten carbide films / O. V. Sobol, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, A. N. Gladkikh // Funct. Mater. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 486–489.

111. Горбачева Т. Б. Рентгенография твердых сплавов / Т. Б. Горбачева. – М. : Металлургия, 1985. – 102 с.
112. Самсонов Г. В. Конфигурационная модель вещества / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – К. : Наукова думка, 1971. – 230 с.
113. Берлин Е. В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии / Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. – М. : Техносфера, 2010. – 544 с.
114. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах / А. Ф. Буренков, Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, М. М. Темкин. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
115. Khor K. A. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding / K. A. Khor, L. G. Yu, G. Sundararajan // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 478, Iss. 1–2. – P. 232–237.
116. Lin Sh-T. Growth of tantalum boride films by RF magnetron sputtering: effect of bias / Sh-T. Lin, Ch. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, Is. 10. – P. G607–G611.
117. Panich N. Effect of substrate rotation on structure, hardness and adhesion of magnetron sputtered  $TiB_2$  coating on high speed steel / N. Panich, Y. Sun // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 500, Iss. 1–2. – P. 190–196.
118. Lin S-T. Characteristics of sputtered  $TaB_x$  thin films as diffusion barriers between copper and silicon / S-T. Lin, Y.-L. Kuo, Ch. Lee // *Applied Surf. Science*. – 2003. – V. 220, Iss. 1–4. – P. 349–358.
119. Structural and electric properties of  $TiB_2$  thin films by RF sputtering / A. Shutou, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, K. Morii // *Mater. Lett.* – 2000. – V. 45, Iss. 3–4. – P. 143–148.
120. Mechanical properties of superhard  $TiB_2$  coatings prepared by DC magnetron sputtering / M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, S. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš // *Vacuum*. – 2007. – V. 82. – P. 278–281.
121. Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides  $W_2B_5-TiB_2$  / O. V. Sobol',

O. N. Grigorjev, Yu. A. Kunitsky, S. N. Dub, A. A. Podtelezhnikov, A. N. Stetsenko // *Sci. Sintering*. – 2006. – V. 38, № 1. – P. 63–72.

122. Low stress  $TiB_2$  coatings with improved tribological properties / M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 401, Is. 1–2. – P. 179–186.

123. Correlation between plasma particle fluxes, microstructure and properties of titanium diboride thin films / J. Ye, S. Ulrich, K. Sell, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck // *Surf. Coat. Tech.* – 2003. – V. 174–175. – P. 959–963.

124. Телле Р. Квазитройная система  $TiB_2-W_2B_5-CrB_2$  и ее возможности в эволюции керамических твердых материалов / Р. Телле, Е. Фендлер, Г. Петцов // *Порошк. металлургия*. – 1993. – № 3. – С. 58–69.

125. Соболев О. В. Об управлении структурой и напряженным состоянием тонких пленок и покрытий в процессе их получения ионно-плазменными методами / О. В. Соболев // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53, Вып. 7. – С. 1389–1398.

126. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий / А. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев. – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2011. – 342 с.

127. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы  $Ti-V-Zr-Nb-Nf$  и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом / О. В. Соболев, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, В. А. Столбовой, И. В. Сердюк, В. Е. Фильчиков // *ПЖТФ*. – 2012. – Т. 38, Вып. 13. – С. 41–48.

128. Статистична термодинаміка та фізична кінетика структурних змін (квази)бінарних твердих розчинів на основі щільних простих ґратниць (за даними про еволюцію картини розсіяння різного типу хвиль) / В. А. Татаренко, О. В. Соболев, Д. С. Леонов, Ю. А. Куницький, С. М. Бокоч // *Успехи физ. мет.* – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 1–155.

129. Sobol' O. V. Influence of deposition conditions and annealing temperature on phase composition and structure of W-B system ion-plasma condensates / O. V. Sobol' // *Funct. Mater.* – 2006. – V. 13, № 3. – P. 387–392.

130. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСИС, 1994. – 328 с.
131. Stress and microstructure evolution in thick sputtered films / A. J. Detor, A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wang, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, A. Hamza // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57, Is. 7. – P. 2055–2065.
132. Stress, strain, and microstructure in thin tungsten films deposited by dc magnetron sputtering / T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, A. G. Dirks, M. A. J. Somers, K. J. A. van den Aker // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 74, Is. 2. – P. 988-995.
133. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system / P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjölen, T. Larsson, Ch. Mitterer, L. Hultman // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83, Is. 10. – P. 2049–2051.
134. Андриевский А. Р. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе : справ. / А. Р. Андриевский, И. И. Спивак. – Челябинск : Metallurgy, 1989. – 368 с.
135. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф. Ф. Комаров – М. : Metallurgy, 1990. – 216 с.
136. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 476, Is. 1. – P. 1–29.
137. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings / J. Valli // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1986. – V. A4, Is. 6. – P. 3007–3014.
138. Lawn B. R. Fracture and deformation in brittle solids: a perspective on the issue of scale metals / B. R. Lawn // *J. Mater. Res.* – 2004. – V. 19, Is. 1. – P. 22–29.
139. Tribology and micromechanics of chromium nitride based multilayer coatings on soft and hard substrates / J. M. Lackner, W. Waldhauser, L. Major, M. Kot // *Coatings*. – 2014. – V. 4, Is. 1. – P. 121–128.