

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Шовкопляс Оксана Анатоліївна

УДК 539.234-022.532:539.261:538.951(043.3)

**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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті та Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор

Соболь Олег Валентинович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри матеріалознавства.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Іващенко Володимир Іванович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України,
завідувач відділу фізичного матеріалознавства тугоплавких
сполук;

кандидат фізико-математичних наук,
Турбін Петро Васильович,
Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,
заступник директора з наукової роботи.

Захист відбудеться «17» червня 2016 р. о 13-й годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БІЦ, ауд. 307.

E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44630>.

Автореферат розіслано «13» травня 2016 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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. 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. Визначальну роль у підвищенні твердості, міцності й тріщиностійкості при цьому відіграють об'ємний вміст та структура меж між зернами однотипних або різних фаз.

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.

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 мікродеформації. Формування нижчих фаз стимулюється збільшенням відносного вмісту атомів W із низькою

теплотою утворення монокарбідів і диборидів.

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 $T_{ann} = 1\ 300\ K$, а також при високодозному опроміненні ($6,5 \cdot 10^{17}\ cm^{-2}$) 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 ($\alpha-W_2C$ – 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 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 [3, 6], тези доповідей [11, 16, 17, 19], окремі розділи статей [1, 2, 4, 5, 7–10] та пункти тез доповідей [12–15, 18]. 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 [1–6], зокрема 3 – у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus; 1 статті у зарубіжному виданні, яке індексується БД Scopus [7]; 3 статтях у матеріалах конференцій [8–10]; 12 тезах доповідей на наукових конференціях (9 тез наведено у списку опублікованих праць в авторефераті [11–19]).

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та основні завдання дослідження, визначені новизна й практичне значення одержаних результатів, зазначений зв'язок дисертації з науково-дослідними

роботами, визначені методи досліджень, особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію одержаних результатів та структура роботи.

Перший розділ «Мікроструктурне конструювання покриттів квазібінарних систем на основі фаз проникнення (літературний огляд)» є аналітичним оглядом основного масиву опублікованих літературних джерел за тематикою дослідження і складається із чотирьох підрозділів.

У *першому* підрозділі проведений аналіз критеріїв первинної оцінки функціональних властивостей для карбідних і боридних систем різного типу. Як критерії розглянуті теплота утворення ΔH_{298}^0 , вплив параметрів осадження на структурно-фазовий стан, умови проходження твердофазних реакцій.

У *другому* підрозділі розглянуті умови формування структурних станів матеріалів квазібінарного складу на основі сполук фаз проникнення (C, N, B) з перехідними металами.

У *третьому* підрозділі на основі літературних даних побудовані потрібні діаграми систем Ti-W-C і Ti-W-B, проведений аналіз фазового складу квазібінарних перерізів цих діаграм та визначені можливі фазові стани для різних концентраційних проміжків.

У *четвертому* підрозділі наведена характеристика сучасного стану досягнень моделювання стійкості твердих розчинів диборидів і перебудови їх кристалічних ґраток.

У *другому* розділі «Методика проведення експериментальних досліджень» описані іонно-плазмові методи одержання покриттів; високотемпературного вакуумного відпалу; іонного опромінення високоенергетичними пучками протонів; елементного, структурно-фазового аналізу та аналізу їх напружено-деформованого стану; дослідження механічних властивостей зразків.

Покриття були одержані конденсацією при магнетронному розпиленні спечених мішеней різного складу систем Ti-W-C і Ti-W-B за різних температур підкладки. Тиск аргону у вакуумній камері в процесі розпилювання мішені становив 0,1–0,5 Па, на катод-мішень магнетрона подавалася негативна напруга від –320 до –440 В, що забезпечувало густину потоку осаджуваних металічних атомів $j_{Me} \approx (2-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Вакуумний відпал покриттів проводили на комплексі, що складається з установки Pely hermann moritz JF1013 й вакуумного поста PFEIFFER HiCube 80 Eсо, за тиску залишкової атмосфери 10^{-4} Па упродовж 1 або 2 годин за температур 1 070, 1 270, 1 370 К.

Для імплантації протонів у досліджувані покриття використовували установку «КІФК» із прискорювальною напругою 200 кВ.

Вивчення процесів формування елементного складу одержаних покриттів проводили з використанням взаємодоповнювальних методів рентгенофлуоресцентної спектроскопії (спектрометр СПРУТ-2), зворотного резерфордівського розсіювання (прискорювач AN-2500) та растрової електронної мікроскопії з дисперсійною рентгенівською спектроскопією за довжиною хвилі (JEOL-JSM-7001F із приставкою для елементного аналізу). Для вивчення процесів фазоутворення та дослідження кристалічної структури і субструктури покриттів використовували методи рентгенівської дифрактометрії (дифрактометри

D8 Advance та ДРОН-3М) і просвічувальної електронної мікроскопії (електронні мікроскопи JEOL-JSM-7001F та ПЕМ-125К). Напружено-деформований стан досліджувався методом рентгенівської тензометрії на вищезазначених дифрактометрах.

У роботі досліджені такі фізико-механічні властивості одержаних покриттів: твердість, модуль пружності (твердоміри Nanoindenter G200 та 402MVD), адгезійна міцність і коефіцієнт тертя (скретч-тестер Revetest).

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 під час дослідження структури і субструктурних характеристик нанокристалічних конденсованих матеріалів був використаний програмний продукт «New-profile» (НТУ «ХП»). Декомпозиція рентгенодифракційних спектрів на окремі рефлекси була проведена модельними дзвоноподібними функціями типу Гаусса, Лоренца (Коші), Пірсона.

Третій розділ «Структурна інженерія покриттів системи Ti-W-C» складається із чотирьох підрозділів.

У *першому* підрозділі наведені результати енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (рис. 1), які свідчать про підвищення відносного вмісту вуглецевої складової зі збільшенням концентрації титану в покритті (табл. 1), що може бути пов'язано з більшою теплою утворення TiC порівняно з WC, а тому з більшою стійкістю TiC-комплексів до селективного видалення вуглецевих атомів із поверхні росту.

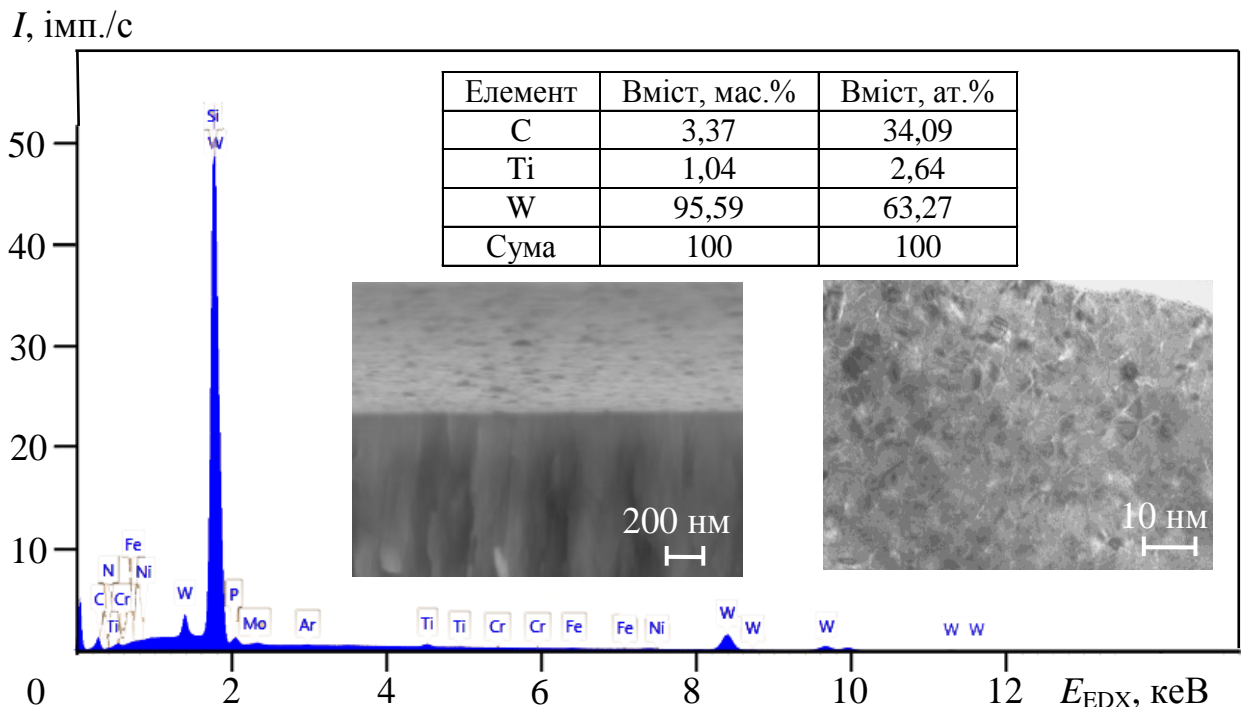


Рис. 1. Енергодисперсійний спектр, розрахункові значення елементного складу, зробленого на його основі, електронно-мікроскопічні знімки (растровий та просвічувальний) покриття, одержаного розпиленням мішені складу 5 мол.% TiC – 95 мол.% WC ($T_S = 970 \text{ K}$)

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

Таблиця 1

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

Номер серії	Склад, ат.%		
	Ti	W	C
1	2,6	63,3	34,1
2	6,1	56,1	37,8
3	30,9	27,8	41,3
4	48,1	10,3	41,6
5	51,2	–	48,8

Дослідження фазового складу покриттів засвідчило, що в покриттях, одержаних за відносно невисокої $T_S \leq 970$ К, фазовий склад визначається однофазним (Ti,W)C твердим розчином із віссю переважної орієнтації росту кристалітів [111] (рис. 2 а).

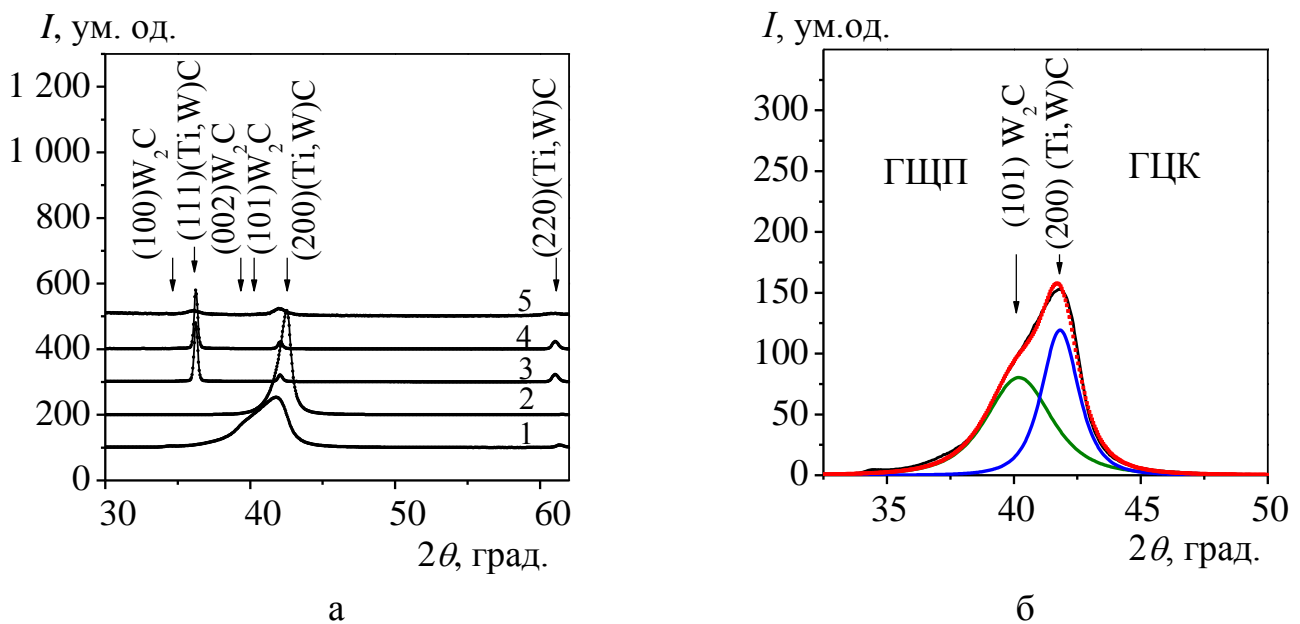


Рис. 2. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів різного складу (позначення кривих на рисунку відповідають номерам серій у табл. 1) (а) та декомпозиція спектра покриття серії 1 в табл. 1 (б) із зазначенням типів кристалічних ґраток наявних фаз

Ступінь досконалості текстури є найбільшою для середнього інтервалу (40–80 мол.%) вмісту TiC-складової у розпилювальній мішені. За температури підкладки під час осадження 970 К і малого вмісту Ti (серії 1 та 2 у табл. 1) відбувається формування двофазного стану, де друга фаза W_2C містить менше вуглецю і має гексагональну кристалічну ґратку (рис. 2 б), що була виявлена під час проведення комп'ютерної обробки складного профілю з використанням модельних функцій

лоренцевого типу $I(x) = I_0 / \left(1 + \frac{(2^{1/2} - 1)(x - x_0)^2}{(\omega_{H0}/2)^2} \right)^2$ з положенням максимуму на шкалі кутів сканування x_0 , інтенсивністю в максимумі I_0 та шириною на половині висоти ω_{H0} . Поява другої фази зумовлює диспергування до розміру структурної складової, який не перевищує 40 нм, а також збільшення мікродеформації (рис. 3).

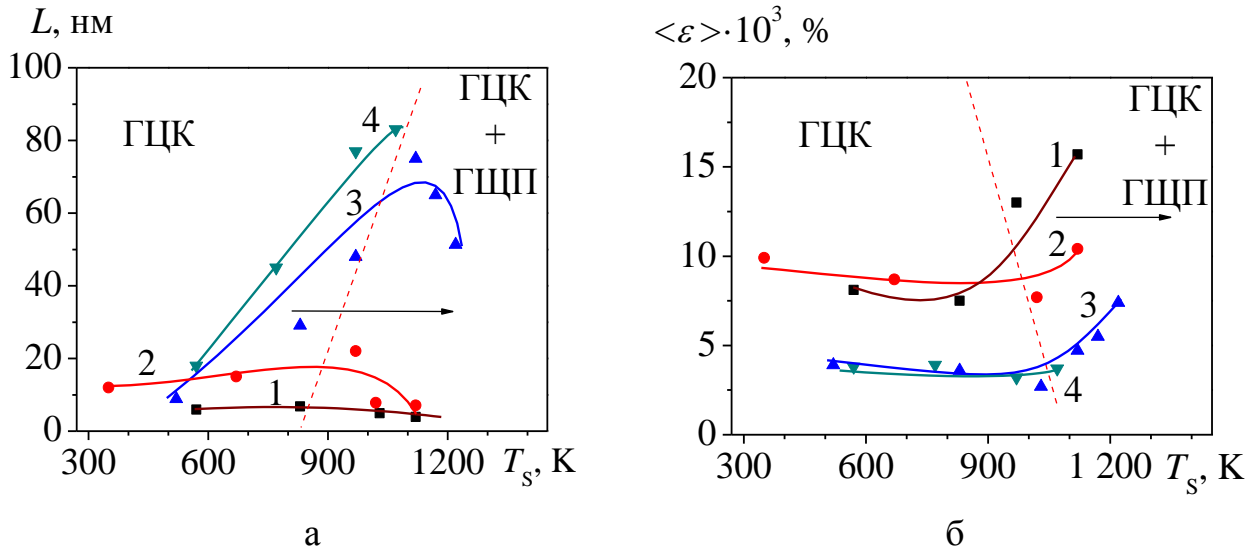


Рис. 3. Залежність розміру (а) та мікродеформації (б) кристалітів від температури підкладки під час осадження покриттів при різному складі розпилювальної мішені x мол.% TiC – $(100 - x)$ мол.% WC, x : 5 (1), 10 (2), 23 (3), 34 (4) із зазначенням типів кристалічних ґраток наявних фаз

У другому підрозділі на основі результатів дослідження впливу високотемпературних постконденсаційних відпалів встановлено, що зі збільшенням вмісту Ti-складової, яка має значно більшу теплоту утворення монокарбиду порівняно з W (теплота утворення TiC і WC становить $-183,8$ та $-37,7$ кДж/моль відповідно), кубічна модифікація монокарбиду не розпадається з утворенням нижчого карбиду. За вмісту 90 мол.% TiC у розпилювальній мішені кубічна модифікація залишається стабільною до температури відпалу $T_{\text{ann}} = 1270$ К.

У третьому підрозділі за допомогою « $\sin^2\psi$ »-методу рентгенівської тензометрії встановлено, що одержувані покриття зазнають дії макронапружень стиснення. Із підвищенням T_s відбувається зменшення (за абсолютною величиною) напружень стиснення і періоду ґратки в ненапруженому перерізі, що може визначатися інтенсифікацією релаксаційних процесів унаслідок підвищення рухливості атомів за високих T_s .

Четвертий підрозділ присвячений дослідженню впливу високодозного опромінення (доза $6,5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$) протонами з енергією 200 кеВ на фазово-структурний та напружено-деформований стани покриттів квазібінарної системи TiC-WC із різним співвідношенням складових. Як свідчать одержані дані, 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, що

найсильніше проявляється у покриттях, збагачених WC-складовою, досягаючи відносної зміни 58%.

Четвертий розділ «Структурна інженерія покриттів системи Ti-W-B» складається з п'яти підрозділів.

У *першому* підрозділі наведені результати дослідження впливу термічного фактора на морфологію росту й структуру покриттів системи Ti-W-B. Установлено, що використання для іонного розпилення мішеней із різними пропорціями TiB₂- і WB₂-складових дозволяє одержати покриття з широким спектром структурних станів: від аморфноподібного за малого вмісту TiB₂ до кристалічного з волокнистою морфологією за великого його вмісту.

Для досягнення малого кроку зміни вмісту Ti-складової у покритті була використана методика розпилення складеної мішені з базової частини спеченого WB₂ і насипного порошку TiB₂, вміст якого в процесі розпилення безперервно зменшувався. Установлено, що зі зменшенням співвідношення C_{Ti}/C_W у покриттях зменшується вміст атомів бору (табл. 2), що пов'язується з меншою теплою утворення в системі W-B порівняно із системою Ti-B.

Найбільш зручною для виділення фаз та оцінки їх об'ємного вмісту ділянкою дифракційного спектра, знятого у випромінюванні Cu-K_α, є кутовий діапазон 2θ = 25–60 град. (рис. 4). Зіставлення даних за складом, одержаних із результатів дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (табл. 2), і результатів рентгеноструктурного аналізу, доводить, що характерним для покриттів із малим умістом атомів Ti (серії 1–5 в табл. 2 та на рис. 4 а, C_{Ti}/C_W ≤ 0,057) є їх двофазність: спостерігається формування нижчого бориду β-(W,Ti)B із ромбічною ґраткою структурного типу CrB (просторова група Cmcm). Детальний аналіз зміни співвідношення фаз у покриттях різних серій був проведений методом моделювання складних дифракційних профілів параметризованими функціями лоренцевого типу

$$I(x) = I_0 / \left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{(\omega_{H0}/2)^2} \right)$$
 з індивідуальними параметрами x₀, I₀, ω_{H0}. Приклад обробки спектра та характерні типи ґраток показані на рис. 4 б.

Таблиця 2

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

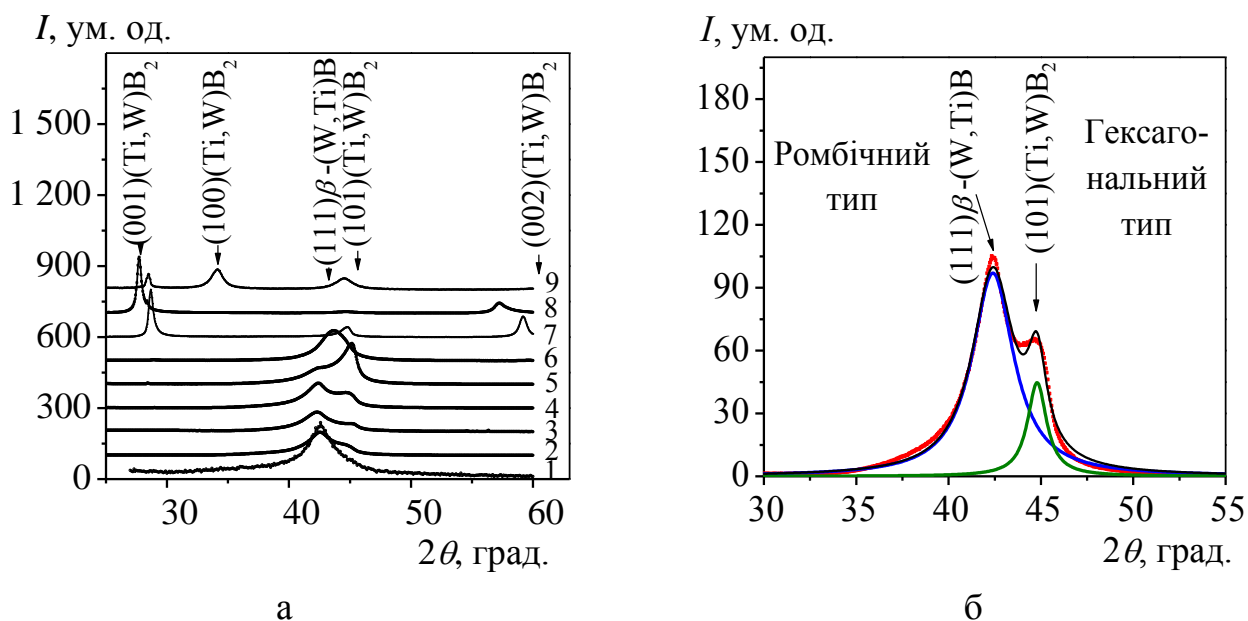


Рис. 4. Ділянки рентгенодифракційних спектрів покриттів різного складу (позначення кривих на рисунку відповідають номерам серій у табл. 2) (а) та декомпозиція спектра покриття серії 4 (б) із зазначенням типів кристалічних ґраток наявних фаз

Визначені три характерні проміжки на залежності вмісту нижчої за бором β -(W,Ti)B-фази від співвідношення C_{Ti}/C_W ($T_S = 770\text{--}970$ К): практично однофазний стан β -(W,Ti)B при C_{Ti}/C_W від 0 до 0,03; композиція з двох фаз β -(W,Ti)B і (Ti,W)B₂ при C_{Ti}/C_W від 0,03 до 1,0; практично однофазний стан твердого розчину (Ti,W)B₂ при C_{Ti}/C_W більше від 1.

У другому підрозділі розглядається вплив постконденсаційного відпалу на морфологію, фазовий склад, структуру і субструктурні характеристики покриттів системи Ti-W-B. Використовуючи програмні методи аналізу складних дифракційних профілів, встановлено, що високотемпературний вакуумний відпал приводить до зростання кристалітів переважно β -(W,Ti)B-фази, збідненої на бор. Аналіз знімків бічного перерізу покриттів засвідчив, що утворення великих кристалітів відбувається, як правило, поблизу підкладки, а їх розмір досягає 1 мкм.

У покритті з більшим умістом титану (серія 8 у табл. 2) відпал не приводить до зміни однофазного стану і зміни переважної орієнтації росту кристалітів з віссю [001], а супроводжується зміщенням дифракційних рефлексів в область більших кутів. Останнє свідчить про релаксацію вихідного напружено-деформованого стану стиснення, що проходить при відпалі.

У третьому підрозділі з використанням схеми зйомки з ортогональними дифракційними векторами визначено, що розвиток волокнистої морфології покриттів ґрунтується на анізотропності кристалітів із переважним їх ростом у напрямку падіння потоку плівкоутворювальних частинок. Підвищенню ступеня анізотропності сприяє збільшення температури підкладки під час осадження й товщини покриття (рис. 5), а збільшення відносного вмісту W приводить до зменшення анізотропності кристалітів аж до їх рівновісного нанорозмірного стану та аморфізації за низьких T_S .

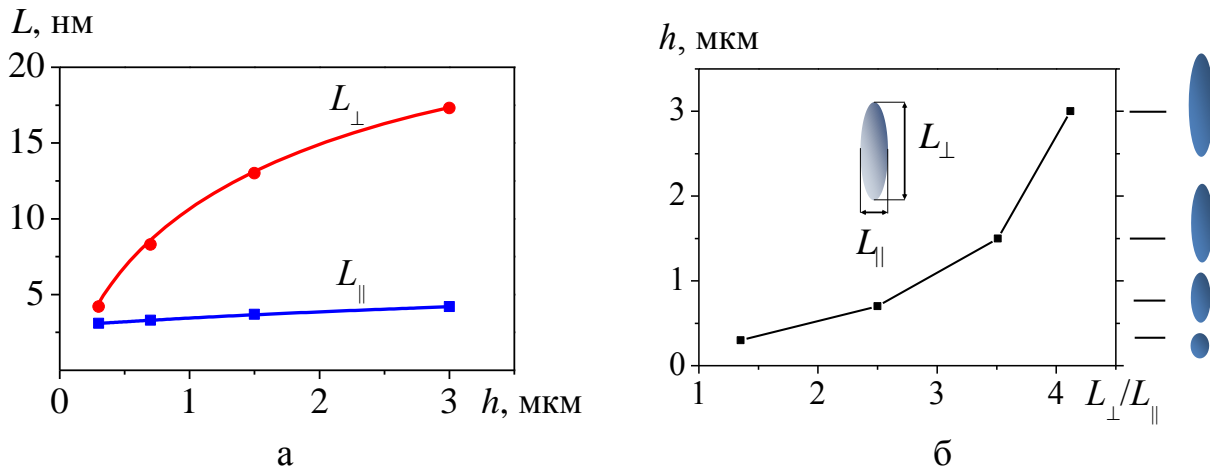


Рис. 5. Залежність середнього розміру кристалітів від товщини покриття в площині росту L_{\parallel} й перпендикулярно до площини росту L_{\perp} (а) та модель анізотропності кристалітної структури покриття (б) системи Ti-W-B (справа показане схематичне зображення виду кристалітів залежно від товщини покриття)

У четвертому підрозділі визначений напружено-деформований стан нанокристалічних покриттів $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ із гексагональною кристалічною ґраткою з використанням двох методів:

– за прогином системи покриття-підкладка, використовуючи співвідношення Стоуні:

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

де σ_d – напруження, що визначається за прогином; t – товщина підкладки; h – товщина покриття; R – радіус кривизни підкладки з покриттям;

– шляхом зйомки з ортогональними дифракційними векторами з визначенням міжплощинної відстані d у площині покриття і по нормалі до нього.

Установлено, що при збільшенні співвідношення $C_{\text{Ti}}/C_{\text{W}}$, визначеного при застосуванні методу рентгенофлуоресцентної спектроскопії, в покриттях відбувається зміна напруження від 0,3 ГПа (розтягнення) до $-8,9$ ГПа (стиснення). За характером зміни напружено-деформованого стану дані, одержані за прогином і шляхом рентгенодифрактометричної зйомки з ортогональними дифракційними векторами, корелюють між собою.

У п'ятому підрозділі вивчений вплив радіаційної дії на структуру, субструктурні характеристики й напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B, одержаних конденсацією при магнетронному розпиленні. Дослідження впливу радіаційної дії на покриття системи Ti-W-B при високодозному опроміненні протонами та електронами з енергією 200 кеВ довело стійкість фазового складу і структурного стану зразків до опромінення. Радіаційна дія є критичним фактором для напружено-деформованого стану покриттів: конденсаційні (структурні) напруження стиснення під дією опромінення зменшуються за абсолютною величиною від $\varepsilon = -1,0\%$ до $\varepsilon = -0,76\%$. Такий процес релаксації визначається вторинним упорядкуванням атомів в областях каскадів зміщення.

П'ятий розділ «Фізико-механічні характеристики покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B та їх зв'язок зі структурним станом» складається з трьох підрозділів, у яких подані результати досліджень твердості та модуля пружності покриттів методами нано- і мікроіндентування й адгезійної міцності покриття з його коефіцієнтом тертя методом скретч-тестування. В останньому разі за даними скрайбування були визначені значення критичних навантажень, що спричиняють руйнування покриття.

У *першому* підрозділі досліджені та проаналізовані фізико-механічні властивості конденсатів системи Ti-W-C, осаджених методом магнетронного розпилення. Показано, що, незважаючи на те, що найвищі напруження стиснення виникають у покриттях, одержаних за невисокої T_S (до 570 К), найбільша твердість спостерігається у зразках, осаджених за вищої $T_S = 970\text{--}1170$ К (рис. 6).

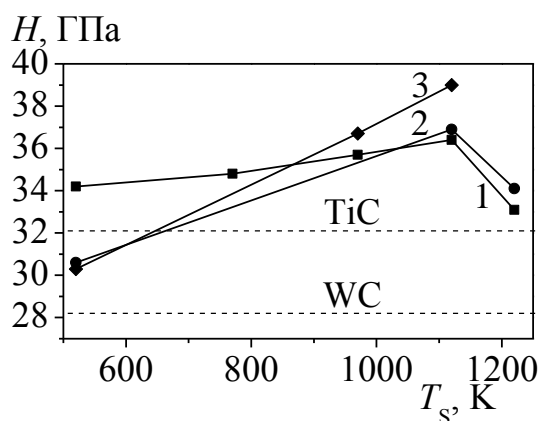


Рис. 6. Залежність нанотвердості покриттів, одержаних розпиленням мішеней різного складу x мол.% TiC – $(100 - x)$ мол.% WC, x : 20 (1), 10 (2), 5 (3), від температури підкладки під час осадження порівняно з нанотвердістю покриттів із чистих TiC- і WC-складових

Порівняння експериментальних даних (рис. 6) із результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) засвідчує, що покриттям із найбільшою твердістю властиве формування двофазного стану з різним типом кристалічних ґраток (гексагонального типу W_2C і кубічного – $(Ti,W)C$). За більшого вмісту TiC-складової, коли на дифракційних спектрах відсутня виражено виявлена двофазність, тобто покриття перебуває у передрозпадному стані атомного розшарування, спостерігається менший приріст твердості (залежність 1 на рис. 6). Дослідження та аналіз даних скретч-тестування покриттів, одержаних за різного складу й $T_S = 670\text{--}1220$ К, дозволили встановити, що з підвищенням T_S збільшується значення критичного навантаження (L_C).

У результаті випробувань були визначені 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. Аналіз доріжок зносу в областях навантажень усіх критичних точок виявляє достатньо однорідний їх характер. При цьому у разі підвищення T_S спостерігається перехід від пластичного стирання до викришування покриттів (рис. 7).

За одержаними при скретч-тестуванні залежностями на ділянках випробувань до утворення скупчень тріщин і руйнування покриттів визначений коефіцієнт тертя μ карбідних покриттів. Для низької та середньої температур підкладки під час осадження коефіцієнт тертя має достатньо високе значення і становить $\mu = 0,25\text{--}0,3$; за найбільшої $T_S = 1220$ К він набуває меншого значення $\mu = 0,2$.

Найбільші значення критичного навантаження L_{C5} серед покриттів різного складу, одержаних за $T_S = 1\ 170\ \text{K}$, мають конденсати з найменшим вмістом TiC-складової (5 мол.%), коли формується двофазний стан.

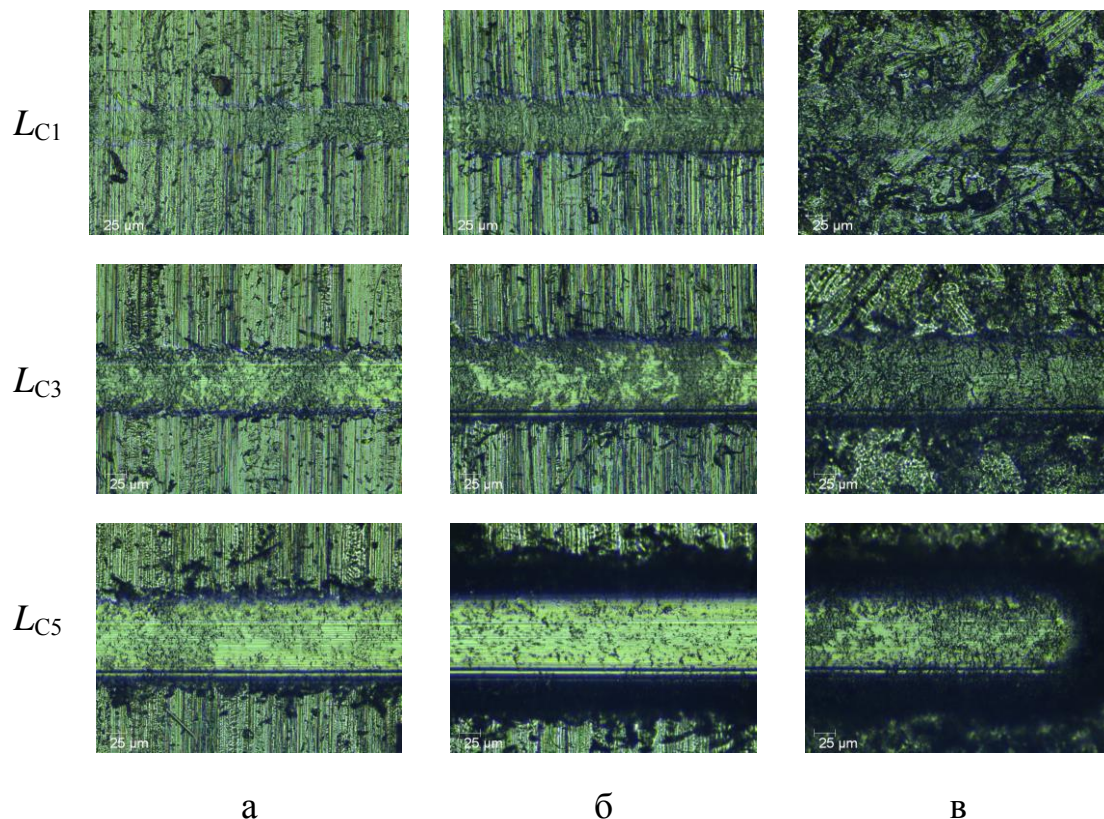


Рис. 7. Доріжки зносу в областях навантажень критичних точок L_{C1} , L_{C3} та L_{C5} для покриттів, одержаних розпиленням мішені складу 10 мол.% TiC – 90 мол.% WC за $T_S = 670\ \text{K}$ (а), $T_S = 1\ 120\ \text{K}$ (б) і $T_S = 1\ 220\ \text{K}$ (в)

У другому підрозділі досліджені та проаналізовані дані механічних випробувань покриттів системи Ti-W-B. Визначено, що найвища твердість 60 ГПа у поверхневому шарі товщиною 0,5–0,7 мкм властива покриттям системи Ti-W-B, одержаним за температур підкладки під час осадження 970–1 170 K і вмісту TiB_2 -складової в розпилювальній мішені 10–31 мол.%. Твердість покриттів системи W-Ti-C, одержаних за аналогічних умов, набуває свого максимального значення 37 ГПа за $T_S = 1\ 070\ \text{K}$.

Доведено, що боридні покриття мають більшу твердість порівняно з карбідними, оскільки містять більш тверді складові (TiB_2 і WB_2), а наявність складної ґратки гексагонального типу стимулює фазове розшарування.

Визначено, що найбільша адгезійна міцність властива високотвердим покриттям під час їх осадження на найбільш тверду леговану сталю підкладку з твердістю поверхневого шару 9,1 ГПа. У разі системи Ti-W-B максимальне значення адгезійної міцності мають покриття, одержані розпиленням мішені складу 10 мол.% TiB_2 – 90 мол.% WB_2 . Такі покриття мають відносно низький коефіцієнт тертя $\mu = 0,07$ – $0,1$ при незначному дефектоутворенні та викришуванні.

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 спектр акустичної емісії 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 ймовірно унаслідок більшої пластичності двофазних карбідних покриттів.

У *третьому* підрозділі описані механізми підвищення міцності покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B, осаджених на металеву підкладку. Визначений механізм руйнування під дією точкового навантаження на поверхню системи «тверде покриття – пластична підкладка» у трьох характерних випадках: 1) тонка плівка (до 100 нм); 2) покриття (1–10 мкм); 3) товсте покриття (більше 10 мкм). Описана схема руйнування матеріалу покриття (рис. 8).

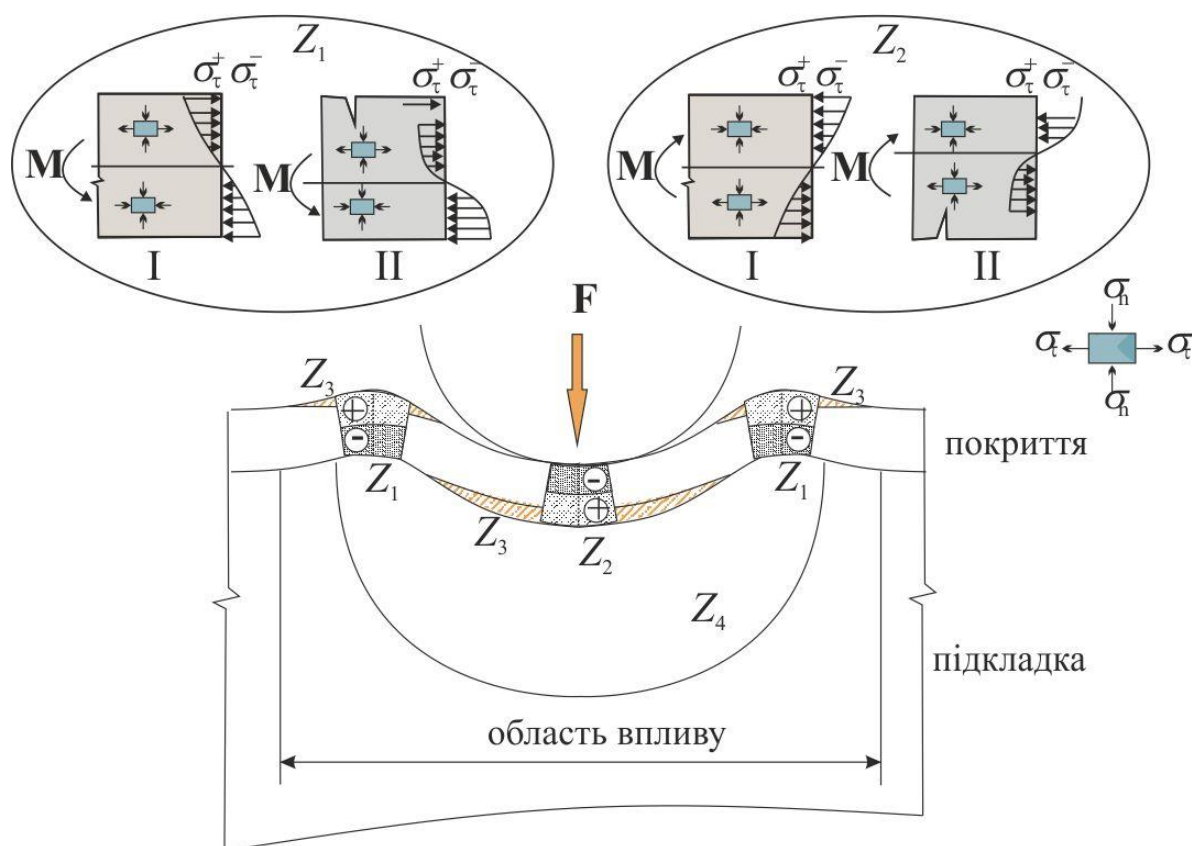


Рис. 8. Схема руйнування матеріалу покриття під дією прикладеного навантаження F у системі «тверде покриття – пластична підкладка» та епюри напружень у поперечних перерізах: Z_1 – область витіснення матеріалу підкладки; Z_2 – область первинної дії F на покриття; Z_3 – область, де напруження розтягнення σ_r^+ перевищує критичне значення напруження розкриття тріщин σ_{cr} ; Z_4 – область пластичної деформації підкладки; M – згинальний момент; σ_τ – тангенціальне напруження; σ_n – нормальне напруження; I – стадія до утворення тріщин; II – стадія розкриття тріщин

На підставі даних механічних випробувань порівняно з результатами рентгеноструктурного аналізу запропонована модель підвищення міцності в такій системі внаслідок підвищення механічних характеристик покриттів шляхом 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-ґраткою та з віссю [001] для боридів із гексагональною ґраткою.

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 мікродеформованого 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)B₂ 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: α -W₂C – для монокарбідів і β -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⁻²) 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 (α -W₂C) і ромбічного типу у випадку диборидів (β -WB).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Твердость и адгезионная прочность ионно-плазменных покрытий квазибинарных систем TiB₂-WB₂ и TiC-WC / О. В. Соболев, **О. А. Шовкопляс**, П. А. Сребнюк, М. Ю. Арсеев // ФИП. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 67–76.

2. 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. Shovkopyas** // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – V. 6, № 3. – P. 03071 (4).

3. **Shovkopyas 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. Shovkopyas, O. V. Sobol' // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – V. 6, № 2. – P. 02024 (5pp).

4. 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.

5. 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.

6. **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.

7. 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.

8. Effect of composition on structure and mechanical properties of ion-plasma coatings of quasi-binary system TiB₂-WB₂ / 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).

9. **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).

10. **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).

2. Наукові праці апробаційного характеру

11. **Shovkoplyas O. A.** The influence of element composition on the phase composition and mechanical properties of WB₂-TiB₂ 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 year). – Lviv, 2015. – P. 189.

12. **Шовкопляс О. А.** Фізико-механічні властивості іонно-плазмових покриттів квазібінарних систем TiB₂-WB₂ і TiC-WC / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболев, В. М. Береснев // *Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015)* (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 91.

13. **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.

14. **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 year). – Lviv, 2014. – P. 270.

15. **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 year). – Kyiv, 2014. – P. 104.

16. **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.

17. **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.

18. **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.

19. **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.

АНОТАЦІЯ

Шовкопляс О. А. Вплив умов формування та терморадіаційної обробки на структуру й властивості покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2016.

Дисертація присвячена питанням структурної інженерії покриттів систем Ti-W-C і Ti-W-B, осаджених іонно-плазмовими методами. У роботі проведені систематичні комплексні дослідження процесів утворення структури, фазового складу, субструктурних характеристик, напружено-деформованого стану покриттів та їх впливу на фізико-механічні властивості залежно від параметрів осадження, постконденсаційних відпалу та високодозного опромінення протонами.

Визначені умови формування аморфноподібного структурного стану і росту стовпчастої структури з анізотропними кристалітами; режими осадження, які

забезпечують однофазний стан або розшарування фаз проникнення на основі твердого розчину компонент в металічній підґратці з виділенням нижчої за елементом проникнення фази. Установлено, що виділення другої фази зумовлює диспергування й збільшення мікрODEформації внаслідок невідповідності кристалічних ґраток. Формування нижчих фаз стимулюється збільшенням відносного вмісту атомів W із низькою теплою утворення монокарбідів і диборидів.

На основі даних структурного аналізу при використанні рентгенівських схем із двома взаємно перпендикулярними дифракційними векторами обґрунтована модель росту покриття із переважним збільшенням розміру кристалітів уздовж осі росту в міру збільшення температури осадження і товщини покриття, що перебуває під дією напружень стиснення.

У практичному значенні результати дисертаційної роботи дозволили одержати захисні надтверді покриття квазібінарних диборидів та монокарбідів з високою адгезійною міцністю, стійкістю до термічного й радіаційного впливів та обґрунтувати підвищення функціональних властивостей матеріалу за рахунок атомного упорядкування та зміни фазово-структурного і субструктурного станів.

Ключові слова: магнетронне розпилення, покриття, структурна інженерія, фазовий склад, субструктура, напружено-деформований стан, термічний фактор, опромінення іонами, твердість, модуль пружності, адгезійна міцність.

АННОТАЦІЯ

Шовкопляс О. А. Влияние условий формирования и терморadiационной обработки на структуру и свойства покрытий систем Ti-W-C и Ti-W-B. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2016.

Диссертация посвящена вопросам структурной инженерии покрытий систем Ti-W-C и Ti-W-B, осажденных ионно-плазменными методами. Проведены систематические исследования влияния состава распыляемой мишени, температуры подложки при осаждении, типа подложки, температуры отжига и радиационного воздействия при облучении протонами с энергией 200 кэВ на морфологию роста, фазовый состав, структуру, субструктуру, напряженно-деформированное состояние, твердость, модуль упругости, коэффициент трения и адгезионную прочность конденсатов.

Определены условия формирования аморфноподобного структурного состояния и роста столбчатой структуры с анизомерными кристаллитами; режимы осаждения, обеспечивающие однофазное состояние или расслоение фаз внедрения на основе твердого раствора компонент в металлической подрешетке с выделением низшей по элементу внедрения фазы. Установлено, что выделение второй фазы приводит к диспергированию и росту микрODEформации вследствие несоответствия

кристаллических решеток. Формирование низших фаз стимулируется увеличением относительного содержания атомов W с низкой теплотой образования монокарбидов и диборидов.

Установлено, что наиболее неустойчивыми к высокотемпературному постконденсационному отжигу являются низшие по элементу внедрения фазы в двухфазных покрытиях, в то время как однофазные (Ti,W)C-покрытия в монокарбидах или (Ti,W)B₂-покрытия в диборидах являются устойчивыми по своим структурным и субструктурным характеристикам как к высокотемпературному отжигу, так и к высокодозному облучению ($6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) протонами с энергией 200 кэВ. При этом в триаде фазовый состав – структура (субструктура) – напряженно-деформированное состояние существенные изменения происходят только в последнем, уменьшая по абсолютной величине конденсационные напряжения сжатия.

В практическом значении результаты диссертационной работы позволили получить сверхтвердые покрытия с высокой адгезионной прочностью, стойкостью к термическому и радиационному воздействию.

Предложена модель самосогласованного повышения прочности в системе «металлическая подложка – покрытие квазибинарной системы на основе фаз внедрения на стадии упорядочения металлической составляющей» под действием точечной нагрузки.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, структурная инженерия, фазовый состав, субструктура, напряжено-деформированное состояние, термический фактор, облучение ионами, твердость, модуль упругости, адгезионная прочность.

ABSTRACT

Shovkoplyas O. A. The influence of forming and thermoradiation processing conditions on the structure and properties of Ti-W-B and Ti-W-C system coatings. – Manuscript.

Thesis for a degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, speciality 01.04.07 – Solid-State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2016.

The thesis is devoted to structural engineering of Ti-W-C and Ti-W-B system ion-plasma coatings. Systematic complex investigation of the processes of forming the structure, phase composition, substructural characteristics and stress-strain state has been conducted. Their impact on physical and mechanical properties depending on the deposition parameters, postcondensation annealing and radiation action while irradiating coatings with accelerated ions has been studied.

The conditions of amorphous-like structural state formation and growth of columnar structure with anisomeric crystallites, as well as deposition regimes that provide single-phase state or separation of a solid solution with the precipitation of the phase lower as to the interstitial element have been determined. It has been established that the precipitation of the second phase causes dispersion and growth of microstrain due to crystal lattice

mismatch. The formation of the lower phases is stimulated by increasing the relative content of W atoms with low heat of monocarbides and diborides formation.

The structural analysis data obtained with the help of X-ray schemes with two mutually orthogonal diffraction vectors, helped us to substantiate the growth model of ion-plasma coatings with a preferred crystallite size increase along the growth axis with an increase in the deposition temperature and the thickness of the coating subjected to compressive stress.

Practically, the research results allowed us to obtain superhard coatings with high adhesive strength, heat and radiation resistance, and to substantiate the improvement of the material functional properties owing to atomic ordering and changing phase-structural and substructural states in ion-plasma protective coatings of quasi-binary diborides and monocarbides.

Key words: magnetron sputtering, coatings, structural engineering, phase composition, substructure, stress-strain state, thermal factor, ion irradiation, hardness, elastic modulus, adhesive strength.

Підписано до друку 26.04.2016.

Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.