

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Турбін Петро Васильович

УДК 621.384.653.539.12.04

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ  
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Zr, Ti, Si ТА N, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ  
ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна і Науковому фізико-технологічному центрі МОН та НАН України, м. Харків.

Науковий керівник – доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Береснєв В'ячеслав Мартинович**,  
Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна,  
професор кафедри матеріалів реакторобудування

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Багмут Олександр Григорович**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
завідувач кафедри теоретичної  
та експериментальної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор,  
заслужений діяч науки і техніки України  
**Проценко Іван Юхимович**,  
Сумський державний університет,  
завідувач кафедри прикладної фізики

Захист відбудеться «27» травня 2011 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, аудиторія 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «19» квітня 2011 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В.О. Журба

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Важливий напрям розвитку нанотехнологій та створення нових матеріалів пов'язаний із дослідженням надтвердих нанокompatитних покриттів, з'ясуванням закономірностей їхнього синтезу, вивченням фазово-структурних станів матеріалу і фізико-механічних властивостей. Такі дослідження відкривають нові можливості прогнозованого формування комплексу фізичних властивостей покриттів, а саме – твердості, термічної стабільності, міцності тощо.

Нітриди перехідних металів (титану, цирконію, хрому) відомі своїми високими механічними характеристиками – твердістю та міцністю. Тому покриття, що синтезуються на їх основі застосовуються для покращення експлуатаційних характеристик різальних інструментів, вузлів тертя і деталей машин. Можливість керування еволюцією структури під час процесу формування покриттів із одного хімічного елемента обмежена. Окрім цього їх структура не стабільна – при підвищених температурах, виникає рекристалізація таких покриттів, змінюються їх структура та властивості.

Однак, на структуру синтезованих покриттів можливо впливати додаванням до їх складу легуючого елемента, такого як кремній, бор, алюміній та інших. Аналогічним чином, у процесі отримання покриттів іонно-плазмовими методами осадження існують додаткові способи змінювання мікроструктури, зокрема, застосування у методі вакуумно-дугового осадження високочастотної (ВЧ) стимуляції. ВЧ стимулювання під час росту покриттів підвищує рухомість адсорбованих атомів на поверхні підкладки та понижує затіняючий ефект колончастих структур, що призводить до зменшення розмірів кристалітів і підвищення твердості. Окрім твердості важливою характеристикою захисних покриттів є термічна стабільність.

Таким чином виникає задача отримання надтвердих, термічно стабільних покриттів на основі нітридів перехідних металів. Найчастіше для отримання зазначених покриттів застосовуються методи реактивного магнетронного розпилення та вакуумно-дугового осадження із двох або більшої кількості катодів. З метою оптимізації процесів синтезу зазначені методи формування покриттів із програмованими властивостями постійно модифікуються. Одним із шляхів підвищення ефективності формування надтвердих термічно стабільних покриттів є застосування спеціальних катодів, які формуються методом вакуумного переплавлення.

У зв'язку з вище наведеним, актуальним в даний час представляється створення надтвердих термічно стабільних багатокомпонентних покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням імпульсної високочастотної стимуляції та дослідження їх фізико-механічних і термічних властивостей.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відповідності з тематичними планами науково-дослідних робіт Наукового фізико-технологічного центру МОН та НАН України за наступними темами, які фінансувалися із загального фонду Державного бюджету України: «Дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктур, сформованих іонно-плазмовими методами», № 0106U000715 (2006 – 2008 рр.); «Теоретичні та експериментальні дослідження методів синтезу композиційних наноструктур із прогнозованими параметрами», № 0107U002295 (2007 – 2009 рр.); «Формування нанокompозитних систем Ti-Si-N, Zr-Si-N, Zr-Ti-Si-N із потоків металевої плазми», № 0110U001257 (2010 – 2012 рр.); «Комп'ютерне моделювання процесів синтезу наноструктур у низькотемпературній плазмі», № 0110U001259 (2010 – 2012 рр.).

**Мета роботи і задачі дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає у визначенні закономірностей формування елементного і фазового складу, структурного стану та дослідженні термічних і механічних властивостей нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N, які отримані методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням імпульсного ВЧ потенціалу зсуву.

Для досягнення поставленої мети вирішено такі задачі:

- вивчено вплив фізичних параметрів осадження (тиск робочого газу – азоту, імпульсний ВЧ потенціал зсуву) на змінювання елементного та фазового складу нанокompозитних покриттів;
- визначено вплив умов синтезу на властивості структури нанокompозитних покриттів різного ступеня складності;
- вивчено термічну стійкість отриманих нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N у температурному інтервалі 570 ÷ 1450 К;
- досліджено вплив структурного стану матеріалу нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N на їх механічні характеристики.

**Об'єкт досліджень** – процеси фазоутворення і еволюція фізико-механічних властивостей нанокompозитних покриттів, які отримані методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням імпульсної ВЧ стимуляції.

**Предмет досліджень** – елементний та фазовий склад, структурний стан, механічні властивості та термічні характеристики нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N.

**Методи досліджень.** Вакуумно-дугове осадження із застосуванням імпульсної ВЧ стимуляції, рентгенівський мікроаналіз, рентгенофлуоресцентний аналіз, метод резерфордівського зворотнього розсіювання, атомно-силова мікроскопія, електронно-іонно-скануюча мікроскопія, метод наноіндентування, склерометричний метод визначення механічних характеристик нанокompозитних покриттів.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Уперше показано, що у покриттях на основі Zr, Ti, Si та N, які отримані в інтервалі тисків азоту від  $P = 0,3$  Па до  $P = 0,7$  Па та імпульсних ВЧ потенціалів зсуву ( $U_{3C}^{BЧ} = -100$  В і  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В), утворюються кристаліти твердого розчину (Zr, Ti)N.

2. Встановлено, що при отриманні покриттів методом вакуумно-дугового осадження з імпульсною ВЧ стимуляцією спостерігається зменшення розміру кристалітів покриття на основі Zr, Ti, Si та N від 60 нм до 15-25 нм.

3. Уперше встановлено, що стискаючі напруження, які виникають у покриттях твердого розчину (Zr, Ti)N стимулюють формування текстури у напрямку (111). Ступінь текстурованості підвищується зі збільшенням модуля імпульсного потенціалу зсуву від 100 В до 200 В.

4. Уперше встановлено, що при вакуумному відпалюванні в інтервалі температур від 570 до 1450 К зменшується параметр кристалічної ґратки твердого розчину (Zr, Ti)N від 0,4552 до 0,4506 нм та знижується модуль величини мікро- і макродеформацій від 2,91 % до 1,05 %. Процес відпалювання супроводжується зростанням ймовірності утворення деформаційних дефектів пакування.

5. Вперше виявлено, що при вакуумному відпалюванні в інтервалі температур від 570 до 1450 К змінюється фазовий склад покриття за рахунок часткового розпадання твердого розчину та формування аморфної фази  $Si_3N_4$ , що викликає підвищення твердості покриттів від 40 ГПа до 48 ГПа та зміну механічних властивостей.

**Практичне значення отриманих результатів.** Полягає у розробці фізичних основ керованої зміни напруженого стану матеріалу покриття у процесі його формування. Це дозволило створити нові надтверді матеріали та суттєво розширити уявлення про структурні основи створення надтвердих нанокompозитних покриттів. Результати проведеного дослідження закономірностей формування елементного і фазового складу, структури і напруженого стану покриттів може бути основою для створення теорії формування та еволюції нанокompозитних покриттів. Практична цінність дисертаційної роботи полягає також у тому, що отримані результати є науковою основою для вибору оптимальних режимів осадження покриттів з необхідним складом, структурою, напруженим станом та властивостями. Результати дисертаційного дослідження використовуються при виконанні курсових та дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів та магістрів.

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному пошуку і аналізі літературних джерел за темою дисертаційного дослідження. Постановка мети і задач роботи, вибір методу формування нанокompозитних покриттів і методик їх дослідження, а також обговорення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником д.т.н. Бересневим В.М.

Основні результати дисертаційної роботи отримані дисертантом самостійно та у співробітництві зі співавторами. Безпосередньо дисертантом виконані дослідження термостійкості та твердості синтезованих наноконпозиційних покриттів. Автор підготував текст 8 розділу навчального посібника [1]. Автором безпосереднього підготовлені статті [4, 6, 12] і тези доповідей [15, 18]. Статті [2, 3, 5, 7-11] і тези доповідей на наукових конференціях [13, 14, 16, 17, 19] написані у співавторстві.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати роботи доповідалися та представлялися на таких наукових конференціях: 3-й Всероссийской конференции по наноматериалам (Екатеринбург, Российская Федерация, 20-24 апреля, 2009); Conference European Materials Research Society (Strasbourg, France 8-12 June, 2009); 3-й Міжнародній науковій конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікрота наноструктур», (Харків, Україна, 21-23 жовтня, 2009); 9-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2009» (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, 26-29 мая, 2009); 9-й Международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Ялта, Крым, 25-29 мая, 2009); 7<sup>th</sup> International Conference Modern problems of nuclear physics (Tashkent, Uzbekistan, 22-25 September, 2009); 8-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 23-25 сентября, 2009); 9-й Міжнародній конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 1-4 грудня, 2009); 34<sup>th</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (Dayton Beach, FL, USA, 24-29 January, 2010); 3-th International Conference Radiation Interaction with Materials and its Use in Technologies (Kaunas, Lithuania, 20-23 September, 2010).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 19 роботах, з яких один навчальний посібник, 11 статей у фахових наукових журналах, що входять до переліку ВАК України, 7 тез доповідей у матеріалах Міжнародних наукових конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних літературних джерел із 151 найменування. Повний обсяг дисертації становить 155 сторінок. Робота містить 56 рисунків і 26 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання досліджень, наукова новизна та практична значимість отриманих результатів. Наведено дані про особистий внесок здобувача, ступінь апробації роботи, інформація про публікації та структуру роботи.

**У першому розділі «Закономірності формування нанокompозитних покриттів вакуумно-дуговим методом»** проаналізовані експериментальні результати формування твердих і надтвердих наноструктурованих покриттів вакуумно-дуговим методом. Зокрема, у підрозділі 1.1 викладені фізичні основи формування нанокompозитних покриттів. Сформульовано основне завдання стосовно розвитку досліджень нанокompозитів, що полягає у вивченні та створенні умов, які дозволяють керувати процесом формування покриттів з нанокристалічною структурою.

У підрозділі 1.2 розглянуті фізичні методи формування нанокompозитних покриттів. Проаналізовано переваги і недоліки методів, доведено, що вакуумно-дуговий метод формування конденсатів найбільш прийнятний для розв'язання поставлених задач.

Фізико-механічні властивості нанокompозитних покриттів проаналізовані у підрозділі 1.3. Виявлено, що у більшості випадків зменшення розмірів структурних елементів і товщини шарів до нанорозмірних, призводить до поліпшення механічних властивостей покриттів, але впливає на термічну і часову стабільність покриттів.

Питання про вплив температури на властивості нанокompозитних покриттів розглядається у підрозділі 1.4, де, зокрема, показано, що висока термічна стабільність покриттів – одна з найпривабливіших властивостей нанокompозитних покриттів сильно залежна від фазового складу і термічної стабільності окремих фаз покриття.

**У другому розділі «Устаткування для нанесення покриттів, матеріали і методи досліджень властивостей нанокompозитів»** викладені методи формування і дослідження покриттів на основі ZrN; TiN; Zr, Si та N; Ti, Si та N і Zr, Ti, Si та N, нанесені на зразки методом вакуумно-дугового осадження, а також описане експериментальне устаткування.

Характеристики матеріалів, що використовувалися для формування покриттів приведені у підрозділі 2.1. При осадженні покриттів застосовувалися суцільнометалеві катоди на основі титану марки ВТ-1-00; цирконію, отриманого методом електронно-променевої плавки; а також кремнію марки Кр00. Як реакційний газ використовувався чистий газоподібний азот ( $\leq 0,02$  % кисню). Зразки, на які осаджувалися покриття, були дисками діаметром  $20 \div 25$  мм, висотою  $3 \div 4$  мм зі сталі Ст3 і нержавіючої сталі Х18Н10Т. Перед нанесенням покриттів підкладки із двох сторін шліфувалися, а поверхня осадження – полірувалася.

У підрозділі 2.2 приведені характеристики експериментальної установки «Булат-3Т», яка була дооснащена імпульсним ВЧ генератором, що створює умови підвищення керованості іонно-плазмовими потоками, спрямованими на поверхню осадження.

Методика визначення адгезійної міцності покриття з підкладкою описана у підрозділі 2.3. Напруження, необхідні для відділення покриттів

від підкладки можуть досягати 200 Н, у зв'язку з чим можливість оцінки міцності зчеплення покриття з основою може бути реалізована лише при застосуванні близьких навантажень. Метод, що дозволяє реалізувати такі навантаження, заснований на впровадженні у зразок індентора типу Роквелла. Як діагностичний прилад у вимірюваннях застосовувався скретч-тестер REVETEST (GSM Instrument).

У підрозділі 2.4 дана загальна характеристика методів дослідження структури і елементного складу нанокompозитних покриттів. Рельєф поверхні досліджувався методом атомно-силової мікроскопії. Для вивчення макронапруженого стану покриттів застосовувався метод рентгенівської тензометрії ( $\alpha\text{-sin}^2\psi$ -метод) та його модифікації, що придатні для дослідження конденсатів із сильною текстурою аксіального типу. Також застосовувався електронно-іонно-скануючий мікроскоп Quanta 200 3D, оснащений рентгенофлуоресцентним мікроаналізатором EDAX із програмним забезпеченням. Дослідження морфології поверхні та хімічного складу здійснювалося методами растрової електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу (прилад РЕМ 100-103-01). Структура і процеси фазових перетворень досліджувалися методом рентгенівської дифрактометрії (прилад ДРОН-3М) у фільтрованому випромінюванні  $\text{Fe-K}_\alpha$  і  $\text{Cu-K}_\alpha$  з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора.

Методика визначення механічних характеристик синтезованих покриттів викладена у підрозділі 2.5. Механічні випробування проводилися нанотвердоміром Nano Indenter II (MTS Systems, USA) із застосуванням індентора Берковича (тригранна алмазна пірамідка). Даний метод дозволяє вивчати мікромеханічне поведіння та структурну чутливість механічних властивостей тонких приповерхневих шарів.

Аналіз методики вивчення термічної стабільності нанокompозитних покриттів викладено у підрозділі 2.6. Вплив високотемпературного відпалювання на фазовий склад і структурний стан покриттів на основі Zr, Ti, Si та N вивчався у середовищі повітря та у вакуумі.

**У третьому розділі «Вплив фізичних параметрів осадження на елементний та фазовий склад нанокompозитних покриттів»** приведені результати дослідження особливостей переносу елементів матеріалу катоду при випаровуванні у процесі формування нанокompозитних покриттів, фазового складу і морфології конденсатів залежно від основних параметрів осадження (енергія емісії частинок та тиск робочого газу).

Елементний склад і морфологія поверхні нанокompозитних покриттів на основі ZrN; TiN; Zr, Si та N і Ti, Si та N, отриманих методом вакуумно-дугового осадження за стандартною методикою та із застосуванням імпульсної ВЧ стимуляції досліджені у підрозділі 3.1. Здійснено порівняння розмірів області когерентного розсіювання (ОКР) за шириною рентгенівських спектральних ліній. Виявлено, що середні значення розмірів



ОКР зменшуються приблизно вдвічі при застосуванні імпульсної ВЧ стимуляції у порівнянні зі стандартною схемою осадження і становлять  $15 \div 30$  нм для TiN та  $25 \div 40$  нм для ZrN.

Результати досліджень елементного складу і морфології поверхні нанокompatитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N представлені у підрозділі 3.2. Для вивчення особливостей формування їх структурно-фазового стану осаджувалися три серії зразків покриттів та досліджувалися не менше п'яти зразків із кожної серії.

Методом вакуумно-дугового переплавлення виготовлялися матеріали із різним елементним складом для двох типів катодів. Перший тип катоду містив: Zr – 78 ат. %; Ti – 10 ат. %; Si – 12 ат. %; другий тип катоду складався із: Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %.

Покриття першої та другої серій формувалися прямострумовим способом із двох типів катоду відповідно, третя серія покриттів формувалася із катоду другого типу із застосуванням сепарації іонно-плазмового потоку. Вплив фізичних параметрів осадження на елементний склад і морфологію поверхні покриттів здійснювався шляхом варіювання тиску робочого газу  $P$  та потенціалу зсуву  $U_{3C}^{BЧ}$  (енергії частинок). За даними енергодисперсійного елементного мікроаналізу покриття першої серії у середньому містять  $55 \div 58$  ат. % цирконію;  $4,5 \div 4,8$  ат. % титану;  $2,5 \div 2,7$  ат. % кремнію та  $32 \div 35$  ат. % азоту. У порівнянні з розпиленням катодом, найбільше відносно збідніння за утворюючими покриття елементами властиве атомам кремнію.

Морфологія поверхні синтезованих покриттів суттєво залежить від значень параметрів формування, зокрема тиску реакційного газу (азоту). На рис. 1а, б приведені мікроснімки топографії поверхні покриттів першої серії в залежності від тиску азоту, отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа.

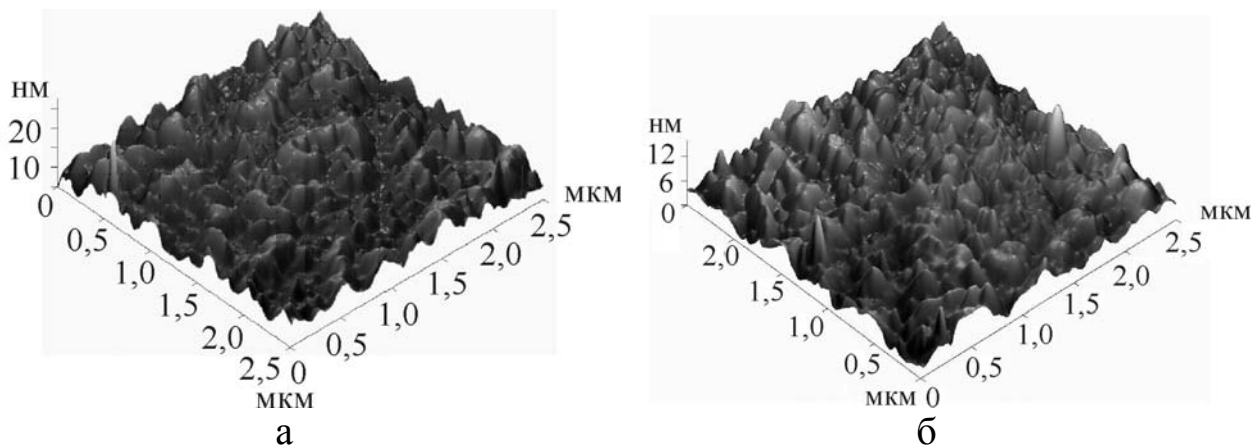


Рис. 1. Топографія поверхні покриттів, отриманих при  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В. Тиск, Па: 0,3 (а); 0,7 (б)

Встановлено, що підвищення тиску реакційного газу сприяє зниженню шорсткості поверхні покриттів і зменшенню розміру елементів краплинної фракції. На поверхні покриттів тріщини не спостерігаються, що свідчить про досить високу їх якість. Отримані результати вимірювань вказують на відповідність елементного складу матеріалу синтезованих покриттів елементному складу розпиленних катодів (таблиці 1, 2).

Друга серія зразків характеризується підвищенням вмісту сильного нітридоутворюючого елемента – титану. Підвищення модулю імпульсного потенціалу ВЧ зсуву від  $U_{3C}^{BЧ} = -100$  В до  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В призводить до ефективнішого захоплення атомів азоту в приповерхневій області покриття та інтенсивнішої їх іонізації, що стимулює протікання хімічної реакції утворення нітриду.

Таблиця 1

**Результати енергодисперсійного аналізу покриттів  
на основі Zr, Ti, Si та N**

Склад катода та умови формування покриття	Склад, ат. %									
	Zr		Ti		Si		N		Fe	
	№ серії		№ серії		№ серії		№ серії		№ серії	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Катод	78,0	65,0	12,0	25,0	10,0	10,0	-	-	-	-
$P = 0,3$ Па, $U_{3C}^{BЧ} = -200$ В	60,5	42,7	5,4	22,1	4,6	2,6	24,8	29,0	3,8	3,6
$P = 0,3$ Па, $U_{3C}^{BЧ} = -100$ В	61,9	40,0	5,3	23,3	4,2	2,1	24,8	31,0	3,8	3,6
$P = 0,7$ Па, $U_{3C}^{BЧ} = -200$ В	62,2	41,0	5,1	21,6	3,8	1,9	25,1	32,0	3,8	3,5

Порівняння морфології поверхні зразків покриттів першої та другої серій, за тиску  $P = 0,3$  Па свідчить, що вміст краплинної фази у другій серії підвищується. Це пов'язано зі зростанням питомої концентрації титанової складової, яка стимулює підвищення щільності краплинної фази у покритті. При цьому в результаті балістичного розпилення легких атомів кремнію і у значно меншій кількості – титану, відбувається збідніння зазначеними елементами зростаючого покриття за умов підвищення  $U_{3C}^{BЧ}$ .

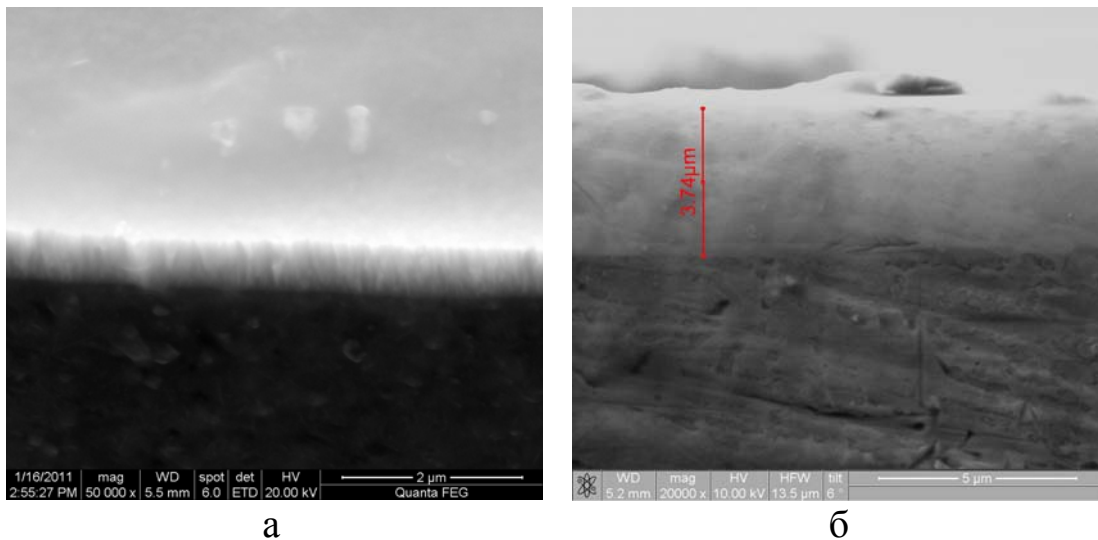
Відмінною рисою третьої серії покриттів (таблиця 2) від ідентичної за складом катода другої серії було застосування сепарації плазмового пучка ( $L$ -фільтр) з метою мінімізації краплинної фази у покритті. Як свідчать дані енергодисперсійного аналізу третя серія зразків покриттів на основі Zr, Ti, Si та N характеризується значним зменшенням вмісту у покриттях титану та кремнію, які видаляються разом із краплинною фракцією.

**Результати енергодисперсійного аналізу покриттів на основі Zr, Ti, Si та N (третя серія із сепарацією іонно-плазмового потоку)**

Склад катоду та умови формування покриття	Склад, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	-	-
Покриття, $P = 0,8$ Па, $U_{3C}^{BЧ} = -150$ В	59,9	17,8	1,3	17,5	3,5
Покриття, $P = 0,1$ Па, $U_{3C}^{BЧ} = -150$ В	57,8	19,7	1,2	17,9	3,4

У третьому підрозділі викладені результати вимірювання товщини покриття на основі Zr, Ti, Si та N за інтенсивністю  $K_{\alpha}$  спектральних ліній заліза і цирконію. Для досліджених покриттів отримані значення їх товщини за ослабленням спектральних ліній Fe- $K_{\alpha}$  і Zr- $K_{\alpha}$  збігалися з точністю до 0,2 мкм.

Для першої серії зразків покриттів, отриманих за нижчого тиску робочого газу, товщина покриттів становила  $2,9 \div 3,2$  мкм. Для другої серії визначена товщина покриттів була дещо меншою і становила  $2,6 \div 2,9$  мкм. Візуалізуючі фотознімки, отримані за допомогою електронно-іонно-скануючого мікроскопа Quanta 200 3D, дають оцінку товщини конденсату в  $3,2 \div 3,9$  мкм (рис. 2а, б).



а

б

*Рис. 2. Мікрознімки поперечного перетину покриттів, нанесених на сталеву підкладку із першої серії експериментів: а – загальний вигляд; б – зображення перетину покриття із зазначеною середньою товщиною*

Аналіз результатів визначення фазового складу нанокompatитних покриттів на основі ZrN; Zr, Si та N; Zr, Ti, Si та N приведено у підрозділі 3.4. На рис. 3. наведені фрагменти рентгенограм від експериментальних зразків покриттів першої серії.

У всьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зсуву за рентгенограмами явно визначаються дифракційні рефлекси, що характеризують твердий розчин (Zr, Ti)N на основі ZrN із кубічною ґраткою типу NaCl. Підвищення потенціалу зсуву (по модулю) від  $U_{3C}^{BЧ} = -100$  В до  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В призводить до появи і посилення текстури (111) у площині формування покриття. Найсильніша текстура спостерігається при  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В і тиску 0,3 Па. Дослідження зсуву (різноспрямованого) дифракційних ліній свідчить про наявність дефектів пакування у текстурованих кристалітах, можливо, деформаційного типу. Найбільша концентрація дефектів ( $\sim 3,7\%$ ) відповідала зразкам, що були отримані при найвищому імпульсному потенціалі зсуву  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В і при найнижчому тиску в 0,3 Па. Аналогічні рентгенограми спостерігаються і для другої серії. Фазовий склад третьої серії зразків покриття на основі Zr, Ti, Si та N відповідає раніше розглянутим першій та другій серіям.

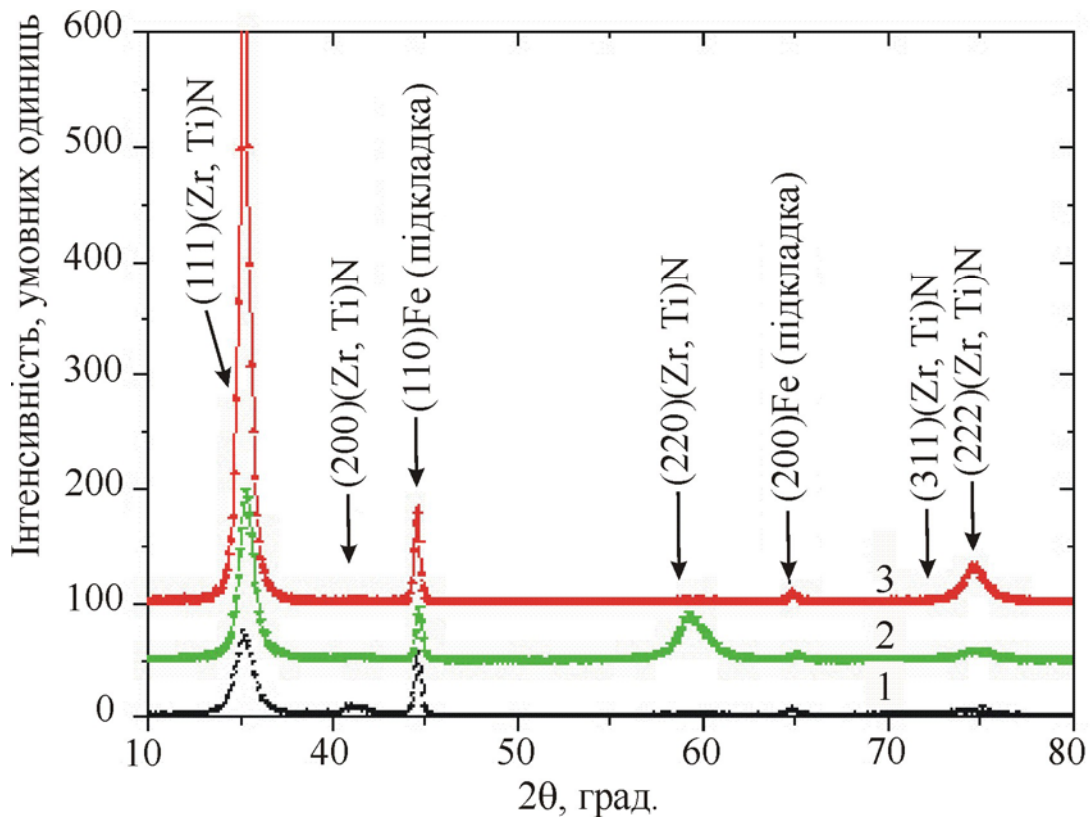


Рис. 3. Фрагменти рентгенограм від зразків першої серії:  
 1 –  $U_{3C}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па; 2 –  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па;  
 3 –  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

Закономірності розвитку макронапруженого стану залежно від режимів осадження металевих іонно-плазмових конденсатів вивчені у підрозділі 3.5. Стискаючі напруження у площині зростання конденсату ви-

значають розвиток деформації стискання кристалічних ґраток, що досягають величини -2,9 %.

У четвертому розділі «Дослідження термічної стабільності нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N у середовищі повітря та у вакуумі» вивчається вплив відпалювання на термічну стабільність покриттів у середовищах повітря та вакууму.

Результати дослідження термічної стабільності фазового складу, структури і напруженого стану нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N викладені у підрозділі 4.1.

При відпалюванні у повітрі до  $T_{відп} = 870$  К (пункт 4.1.1) спостерігається зменшення параметру кристалічної ґратки від 0,4552 до 0,4514 та послаблення мікро- і макродеформацій до  $\varepsilon = -1,82$  та  $\langle \varepsilon \rangle = 0,85$  відповідно. Характерним є зростання ймовірності утворення деформаційних дефектів пакування у металевій підґратці твердого розчину. Відпалювання у повітряному середовищі до  $T_{відп} = 1070$  К призводить до сильного окислення матеріалу покриття і матеріалу основи у місцях руйнування покриття. При цьому відбувається повний розпад твердих розчинів (Zr, Ti)N і (Ti, Zr)N та утворення у покриттях діоксидів  $ZrO_2$  (JCPDS 42-1164) і  $TiO_2$  (JCPDS 46-1238).

Результати дослідження фізико-механічних характеристик покриття на основі Zr, Ti, Si та N при відпалюванні у вакуумі (пункт 4.1.2) наведені у таблиці 3. Фазовий склад матеріалу іонно-плазмового конденсату при температурі вакуумного відпалювання нижче 1450 К залишається практично незмінним і відповідає вихідному постконденсаційному стану. Практично незмінним залишається середній розмір кристалітів твердого розчину (Zr, Ti)N.

Таблиця 3

**Параметри структури і субструктури нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N після високотемпературного відпалювання у вакуумі**

Параметр структури \ Зразок	Без відпалювання	$T_{відп} = 570$ К	$T_{відп} = 770$ К	$T_{відп} = 1070$ К	$T_{відп} = 1450$ К
$a_0$ , нм	0,4552	0,4522	0,4514	0,4512	0,4506
$\varepsilon$ , %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09
$\langle \varepsilon \rangle$ , %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8
$A_{деф. пак.}$	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150

Виявлено, що у процесі відпалювання при високих температурах дещо підвищується твердість синтезованих покриттів (до 17 %), що пояснюється утворенням аморфного нітриду кремнію  $Si_3N_4$  (рис. 4).

Процеси, які відбуваються у конденсатах при відпалюванні у вакуумі та у повітряному середовищі, характеризуються зменшення параметру кристалічної ґратки, величини мікро- і макродеформацій; супроводжуються зростанням ймовірності виникнення деформаційних дефектів пакування. Деформація стискання ґратки кристалітів зростає, що можливо пов'язати із появою додаткових кристалічних складових у матеріалі покриття: оксидів і силіконітридів. Крім нітридів на основі Zr, Ti та N і Ti, Zr та N, присутніх у початковому стані покриття, при високотемпературному відпалюванні у вакуумі з'являються дифракційні піки від площин кристалітів окислів цирконію ( $ZrO_2$ ) і титану (TiO), а також кристалітів фази  $\beta$ - $Si_3N_4$ , що кристалізувалася, очевидно, із початкового аморфного стану. З'являються також рефлекси від TiN. Не позначені на кривій 3 рис. 4 піки стосуються оксиду заліза ( $Fe_2O_3$ ) від підкладки.

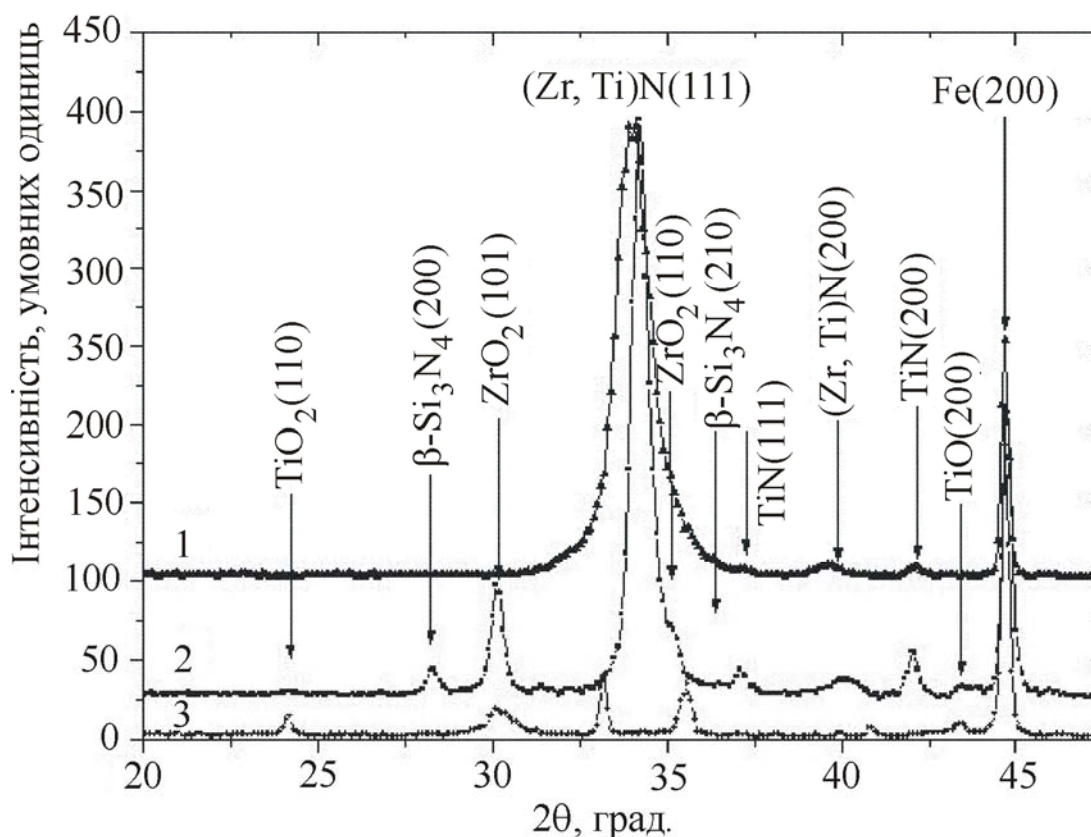


Рис. 4. Фрагменти рентгенограм нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N: 1 – початковий стан; 2 – відпалювання у вакуумі при  $T_{відп} = 1450$  К протягом 30 хвилин; 3 – відпалювання на повітрі при  $T_{відп} = 1070$  К протягом 30 хвилин

У п'ятому розділі «Механічні характеристики нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N» досліджувалися твердість, модуль пружності, адгезійна міцність та фрикційні властивості нанокompозитних покриттів на основі Zr, Si та N; Ti, Si та N і Zr, Ti, Si та N.

Фізичні фактори, що впливають на формування надтвердих нанокompозитних покриттів на основі Zr, Si та N; Ti, Si та N і Zr, Ti, Si та N викладені у підрозділі 5.1.

Результати дослідження фрикційних властивостей, адгезійної і когезійної міцності нанокompозитних покриттів наведено у підрозділі 5.2. Досліджувалися умови процесів руйнування покриттів при дії алмазного індентора. На рис. 5 наведено результати випробувань покриття на основі Zr, Ti, Si та N. Літерою А позначено область в якій не спостерігається руйнування покриття при зростанні нормального навантаження (лінія 2). Область Б характеризується виникненням слабких флуктуацій сигналу акустичної емісії за умови незначних навантажень. Виникнення флуктуацій сигналу акустичної емісії при нормальному навантаженні  $15 \div 25$  Н не пов'язане із руйнуванням покриття, а є наслідком анізотропії покриття.

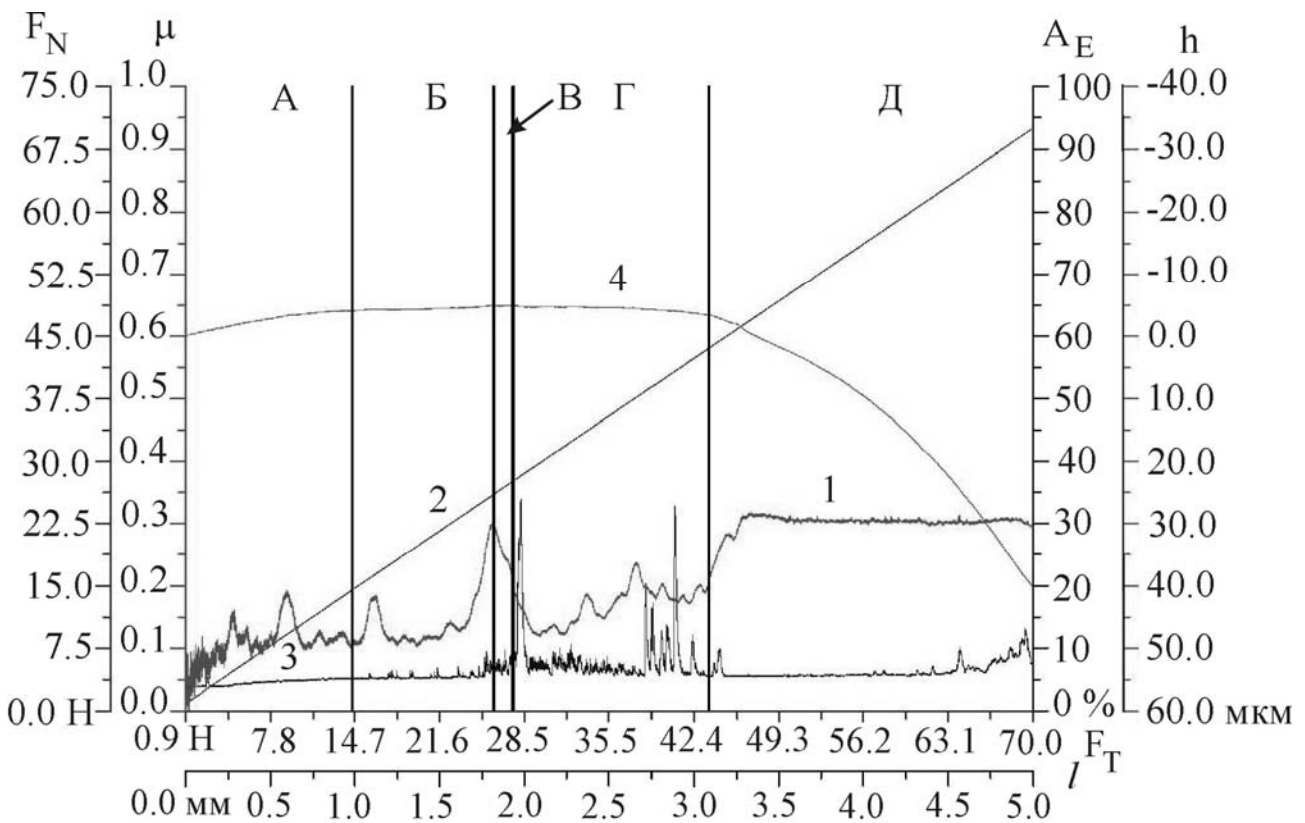


Рис. 5. Результати вимірювання механічних характеристик зразка, який синтезований при  $U_{3C}^{BЧ} = -200$  В і  $P = 0,7$  Па: 1 – коефіцієнт тертя ( $\mu$ ); 2 – нормальне навантаження ( $F_N$ ); 3 – акустична емісія ( $A_E$ ); 4 – глибина проникнення ( $h$ )

В області В спостерігається початок часткового руйнування покриття. Область Г характеризується більш інтенсивною стадією утворення тріщин, момент утворення яких зафіксовано піками акустичної емісії (лі-



нія 3). Область Д пов'язана з інтенсивним руйнуванням покриття і зростанням коефіцієнту тертя.

Результати вимірювань механічних характеристик покриттів ZrN та нанокompatитних покриттів на основі Zr, Si та N і Ti, Si та N, отриманих із застосування імпульсного ВЧ потенціалу зсуву наведені у підрозділі 5.3. Показано, що домішки кремнію змінюють твердість покриттів ZrN. Твердість покриття на основі Zr, Si та N із вмістом Si 8 ат. % становила  $H = 43$  ГПа,  $E = 474$  ГПа, а для покриття ZrN, відповідно  $H = 32,1$  ГПа,  $E = 402$  ГПа. Результати досліджень свідчать, що відношення  $H/E$  змінюється від 0,07 для ZrN до 0,09 для нанокompatитних квазібінарних покриттів на основі Zr, Si та N зі вмістом Si – 8 ат. % і до 0,12 для покриттів на основі Ti, Si та N. Отримане в результаті досліджень значення відношення  $H/E$  для покриттів на основі Zr, Si та N становить 0,12 наближаючись, тим самим, до максимально можливого значення  $H/E = 0,14$ , характерного аморфному стану матеріалу. Отже, застосовуючи як легуючий елемент кремній для покриттів на основі ZrN і TiN, що відрізняються електронним станом, можливо підвищити твердість синтезованих покриттів.

Механічні характеристики нанокompatитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N вивчено у підрозділі 5.4. Експериментальні дослідження показали, що твердість покриттів, залежно від фазового складу та структурного стану, змінюється від 32,4 ГПа до 40,8 ГПа (рис. 6), а модуль пружності Юнга змінюється від 333 ГПа до 392 ГПа.

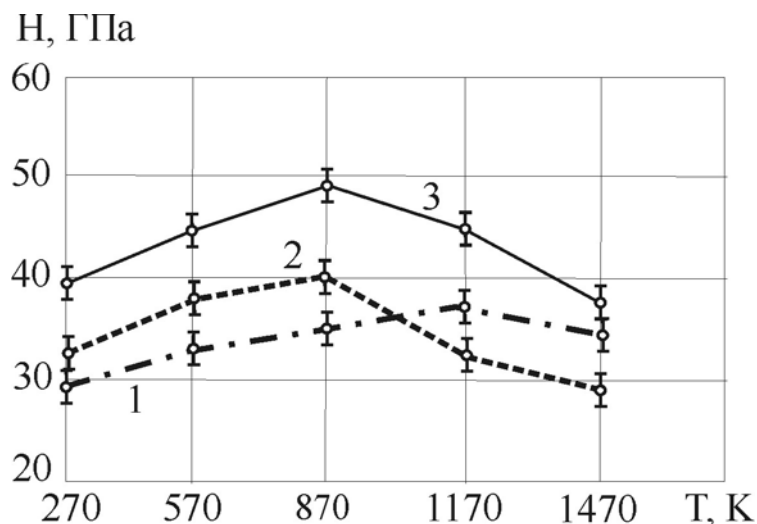


Рис. 6. Залежність твердості  $H$  нанокompatитних покриттів від температури відпалювання. Зразки на основі Zr, Si та N (1); Zr, Ti та N (2) і Zr, Ti, Si та N (3)

Після відпалювання у вакуумі виникає часткове розпадання твердого розчину, формування аморфної фази силіконітридів, що обумовлює утворення нового структурно-фазового стану внаслідок чого спостерігається



підвищення значень твердості до 48,6 ГПа та модуля пружності до 456 ГПа. Відношення  $H/E$  для покриттів на основі Zr, Ti, Si та N змінюється в залежності від структурного стану в межах  $0,08 \div 0,11$ , що характеризує змінювання структурно-фазового стану покриття від категорії дрібнокристалічних до аморфно-нанокристалічних покриттів.

## ВИСНОВКИ

Основні результати дисертаційної роботи сформульовані у вигляді загальних висновків.

1. Вперше проаналізовано вплив складу катода, імпульсного потенціалу ВЧ зсуву і парціального тиску азоту на елементний і фазовий склад синтезованих покриттів на основі Zr, Ti, Si та N. У дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зсуву ( $U_{3C}^{BЧ} = -100 \text{ В} \div -200 \text{ В}$ ), за рентгенограмами у покриттях мікронної товщини виявлені кристаліти твердого розчину (Zr, Ti)N на основі ZrN з кубічною ґраткою типу NaCl. Нанометровий розмір кристалітів становить  $25 \div 60 \text{ нм}$ .

2. Підвищення модулю імпульсного ВЧ потенціалу зсуву від 100 В до 200 В призводить до формування текстури (111) у площині формування покриття. Найвища текстурованість покриття спостерігається на пучках без сепарації при  $U_{3C}^{BЧ} = -200 \text{ В}$  і тиску азоту  $P = 0,3 \text{ Па}$ .

3. Умови формування нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N призводять до значної деформації ґратки кристалітів, що визначає розвиток у покритті стискаючих напружень, величиною до 9 ГПа.

4. Відпалювання покриттів у вакуумі призводить до зниження деформації ґратки кристалітів, а також до підвищення твердості за рахунок часткового розпадання твердого розчину (Zr, Ti)N, формування аморфної фази нітриду кремнію  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , при цьому твердість та модуль пружності відповідно становлять  $H = 48,6 \text{ ГПа}$  та  $E = 456 \text{ ГПа}$ .

5. Дослідження процесу руйнування покриттів, свідчать що залежно від елементного складу покриттів їх адгезійна міцність змінюється. У випадку третьої серії при  $P = 0,8 \text{ Па}$ ,  $U_{3C}^{BЧ} = -150 \text{ В}$  перші тріщини виникають при навантаженні 45 Н, а у випадку першої серії при  $P = 0,7 \text{ Па}$ ,  $U_{3C}^{BЧ} = -200 \text{ В}$  при навантаженні 21 Н.

6. Залежно від структурно-фазового складу покриття змінюється твердість  $H$  і модуль пружності  $E$ . Твердість нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N у випадку формування у покритті твердого розчину (Zr, Ti)N становить  $H = 40,8 \text{ ГПа}$  (модуль пружності  $E = 392 \text{ ГПа}$ ), а після відпалювання у вакуумі до температури 870 К твердість становить  $H = 48,6 \text{ ГПа}$  (модуль пружності  $E = 456 \text{ ГПа}$ ).

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учебн. пособие / [Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин]. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с. – ISBN 978-966-623-592-6.
2. Pogrebnyak A.D. Phase Composition Thermal Stability, Physical and Mechanical Properties of Superhard on Base Zr-Ti-Si-N Nanocomposite Coatings / [A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, G.V. Kirik, N.A. Makhmudov, M.V. Ill'yashenko, A.P. Shypilenko, M.V. Kaverin, M.Yu. Tashmetov, and A.V. Phsyk] // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Wiley. – 2010. – Vol. 31, No. 7. – P. 127-138.
3. Береснев В.М. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.В. Литовченко] // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 6. – С. 116-121.
4. Pogrebnyak A.D. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard nanocomposite coatings on Zr-Ti-Si-N base [A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, G.V. Kirik, N.A. Makhmudov, M.V. Il'yashenko, A.P. Shypilenko, M.V. Kaverin, M.Yu. Tashmetov] // Uzbek Journal of Physics. – 2010. – Vol. 12, No. 4-6. – P. 333-341.
5. Соболев О.В. Структура и свойства нанокристаллических покрытий системы Zr-Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым испарением с ВЧ стимуляцией / [О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, В.М. Береснев, Е.В. Фурсова, Д.А. Колесников, В.В. Грудницкий] // Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина, серия Физика. – 2010. – № 914. – С. 48-53.
6. Береснев В.М. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий Zr-Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым методом / [В.М. Береснев, П.В. Турбин, М.Г. Ковалева, Д.А. Колесников, Л.В. Маликов, В.В. Грудницкий, Ю.С. Стадник, Ю.С. Букальцева] // ФИП. – 2010. – Т. 8, № 4. – С. 314-319.
7. Погребняк А.Д. Особенности структурного состояния и механические свойства покрытия ZrN, Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменным методом / [А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев, П.В. Турбин, С.Н. Дуб, Г.В. Кирик, А.Е. Дмитренко] // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Выпуск 19. – С. 103-110.
8. Береснев В.М. Особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr-Ti-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения / [В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, В.В. Мамон, С.Д. Лавриненко, Е.В. Фурсова] // ВАНТ: серия Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 158-161.

9. Погребняк А.Д. Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства / [А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров, М.В. Ильяшенко, Т.В. Ердываева, Г.В. Кирик, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко, А.П. Шипиленко, В.В. Углов, Ю.Ж. Телеушев, П.В. Турбин] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 14-22.
10. Погребняк А.Д. Влияние механизмов сегрегации на смещение границ раздела и стабильность сверхтвердых нанокompозитов Zr-Ti-Si-N / [А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев, П.В. Турбин, Г.Н. Толмачева, Н.А. Махмудов, А.П. Шипиленко, М.В. Каверин, А.В. Пшик, Е.В. Фурсова] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 374-384.
11. Погребняк А.Д. Особенности структуры и свойства твердых Ti-Al-N и сверхтвердых Ti-Si-N нанокompозитных покрытий осажденных PVD в ВЧ разряде / [А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, М.В. Ильяшенко, С.И. Проценко, С.Н. Дуб, П.В. Турбин, Г.В. Кирик, А.П. Шипиленко, М.К. Кылышканов, В.И. Гриценко] // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 221-227.
12. Турбин П.В. Нанокристаллические покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ напряжения / [П.В. Турбин, В.М. Береснев, О.М. Швец] // ФИП. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 198-202.
13. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings [A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, G.V. Kirik, N.A. Makhmudov, M.A. Ill'yashenko, A.P. Shypylenko, N.V. Kaverin, M.Yu. Tashetov] // Twelfth International Conference [Plasma Surface Engineering] (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 13-17 September, 2010). – P. 3d 1206-OR.
14. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings / [A.D. Pogrebnyak, V.S. Baidak, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, N.A. Makhmudov, M.V. Ill'yashenko, D.A. Kolesnikov, M.Yu. Tashmetov] // 3-th International Conference [Radiation interaction with materials and its use in technologies] (Kaunas, Lithuania, 20-23 September, 2010). – P. 1-21.
15. Вплив відпалювання на сегрегаційні процеси у нанокompозитах Zr-Ti-Si-N / [В. Береснев, О. Погребняк, О. Соболев, П. Турбин] // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, Україна, 19-21 травня 2010). – С. 41.
16. Нанокompозитные покрытия nc-Zr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – получение, свойства / [А.А. Дробышевская, В.М. Береснев, П.В. Турбин, О.М. Швец, С.Д. Лавриненко, А.Д. Погребняк] // Труды 3-й Всероссийской конференции по наноматериалам [«НАНО 2009»], (Екатеринбург, Российская Федерация, 20-24 апреля, 2009). – С. 836-837.
17. Structures and properties of nanocomposite Zr-N-Si and Zr-N-Si-Ti coatings of high hardness / [A.D. Pogrebnyak, A.A. Drobyshevskaya, V.M. Beresnev, A.P. Shipilenko, M.V. Il'yashenko, G.V. Kirik, S.N. Dub,

P.V. Turbin] // Conference European Materials Research Society [«E-MRS 2009»], (Strasbourg, France, 8-12 June, 2009). – P. O25-O31.

18. Особенности формирования и свойства нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [П.В. Турбин, В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, Е.В. Фурсова] // Збірник наукових праць 3-ї міжнародної наукової конференції [«Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»], (Харків, Україна, 21-23 жовтня, 2009). – С. 568-571.

19. Термическая стабильность, фазовый состав, напряженное состояние в сверхтвердых покрытиях Zr-Si-N и Zr-Si-N-Ti, осажденных ВАД-методом с ВЧ-разрядом / [А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, О.В. Соболев, П.В. Турбин, Н.А. Махмудов, А.П. Шипиленко, М.В. Ильяшенко] // Труды 9-й Международной конференции [«Пленки и покрытия – 2009»], (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, 26-29 мая, 2009). – С. 226-229.

### АНОТАЦІЯ

**Турбін П.В. Фізико-механічні властивості нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N, отриманих методом вакуумно-дугового осадження. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2011.

Досліджуються фізико-механічні характеристики нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Si та N, синтезованих вакуумно-дуговим методом із застосуванням ВЧ стимуляції. Показано, що даний метод дозволяє формувати із суцільнометалевого катода Zr+Ti+Si нанокompозитні покриття з високими фізико-механічними властивостями. При варіюванні тисків і потенціалів зсуву, у плівках мікронної товщини виявляються кристали твердого розчину (Zr, Ti)N на основі кубічної ґратки типу NaCl. Розміри кристалітів перебувають у нанометровому діапазоні. Структура і субструктура конденсату є визначальними для механічних характеристик покриттів на основі Zr, Ti, Si та N. Твердість покриттів, залежно від умов формування, спостерігається у межах 40,8 ÷ 48 ГПа, а модуль пружності змінюється у межах 392 ÷ 456 ГПа. При відпалюванні покриттів на повітрі та у вакуумі твердість покриттів дещо підвищується за рахунок утворення фази силіконітридів. Відношення  $H/E$  для покриттів визначається в межах 0,08 ÷ 0,11, що характеризує їх як дрібнокристалічних або аморфно-нанокристалічні покриття.

**Ключові слова:** вакуумно-дуговий метод осадження, високочастотна імпульсна стимуляція, метали перехідної групи, нанокompозитні покриття, твердий розчин.

## АННОТАЦИЯ

**Турбин П.В. Физико-механические свойства нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумской государственный университет, Сумы, 2011.

Диссертация посвящена исследованию физико-механических характеристик нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированных методом вакуумно-дугового осаждения с применением ВЧ стимуляции. Покрытия формировались методом вакуумно-дугового осаждения из цельнолитого катода Zr+Ti+Si. Изучалось влияние физико-технологических параметров осаждения на элементный и фазовый состав покрытий. Показано, что увеличение потенциала смещения  $U_{CM}^{BЧ}$  от -100 В до -200 В приводит к более интенсивному протеканию химических реакций образования нитридов. В исследованном интервале давлений и потенциалов смещения, по рентгеновским дифракционным спектрам в покрытиях выявлены кристаллиты твердого раствора (Zr, Ti)N на основе кубической решетки типа NaCl. Конденсация при потенциалах смещения  $U_{CM}^{BЧ}$  от -100 В до -200 В приводит к значительной деформации решетки кристаллитов. Сжимающие напряжения в пленках твердого раствора (Zr, Ti)N приводят к формированию текстуры (111) в плоскости роста покрытия.

Термическая стабильность покрытий исследовалась путем отжига в среде воздуха и вакуума. При температуре отжига до 870 К в воздушной среде, наблюдается уменьшение параметра решетки, величины микро- и макродеформаций, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки. При повышении температуры отжига в воздушной среде до 1070 К наблюдается сильное окисление материала покрытия и материала основы в местах разрушения покрытия. При этом происходит полный распад твердого раствора (Zr, Ti)N и образование в покрытиях диоксидов циркония и титана ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ). Переход к отжигу в вакууме повышает стабильность фазового состава конденсата от температурной области в 770 ÷ 870 К до температуры в 1450 К за счет уменьшения количества кислородных атомов в среде отжига. Изменение фазового состава кристаллитов, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитридов ( $\beta$ - $Si_3N_4$ ) с гексагональной кристаллической решеткой. Увеличивается содержание Ti в твердом растворе (Zr, Ti)N, а также на поверхности образуется небольшое количество двуокиси циркония  $ZrO_2$ , не приводящее к развалу твердого раствора. Наблюдаются рефлексy от TiN. Высокие макро- и микродеформации в покрытии при отжиге релаксируют. От-

жиг в вакууме приводит к увеличению размера нанокристаллитов твердого раствора от  $12 \div 15$  нм до 25 нм.

В зависимости от структурно-фазового состава покрытий изменяются твердость  $H$  и модуль упругости  $E$ . Твердость нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в случае формирования в покрытии твердого раствора (Zr, Ti)N составляет  $H = 40,8$  ГПа (модуль упругости  $E = 392$  ГПа), после отжига в вакууме при температуре 870 К твердость составляет  $H = 48,6$  ГПа (модуль упругости  $E = 456$  ГПа).

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговой метод осаждения, высокочастотная импульсная стимуляция, металлы переходной группы, нанокompозитные покрытия, твердый раствор.

### ABSTRACT

**P.V. Turbin. Physical-mechanical properties nanocomposites coatings of the base Zr, Ti, Si and N, obtained by vacuum-arc deposition. – Manuscript.**

Thesis on the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences on the specialty 01.04.07 – Physics of solid states. – Sumy State University, Sumy, 2010.

Coatings were fabricated using vacuum-arc deposition from unit-cast Zr–Ti–Si targets. Films were deposited in nitrogen atmosphere. Deposition was carried out using standard vacuum-arc and HF deposition methods.

Analyzing phase composition of the base Zr, Ti, Si and N films, we found that a basic crystalline component of as-deposition on state was solid solution (Zr, Ti)N based on cubic lattice of structured NaCl. At substructure level, microdeformation was still high, and amounted 1.4%. With a relatively small average crystallite size ( $L \approx 15$  nm), development of such high microdeformation indicated significant contribution of crystallite deformed boundaries. Phase composition of ion-plasma films under temperature of vacuum annealing lower than 1450 K remained practically unchanged, corresponding to post as-deposition state. An average crystallite size of solid solution (Zr, Ti)N also remained practically unchanged. Under this temperature range (570 – 1270 K), microdeformation at substructure level typically decreased from 1.4 to 0.8%, which indicated decreasing amount of lattice defects. In initial state, after deposition, those samples, which phase composition included three phases (Zr, Ti)N, ZrN, and  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, hardness was  $H = 40.8$  GPa;  $E = 392$  GPa. 870 K annealing increased  $H$  and  $E$  and decreased spread in hardness values, for example,  $H = 48$  GPa and  $E = 456$  GPa.

**Key words:** high-frequency stimulation, metals of transitional group, nanocomposites coatings, solid solution, vacuum-arc method of deposition.

---

Підписано до друку 11.04.2011 р. Формат 60×84/16.  
Папір офсетний. Друк ризографічний.  
Обл.-вид. арк. 1,0. Ум. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим.

---

61077, Харків, пл. Свободи, 4,  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Надруковано ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61077, Харків, пл. Свободи, 4

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3367 від 13.01.09