

## Мультифрактальное исследование микрогеометрии поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий

А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, В.Н. Борисюк<sup>1</sup>, А.А. Багдасарян<sup>1,\*</sup>, О.В. Максакова<sup>2</sup>, Е.В. Смирнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Полтавский национальный педагогический университет, ул. Остроградского, 2, 36000 Полтава, Украина

(Получено 15.09.2014; опубликовано online 29.11.2014)

Проведено качественное исследование морфологии (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий в зависимости от потенциала смещения подложки. Для количественного анализа изменения микроскопических неоднородностей применялся двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ. Расчет статистических параметров (обобщенный показатель Херста и мультифрактальный спектр) указывает на соответствие теоретических расчетов и экспериментальных исследований, а именно сглаживание поверхности покрытия с увеличением энергии ионов.

**Ключевые слова:** Нитридные покрытия, Морфология поверхности, Мультифрактальный анализ.

PACS numbers: 81.05.Je, 05.45.Df, 81.70.Jb

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс металлических соединений, содержащих не менее 5 основных элементов. Данный подход к формированию сплавов является принципиально новым, первые серьезные исследования начали проводиться с 1995 года [1-4]. Использование азота при получении покрытий дает возможность значительно повысить комплекс эксплуатационных характеристик, при этом обладая стабильной структурой. Большое разнообразие материалов, которые могут быть использованы в качестве составляющих элементов высокоэнтропийных сплавов, делают данную область материаловедения одним из перспективных направлений получения защитных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами.

Одним из определяющих параметров эксплуатационных характеристик защитных покрытий является морфология поверхности. Контроль микрогеометрии позволяет получать защитные покрытия, к которым предъявляются повышенные требования (высокая стойкость к коррозии, износу и др.). Таким образом, исследование микро- и наномасштабных неровностей поверхности является актуальной задачей как прикладной, так и фундаментальной наук [5-8].

На сегодняшний день качественный анализ шероховатости поверхности возможен с помощью различных экспериментальных методов: атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), а также дифракционные методы с различным типом рассеяния. При этом установлено, что измеряемые статистические величины, описывающие морфологию поверхности, традиционными методами напрямую зависят от шага дискретизации конкретного измерительного прибора. Использование же в качестве альтернативного подхода концепции фрактальной геометрии позволяет устранить такую проблему, так как данный формализм использует инвариантно-масштабные топологические параметры.

Наиболее распространенной методикой анализа морфологии поверхности покрытий, является двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ [10-12]. За счет простой реализации, высокой точности и малости затрат компьютерного времени, метод МФДФА широко используется в различных исследованиях. Определенные с помощью этой методики статистические параметры позволяют не только проанализировать изменение шероховатости, но и описать формы пиков и впадин между различными шероховатыми областями. Таким образом, применение мульти(фрактального) формализма к описанию морфологии поверхности позволяет получить информацию отличную от традиционных методик, что значительно улучшает наше понимание влияния геометрии поверхности на физико-химические свойства, а также позволяет решать множество прикладных задач: оценка качества обработки деталей, задачи механики разрушения, решение контактных задач и многие другие.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Zr-Hf-V-Nb изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавка проводилась нерасходуемым вольфрамовым электродом в охлаждаемой водой медной емкости (подине). Полученные слитки переплавлялись 6-7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 K/s для окончательной гомогенизации состава.

Осаждение покрытий проводили cathode-vacuum-arc методом на установке Булат-6 при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала  $U_s = (-50 - 230)$  V, ток дуги не превышал 85 A, давление остаточных газов 0.0066 Pa, плотность тока на подложке составляла  $95 \div 105$  A/cm<sup>2</sup>, а температура – 400 °C. Скорость осаждения была равна 1.5 нм/сек.

Исследование морфологии поверхности нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов проводилось с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопах JEOL – 7000F.

\* [artemsumdu@ukr.net](mailto:artemsumdu@ukr.net)

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо известно [5, 13, 14], что в процессе вакуумно-дугового осаждения в плазменном потоке характерно наличие макрочастиц (капли или осколки катодного материала), пагубно сказывающиеся на качестве получаемого покрытия. Так чрезмерное количество капельной фракции в покрытие (как на поверхности, так и в объеме конденсата) приводит к возрастанию концентрации макродефектов (пористость, шероховатость). Ввиду различного химического состава капель повышается степень неоднородности физических свойств по поверхности [14]. Анализ литературной периодики [13], показал, что одним из способов устранить данную проблему является повышение энергии напыляемых ионов. Исходя из рис. 1 можно заключить, что повышение потенциала смещения приводит не только к уменьшению размеров капельной фракции, но и их количества. Хорошо видно, что генерируемые вакуумной дугой жидкие капли в большинстве случаев имеют полусферическую форму. Уменьшение концентрации макрочастиц при потенциале смещения  $U_{см} = 100-200$  В очевидно обусловлено тем, что некоторое количество капель отрицательно заряжаются и могут испытывать торможение, и отгаливаться металлической поверхностью [14]. При  $U_{см} > 200$  В наряду с отражением происходит нагрев приповерхностного слоя, что сопровождается плавлением мелких капель. Вследствие их испарения, поверхность покрытия становится гладкой.

Для количественной характеристики структуры поверхности были рассчитаны статистические параметры, описывающие самоподобные объекты. Все

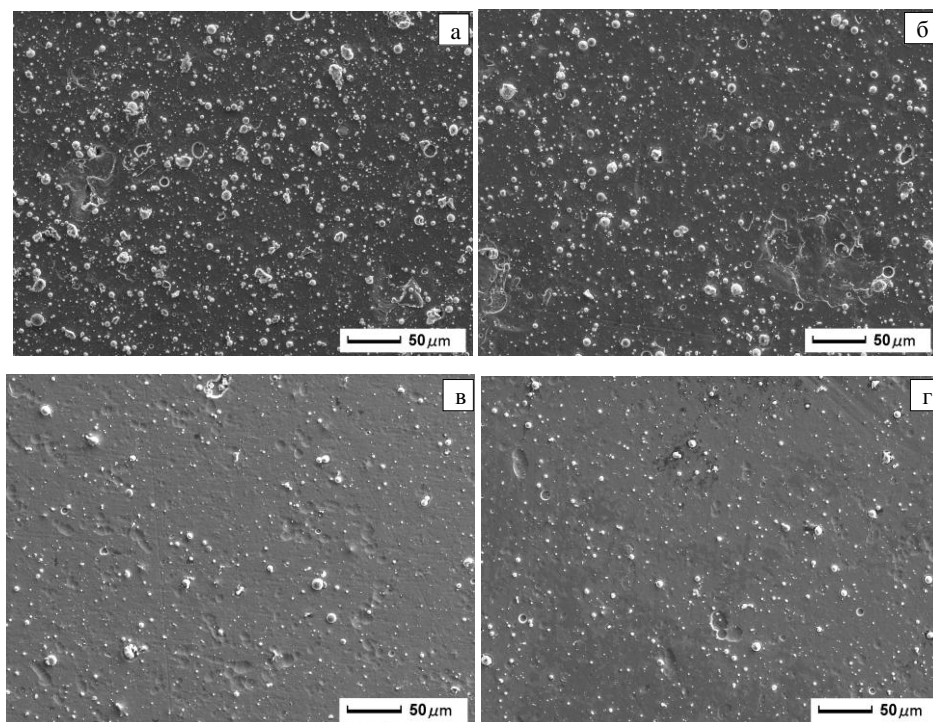
поверхности были исследованы с помощью двумерного мультифрактального флуктуационного анализа. Данный алгоритм позволяет рассчитать основные характеристики самоподобной структуры, а именно: обобщенный показатель Херста и мультифрактальный спектр. Основой данного метода является флуктуационная функция, удовлетворяющая масштабному соотношению:

$$F_q(s) \sim s^{h(q)} \quad (1)$$

де  $s$  – масштабный параметр,  $h(q)$  – обобщенный показатель Херста.

Согласно [10], о фрактальности объекта можно судить по поведению функции  $F_q(s)$ . В случае самоподобной структуры данная функция хорошо аппроксимируется прямой в большом диапазоне временных приращений. В результате проведенных расчетов были построены графики зависимости дисперсии  $F_q(s)$  от масштаба  $s$  при различных значениях параметра деформирования  $q$  для покрытия (рис. 1 а).

Из представленной зависимости на рис. 2 видно наличие линейного участка, что указывает на самоподобное состояние. При этом стоит отметить, что при положительных значениях  $q$  линейная зависимость более ярко выражена, тогда как отрицательные значения приводят к разрушению. С физической точки зрения это в первую очередь связано с некорректным анализом мелких неточностей изображения, что, по-видимому, обусловлено аппаратными ошибками.



**Рис. 1** – Электронно-микроскопические изображения поверхности (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N покрытий, полученных при различных условиях осаждения: а –  $P_N = 2 \times 10^{-1}$  Па,  $U_{см} = 50$  В (№ 510), б –  $P_N = 2 \times 10^{-1}$  Па,  $U_{см} = 100$  В (№ 506), в –  $P_N = 2 \times 10^{-1}$  Па,  $U_{см} = 200$  В (№ 514), г –  $P_N = 2 \times 10^{-1}$  Па,  $U_{см} = 230$  В (№ 523)

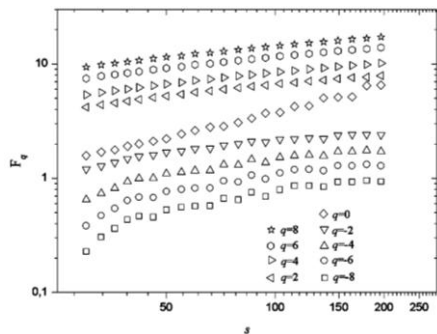


Fig. 2 – Зависимость дисперсии от масштаба  $s$  при различных значениях  $q$  для покрытия, полученного при  $P_N = 2 \times 10^{-1}$  Па,  $U_{см} = 50$  В (№ 510)

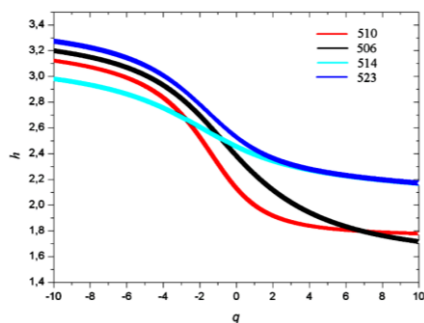


Fig. 3 – Зависимость обобщенного показателя Херста от параметра деформирования  $q$  для различных покрытий

На рис. 3 представлены зависимости обобщенного показателя Херста в зависимости от параметра деформирования  $q$  поверхности образцов, полученных при различных параметрах осаждения. Так общий вид графиков указывает на проявление самоподобного поведения полученными конденсатами. С ростом энергии напыляемых частиц диапазон разброса показателя Херста уменьшается, что свидетельствует о повышении степени равномерности покрытия.

Для более точной оценки анализируемых геометрических поверхностей использую функцию мультифрактального спектра  $f(a)$ . Физический смысл данной функции состоит в том, что она представляет собой Хаусдорфову размерность некоего фрактального подмножества из исходного множества. Анализ подобной функции позволит оценить степень однород-

ности исследуемых поверхностей. Зависимости  $f(a)$  для различных покрытий представлены на рис. 4.

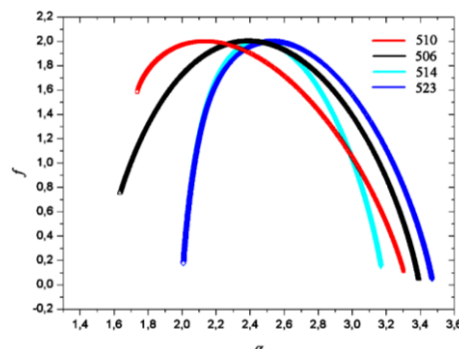


Fig. 4 – Зависимость функции мультифрактального спектра  $f(a)$  для различных образцов

Как видно из сравнения мультифрактальных спектров повышение потенциала смещения приводит к формированию более однородной структуры покрытий. Так уменьшение ширины спектра (510-  $\Delta a = 1,565$ , 506-  $\Delta a = 1,7563$ , 514-  $\Delta a = 1,161$ , 523-  $\Delta a = 1,461$ ) свидетельствует об уменьшении степени неравномерности покрытия, а именно уменьшение количества макрочастиц на поверхности. Стоит отметить, что повышение потенциала смещения приводит к тому, что мультифрактальный спектр  $f(a)$  приобретает более широкий интервал (№ 514 и № 523). С физической точки зрения, это может быть обусловлено баллистическим распылением более легких элементов с формированием кратеров на поверхности.

#### 4. ВЫВОДЫ

Проведенный анализ показывает, что нитридные покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, полученные методом вакуумно-дугового осаждения, обладают самоподобной структурой. Такое утверждение полностью подтверждается рассчитанными мультифрактальными характеристиками. Анализ микрогеометрии поверхности в зависимости от энергии напыляемых ионов указывает на соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

### The Multifractal Investigation of Surface Microgeometry of (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N Nitride Coatings

A.D. Pogrebnjak<sup>1</sup>, V.N. Borisjuk<sup>1</sup>, A.A. Bagdasaryan<sup>1</sup>, O.V. Maksakova<sup>2</sup>, E.V. Smirnova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup> Poltava National Pedagogical University, 2, Ostrogradsky Str., 36000 Poltava, Ukraine

The qualitative investigation of the morphology of (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N nitride coatings depending on the bias potential of the substrate was performed. The two-dimensional multifractal fluctuation analysis was used for the quantitative analysis of the changes in microscopic irregularities. The calculation of statistical parameters (generalized Hurst exponent and multifractal spectrum) indicates compliance with theoretical calculations and experimental studies, namely, smoothing of the coating surface with the increasing ion energy.

**Keywords:** Nitride coating, Surface morphology, Multifractal analysis.

## Мультифрактальне дослідження мікрогеометрії поверхні (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нітридних покриттів

О.Д. Погребняк<sup>1</sup>, В.М. Борисюк<sup>1</sup>, А.А. Багдасарян<sup>1</sup>, О.В. Максакова<sup>2</sup>, К.В. Смирнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

<sup>2</sup> Полтавський національний педагогічний університет, вул. Остроградського, 2, 36000 Полтава, Україна

Проведено якісне дослідження морфології (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N нітридних покриттів залежно від потенціалу зсуву підкладки. Для кількісного аналізу зміни мікроскопічних неоднорідностей використувався двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз. Розрахунок статистичних параметрів (узагальнений показник Херста та мультифрактальний спектр) вказує на відповідність теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень, а саме згладжування поверхні покриття із збільшенням енергії іонів.

**Ключові слова:** Нітридне покриття, Морфологія поверхні, Мультифрактальний аналіз.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. J.W. Yeh, Yu.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen, *Mat. Sci. Forum* **560**, 1 (2007).
2. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Prog. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).
3. A.D. Pogrebnjak, *J. Nanomater.* **2013**, ID 780125 (2013).
4. A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, *Mater. Chem. Phys.* **147**, 1079 (2014).
5. A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys.-Usp.* **52**, 29 (2009).
6. A.D. Pogrebnjak, E.A. Bazyl, *Vacuum* **64**, 1 (2001).
7. O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, *Phys. Met. Metall.* **112**, 188 (2011).
8. A.D. Pogrebnjak, A.G. Ponomarev, A.P. Shpak, Yu.A. Kunitskii, *Phys.-Usp.* **55**, 270 (2012).
9. C. Liu, X.L. Jiang, T. Liu, L. Zhao, W.X. Zhou, W.K. Yuan, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4239 (2009).
10. G.F. Gu, W.X. Zhou, *Phys. Rev. E* **74**, 061104 (2006).
11. A.D. Pogrebnjak, V.N. Borisyuk, A.A. Bagdasaryan, *Cond. Mat. Phys.* **16** No 3, 33803 (2013).
12. I.A. Lyashenko, V.N. Borysiuk, N.N. Manko, *Cond. Mat. Phys.* **17** No 2, 23003 (2014).
13. R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 021101 (2006).
14. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельничкий, В.М. Хороших, *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование* (Киев: Наукова думка: 2012).