

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Багдасарян Артем Анатолійович**



УДК 621.793.539.216.2

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ  
Ti, Hf, Zr, V та Nb**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

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

Суми – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті  
Міністерства освіти і науки України, м. Суми.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор

**Погребняк Олександр Дмитрович,**

Сумський державний університет,  
завідувач кафедри наноелектроніки.

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;

доктор фізико-математичних наук, професор

**Багмут Олександр Григорович,**

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»,

завідувач кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Захист відбудеться «3» квітня 2015 р. о 13-й годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007,  
м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

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

Автореферат розісланий «26» лютого 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02



І. В. Чешко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Зростання вимог, що висуваються до надійності металообробної техніки, обумовлює необхідність розвитку принципово нових концепцій синтезу або вдосконалення захисних покриттів. На цей час із широкого вибору іонно-плазмових методів отримання покриттів на основі хімічних сполук металів із неметалами найбільш перспективним вважається метод вакуумно-дугового осадження. Отримані таким методом захисні покриття мають ряд унікальних експлуатаційних характеристик, що забезпечують надійність техніки, яка працює в умовах сильного зношення.

Ідея додаткового модифікування конденсатів шляхом збільшення кількості складових елементів дозволила регулювати спектр необхідних фізико-механічних властивостей захисних покриттів у широкому діапазоні. На підставі цього нещодавно виявлені нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів, що містять не менше п'яти складових елементів, становлять науковий інтерес, а їх синтез та інтенсивне дослідження властивостей – актуальне завдання матеріалознавства. Так, найрізноманітніше комбінування складових елементів та зміна фізичних параметрів осадження (тиск робочого газу і потенціал зсуву підкладки) дозволяють змінювати структурний стан (розмір зерен, текстуру, залишкові напруги, тощо) та властивості конденсатів у широких межах.

Виходячи з вищевикладеного, існує необхідність у синтезі та дослідженні фізичних властивостей нітридних покриттів перехідних металів на основі високоентропійних сплавів, які отримані методом вакуумно-дугового осадження. Встановлення закономірностей формувань наноструктурних покриттів та вивчення кореляції їх структурно-фазових станів та властивостей становлять науково-практичний інтерес для сучасної фізики твердого тіла.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету в рамках держбюджетних НДР № 0112U001382 «Розробка основ формування надтвердих наноструктурних багатокомпонентних покриттів з високими фізико-механічними властивостями» та № 0113U000137с «Фізичні принципи плазмової технології для комплексної обробки багатокомпонентних матеріалів і покриттів». Здобувач брав участь як виконавець у проведенні наукових досліджень у рамках зазначених НДР.

**Мета роботи і завдання дослідження** полягають у встановленні взаємозв'язку між елементним, фазовим і напружено-деформованим станом та термічною стабільністю, механічними і трибологічними властивостями  $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$  наноструктурних покриттів, та впливу на них технологічних параметрів осадження, а саме тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

1) проведення комплексного дослідження елементного, фазового та напружено-деформованого станів  $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$  покриттів залежно від фізико-технологічних умов осадження;

2) проведення дослідження впливу термічного відпалювання при температурі 873 К на структурно-фазовий стан (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів;

3) виявлення загальних закономірностей взаємозв'язку структурно-фазового стану захисних покриттів та їх механічних і трибологічних властивостей;

4) на основі результатів чисельних розрахунків, що ґрунтуються на мультифрактальному формалізмі встановлення характеру зміни мікрогеометрії покриттів.

**Об'єкт дослідження** – процеси фазоутворення та їх взаємозв'язок з фізико-механічними властивостями багатоконпонентних нітридних покриттів.

**Предмет дослідження** – елементний і фазовий склад, термічна стійкість, напружено-деформований стан, механічні й трибологічні властивості наноструктурних (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані при різних технологічних параметрах осадження.

**Методи отримання та дослідження зразків:** вакуумно-дугове осадження покриттів, растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, метод резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР), вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС), мас-спектрометрія тліючого розряду (МСТР), метод РІХЕ, рентгеноструктурний аналіз, метод позитронної анігіляції, метод вимірювання мікротвердості за Віккерсом, двовимірний метод мультифрактального флуктуаційного аналізу.

**Наукова новизна.** Рівень новизни отриманих результатів визначається наступними положеннями:

1. Вперше проведено дослідження елементного, фазового та напружено-деформованого станів (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані методом вакуумно-дугового осадження. Встановлено, що в усіх наноструктурних покриттях формується твердий розчин з ГЦК-кристалічною ґраткою типу NaCl із переважною орієнтацією (111) паралельною підкладці.

2. Термічне відпалювання при 873 К приводить до незначної зміни фазового складу покриття, яке отримане в умовах низького радіаційного впливу та тиску робочого газу ( $U_{zc} = 100$  В,  $P_N = 0,1$  Па), а саме формування окислів  $TiO_2$  та  $MeTiO_4$ , де Me відповідає Zr і Hf елементам.

3. Вперше визначені закономірності впливу термічного відпалювання на деформований стан (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані при різному тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки. Встановлено, що формування сильнотекстурованого стану та високого рівня мікродеформації в покритті підвищує його стійкість до окислення.

4. На основі чисельних розрахунків та експериментальних досліджень вперше встановлено характер зміни мікрогеометрії (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів залежно від фізико-технологічних параметрів осадження. Виявлено, що використання високого потенціалу зсуву ( $> 200$  В) приводить до підвищення ступеня рівномірності поверхні, що характеризується зменшенням ширини мультифрактального спектра.

**Практичне значення отриманих результатів.** Фундаментальне значення наукових результатів, які отримані в ході виконання дисертаційної роботи, полягає у розширенні уявлень про закономірності формування фазової структури та як наслідок

напружено-деформованого стану, термічної стійкості і механічних та трибологічних властивостей (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані вакуумно-дуговим осадженням. Результати дослідження кристалічної структури, морфології поверхні, елементного складу та напружень можуть застосовуватися для прогнозування властивостей нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів. Прикладний характер результатів дисертації полягає в їх використанні для розробки фізико-технологічних основ для отримання покриттів з необхідним структурно-фазовим станом та властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертант брав участь у пошуку та аналізі літературної періодики, яка присвячена темі дисертаційного дослідження, а саме нітридним покриттям на основі високоентропійних сплавів. Разом із науковим керівником доктором фіз.-мат. наук Погребняком О. Д. були визначені мета та завдання дослідження, обрані експериментальні та теоретичні методи дослідження нанокристалічних нітридних покриттів. Участь автора полягає в інтерпретації основних результатів (обробка спектрів РЗР, ВІМС та МСТР, розшифрування дифрактограм та електронограм від покриттів та ін.), чисельному розв'язанні поставлених задач, а також обговоренні результатів та написанні публікацій як у співавторстві, так і самостійно. Осадження нітридних покриттів проводилося за участю проф. Андреева А.О., дослідження фазового та елементного складу, термічної стійкості проводилося за участю проф. Погребняка О.Д., доц. Бондаря О.В., проф. Конарски П. та проф. Комарова Ф.Ф.. Отримання результатів механічних та трибологічних досліджень проводилося у співпраці з проф. Бересневим В.М., аналіз напружено-деформованого стану проводився спільно з проф. Соболев О.В. та Abadías G. Розрахунок статистичних параметрів методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу проводився разом з докторантом Борисюком В.М. Особисто автором підготовлені статті [3, 4, 5] та тези [6-11]. Статті [1, 2] написані у співавторстві. Основна частина результатів доповідалася автором на конференціях.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: II та III Міжнародних конференціях «Nanomaterials. Application and properties» (Алушта, 2012, 2013 рр.); 22–24-й Міжнародних конференціях «СВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (Севастополь, 2012, 2013, 2014 рр.); VI Міжнародній науково-інноваційній молодіжній конференції «Сучасні твердофазні технології: теорія, практика і інноваційний менеджмент» (Тамбов, 2014 р.).

**Публікації.** Основні матеріали дисертаційної роботи опубліковані в 11 працях, з яких 5 статей у фахових наукових журналах, 3 статті в матеріалах конференцій та 3 тез доповідей на наукових конференціях, 7 праць у виданнях, які індексуються базою даних Scopus.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 140 сторінок, містить 36 рисунків і 12 таблиць. Список використаних джерел складається із 179 найменувань, безпосередньо пов'язаних з інтерпретацією експериментальних результатів.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведена загальна характеристика роботи, обґрунтована актуальність теми дисертації, визначені мета та завдання роботи, предмет, об'єкт і методи досліджень, сформульована наукова новизна і практична цінність одержаних результатів, визначений особистий внесок здобувача, наведена інформація про апробацію результатів роботи і публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** «Структура та властивості високоентропійних сплавів і нітридів на їх основі» проведено літературний огляд наукових праць, які присвячені вивченню структурно-фазового стану та фізико-хімічних властивостей високоентропійних сплавів і нітридних покриттів на їх основі. У першому підрозділі з точки зору термодинаміки стисло розглянуті основні особливості високоентропійних сплавів. Другий підрозділ складається з відомостей про методи одержання високоентропійних сплавів (метод лиття, механічне легування та ін.) та їх структуру і фізико-механічні властивості.

Більш детально описані методи осадження нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів, закономірності їх формування структурно-фазового стану залежно від фізичних параметрів осадження: тиску та складу робочої атмосфери, потенціалу зсуву підкладки та її температури. Особливу увагу приділено огляду літератури з вивчення фізико-механічних властивостей нітридних покриттів, дослідження термічної стійкості та виявлення чинників, що обумовлюють подібні властивості.

На основі проведеного аналізу літературних джерел були визначені мета й завдання дисертаційної роботи, обґрунтована актуальність дослідження структурно-фазового стану та експлуатаційних характеристик нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів.

У **другому розділі** «Методика отримання та дослідження наноструктурних покриттів» детально розглянуті методи осадження та дослідження (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів.

Обґрунтована доцільність вибору складових елементів, з яких виготовлялися Ti-Hf-Zr-V-Nb катоди методом вакуумно-дугового плавлення в атмосфері високочистого аргону. Характеристики елементів, що використовувалися для формування покриттів, наведені у підрозділі 2.1.

Отримання (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів здійснювалося методом вакуумно-дугового осадження на установці «Булат-6». В якості підкладок використовувалась сталь 12X18H9T (дослідження морфології, елементного складу, структурно-фазового і напружено-деформованого станів та механічних властивостей) та диски, виготовлені зі сталі 45 діаметром  $d = 50$  мм і товщиною  $h = 5$  мм (трибологічні вимірювання). Покриття були отримані при таких параметрах осадження: струм дуги – не перевищував 85 А; тиск залишкових газів –  $6,6 \cdot 10^{-3}$  Па; потенціал зсуву підкладки – (-40 – -230 В); густина іонного струму на підкладці – 95 – 105 А/см<sup>2</sup>; швидкість осадження – 1,5 нм/с; тиск робочої атмосфери – 0,03 – 0,7 Па.

У підрозділі 2.2 наведено відомості про методи дослідження структури і властивостей одержаних покриттів. Морфологія поверхні нітридних покриттів

досліджувалась за допомогою растрових електронних мікроскопів JEOL-7000F і JEOL-6010LA InTouchScore. З метою аналізу мікрогеометрії покриттів, отримані зображення поверхонь оброблялись числовим методом, а саме з використанням двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу.

Для дослідження елементного складу зразків використовувались метод енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (ЕРМ) та резерфордівського зворотного розсіювання. Оскільки метод РЗР є еталонним при вимірюванні концентрації тільки важких елементів, то з метою отримання інформації про наявність домішок, а також про розподіл елементів з глибиною проводились дослідження покриттів методом вторинної іонної мас-спектрометрії на SAJW-05-аналізаторі з іонною гарматою (прилад Physical Electronics 06-350E) та квадрупольним мас-аналізатором (прилад QMA-410 Balzers) та мас-спектрометрії тліючого розряду на SMWJ-01-аналізаторі з квадрупольним мас-аналізатором (прилад SRS-300).

Для отримання карт розподілу елементів в покриттях після термічного відпалювання використовувався метод PIXE (particle induced X-ray emission) на базі електростатичного прискорювача ІПФ НАНУ.

Аналіз структури та фазового складу (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів проводили за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (прилад JEOL2100F) та рентгенівської дифрактометрії (прилади ДРОН-3М і Rigaku RINT-2500-MDG) у фільтрованому випромінюванні Cu-K $\alpha$ . Дослідження напружено-деформованого стану проводилося за допомогою методу рентгенівської тензометрії ( $\sin^2\psi$ -метод) та його модифікації, які придатні для вивчення конденсатів із сильною текстурою аксіального типу.

Механічні характеристики вимірювались за допомогою мікротвердоміра виробництва компанії "CSM Systems AG" та цифрового мікротвердоміра DM8-B (методом Віккерса). Витримка усіх зразків під навантаженням становила 10 с. На кожному зразку проводилося не менше 5 вимірювань.

Вивчення трибологічних характеристик проводилося на автоматизованій машині тертя High-Temperature Tribometer фірми «CSM Instruments» на повітрі за схемою куляка – диск при температурі  $T = 293$  К.

Термічне відпалювання покриттів здійснювалося впродовж 30 хвилин у печі Vacutherm-Ceram VT 1200 при температурі 873 К та тиску залишкової атмосфери 100 Па.

У **третьому розділі** «Вплив параметрів осадження і термічного відпалювання на елементний та фазовий склад покриттів» наведені результати дослідження впливу параметрів осадження (тиску робочої атмосфери та потенціалу зсуву підкладки) на елементний та фазовий склад, напружено-деформований стан та термічну стійкість покриттів. Даний розділ складається з чотирьох підрозділів.

У першому підрозділі представлені результати дослідження морфології поверхні (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів (рис. 1) та елементного аналізу. Встановлено, що підвищення фізичних параметрів осадження (тиск робочого газу та потенціал зсуву підкладки) сприяє формуванню більш рівної поверхні, тоді як при низьких їх

значеннях спостерігалось підвищення шорсткості поверхні за рахунок осадження крапель розплавленого матеріалу мікронних розмірів.

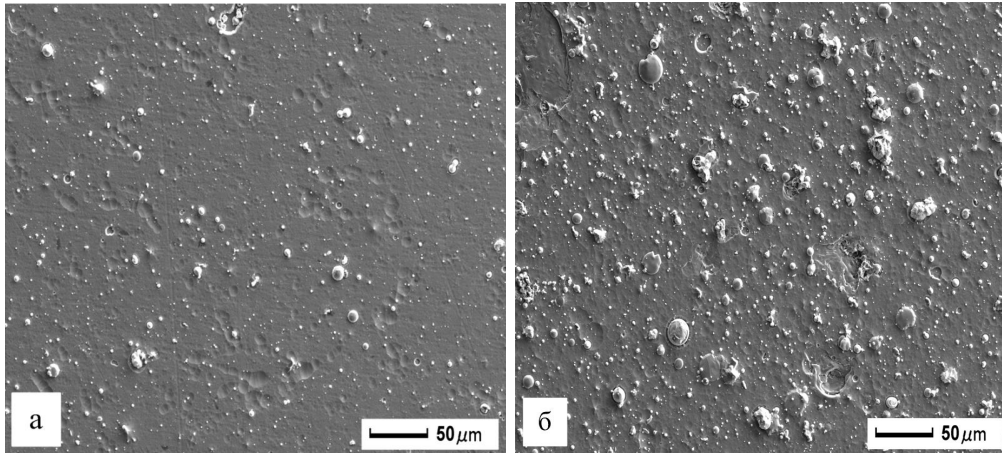


Рис. 1. Морфологія поверхні (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані при  $U_{zc} = 200$  В,  $P_N = 0,2$  Па (а) та  $U_{zc} = 100$  В,  $P_N = 0,03$  Па (б)

У таблиці 1 подані режими осадження та результати дослідження елементного аналізу (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів. З наведених даних добре видна відповідність складових елементів покриттів та розпиленних катодів. Дослідження елементного аналізу покриттів виявило, що підвищення енергії іонів (в результаті процесів вторинного розпилення) супроводжується зменшенням концентрації V, N та Hf та збільшенням Zr і Nb у покритті. Ймовірно, це пов'язано з їх неоднорідним розподілом із глибиною в катоді. За рахунок високої спорідненості обраних елементів до азоту (ентальпія змішування) при невисоких потенціалах зсуву тиск робочого газу є вирішальним фактором, що впливає на концентрацію атомів азоту в покритті.

Результати елементного аналізу засвідчують, що максимальна концентрація азоту (51,13 %) була виявлена в зразку № 507, який отриманий при  $P_N = 0,5$  Па та  $U_{zc} = 50$  В, а мінімальна концентрація атомів азоту була виявлена в зразку № 515 ( $P_N = 0,03$  Па та  $U_{zc} = 200$  В).

Використання взаємодоповнювальних методів мікроаналізу (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурного покриття (№ 509), таких як: ЕРМ, РЗР, ВІМС і МСТР, дозволили виявити однорідний розподіл складових елементів у приповерхневому шарі, наявність тонкої оксидної плівки (ZrO, NbO, HfO і ZrO<sub>2</sub>) на поверхні та неконтрольованих домішок (Н, С і О), що, очевидно, пов'язано із впливом залишкових газів у робочій камері.

Аналіз розподілу елементів із глибиною методами ВІМС та МСТР показав, що профілі, які відповідають Hf-, V-, Nb- і Zr-елементам, однакові незалежно від методу аналізу, а саме спостерігається монотонне зменшення їх концентрації в покритті. Отримані профілі методом мас-спектроскопії тліючого розряду свідчать про збільшення та зменшення концентрації Ti і N елементів із глибиною покриття відповідно, тоді як метод ВІМС свідчить про їх однорідний розподіл.



**Результати дослідження елементного аналізу (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N покриттів, які осаджені при різних параметрах осадження**

Номер серії	$U_{zc}$ , В	$P_N$ , Па	Концентрація, %					
			N	Ti	V	Zr	Nb	Hf
509	100	0,03	44,70	25,31	4,57	7,60	7,99	9,83
515	200	0,03	36,05	20,13	2,28	17,12	17,50	6,93
510	50	0,2	49,11	19,67	5,65	7,68	8,24	9,64
506	100	0,2	49,05	22,92	5,04	6,84	7,47	8,68
514	200	0,2	47,69	16,41	1,93	13,34	13,90	6,72
523	230	0,2	43,44	17,80	1,45	16,39	16,99	3,92
507	50	0,5	51,13	25,31	4,72	5,70	6,31	6,84
505	110	0,5	49,15	16,63	5,91	8,17	8,88	11,26
513	40	0,08	–	34,66	8,88	19,53	23,16	13,76
512	200	0,08	46,65	17,03	2,79	12,01	12,54	8,99
508*	100	0,1	–	57	5	18	5	13
504*	200	0,7	–	44	5	30	5	14

\*–дані, отримані методом РЗР

З урахуванням швидкості розпилення для ВІМС-методу (2,8 нм/хв) і МСТР-методу (5,7 нм/с) товщина досліджуваного (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття становить від 3 до 4 мкм.

У другому підрозділі наведені результати дослідження структурно-фазового стану (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів. Результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 2) свідчать, що для нітридних покриттів усі лінії на дифрактограмах відповідають відбиткам від кристалографічних площин (111), (200), (220) і (311) ГЦК-гратки зі структурою за типом NaCl (табл. 2). Ніяких інших фаз виявлено не було.

Порівняння дифрактограм від покриттів, які отримані при різних фізичних параметрах осадження, свідчить про зміщення ліній на дифрактограмах у бік малих кутів. При цьому варто відзначити, що з підвищенням енергії іонів відбувається зміна напрямку росту кристалітів, що, очевидно, пов'язано з впливом радіаційного фактора (покриття № 505 і 507,  $U_{zc} = 50$  В і  $U_{zc} = 100$  В відповідно). Визначення субструктурних параметрів проводилося за уширенням дифракційного піка (111). Середній розмір ОКР покриттів залежно від потенціалу підкладки змінювався від 30 до 90 нм.

Аналіз дифрактограми від покриття, яке отримане за відсутності азотної складової ( $P_N = 0,08$  Па та  $U_{zc} = 40$  В), засвідчив формування монотекстурного стану з переважною орієнтацією (110), паралельною напрямку падіння потоку частинок, і періодом гратки  $a = 0,3371$  нм та розміром ОКР від 75 – 80 нм.

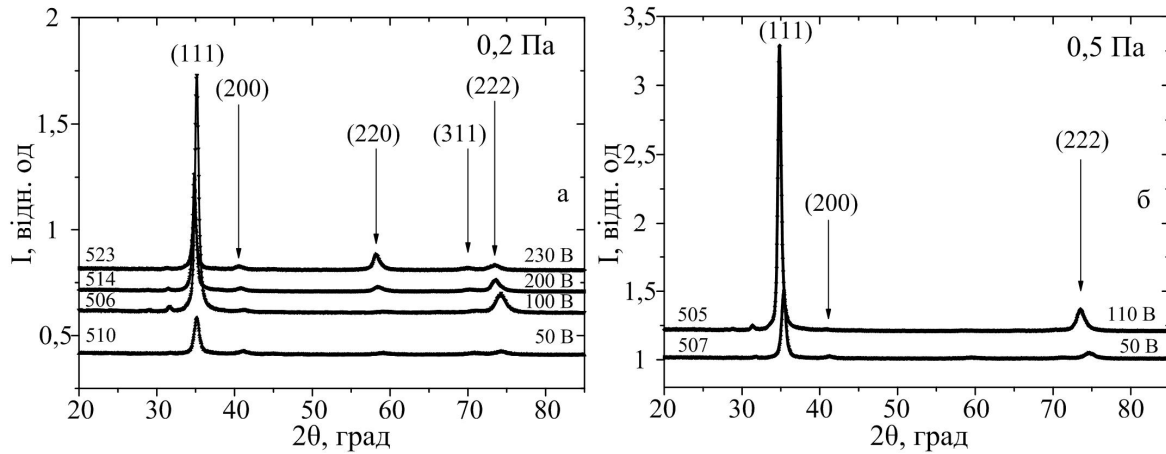


Рис. 2. Дифрактограми від покриттів, які отримані при тисках робочого газу  $P_N = 0,2$  Па (а) і  $P_N = 0,5$  Па (б) та потенціалах підкладки ( $U_{zc} = 50 - 230$  В)

Таблиця 2

### Розшифрування дифрактограм від (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів

№ покриття (умови осадження)	I, в.од.	2θ, град	d, нм	hkl	a, нм
510 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_{zc} = 50$ В)	171	35,20	0,254	(111)	0,4395
	14	41,10	0,219	(200)	
	12	59,10	0,156	(220)	
	12	70,85	0,133	(311)	
	19	74,30	0,127	(222)	
506 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_{zc} = 100$ В)	1115	35,15	0,255	(111)	0,4380
	—	—	—	—	
	—	—	—	—	
	92	74,30	0,127	(222)	
514 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_{zc} = 200$ В)	307	34,85	0,257	(111)	0,4435
	15	40,60	0,222	(200)	
	77	58,20	0,158	(220)	
	12	70,00	0,134	(311)	
523 ( $P_N = 0,2$ Па, $U_{zc} = 230$ В)	555	34,80	0,257	(111)	0,4408
	12	40,60	0,222	(200)	
	23	58,30	0,158	(220)	
	—	—	—	—	
507 ( $P_N = 0,5$ Па, $U_{zc} = 50$ В)	483	35,35	0,253	(111)	0,4362
	16	41,35	0,218	(200)	
	—	—	—	—	
	43	74,50	0,127	(222)	
505 ( $P_N = 0,5$ Па, $U_{zc} = 110$ В)	2072	34,85	0,257	(111)	0,4405
	—	—	—	—	
	—	—	—	—	
	160	73,50	0,128	(222)	

Результати дослідження напружено-деформованого стану (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів залежно від потенціалу зсуву підкладки представлені у підрозділі 3.3.

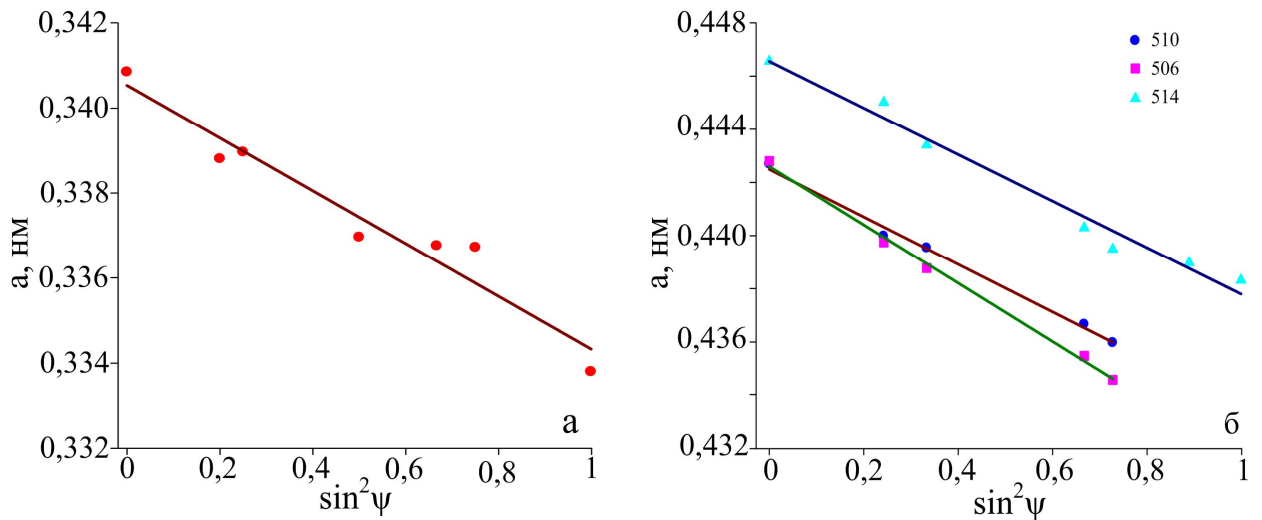


Рис. 3. Залежності параметра ґратки від  $\sin^2\psi$  для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані за відсутності робочого газу (№ 513,  $U_{zc} = 40$  В,  $P_N = 0,08$  Па (а) та при  $P_N = 0,2$  Па,  $U_{zc} = 50, 100, 200$  В (№ 510, 506, 514)(б)

Проведений аналіз напружено-деформованого стану для осі текстури [111] нітридних покриттів (№ 510, 506, 514) високоентропійного сплаву Ti-Hf-Zr-V-Nb залежно від потенціалу зсуву показав наявність стискаючих напружень від -5 до -8 ГПа (рис. 3). Такі високі значення напружень, очевидно, пов'язані з наявністю великої кількості складових елементів, а саме: серйозними викривленнями кристалічної ґратки, спричиненими надмірною невідповідністю атомних радіусів, а також із так званим «atomic peening» ефектом, пов'язаним у першу чергу з впровадженням власних міжвузлових та домішкових атомів робочої атмосфери. У покритті, яке отримане за відсутності робочого газу, розвиваються стискаючі напруження  $\approx -2,2$  ГПа.

Дослідження впливу термічного відпалювання при температурі 873 К на фазовий стан покриттів (№ 504 і 508) проведено у підрозділі 3.4. В якості зразків були вибрані покриття, які отримані при різних параметрах осадження, а саме за найбільшого і найменшого тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки: № 504 ( $U_{zc} = 200$  В,  $P_N = 0,7$  Па) і № 508 ( $U_{zc} = 100$  В,  $P_N = 0,1$  Па).

Структурно-фазовий стан покриттів до та після термічного відпалювання показано на рис. 4.

Для обох серій зразків властиве формування чіткої текстури з віссю [111] у вихідному стані. Аналіз фазового складу конденсатів системи (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N 504-ї серії засвідчив відсутність істотних змін структурно-фазового стану покриттів у результаті термічного відпалювання (які б фіксувались на дифрактограмі), тоді як для 508-го зразка термообробка призводить до зменшення інтенсивності від текстурованих рефлексів ГЦК-металевої кристалічної ґратки за типом NaCl та

формування рефлексів на малих кутах, що відповідають окислам  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 01-0562) та  $\text{MeTiO}_4$ , де Me відповідає Zr і Hf елементам. Розмір кристалітів, визначених методом Дебая-Шерера, для 514-го зразка становить 55 – 58 нм, тоді як для 508-го – 48 – 55 нм до відпалювання.

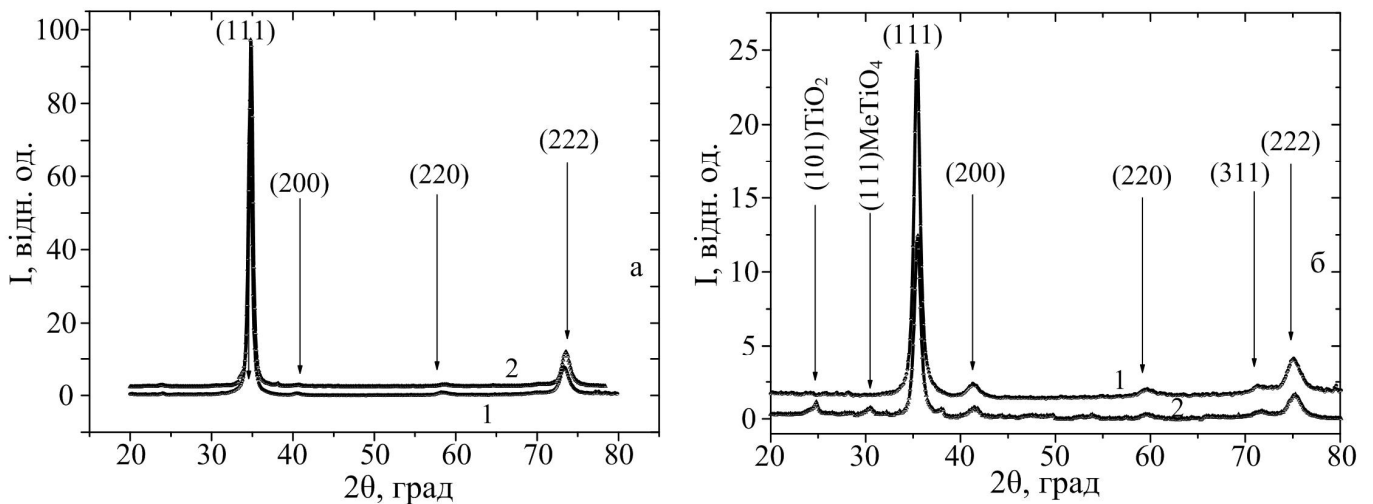


Рис. 4. Дифрактограми від покриттів, які отримані при  $U_{zc} = 200 \text{ В}$ ,  $P_N = 0,7 \text{ Па}$  № 504 (а) та  $U_{zc} = 100 \text{ В}$ ,  $P_N = 0,1 \text{ Па}$  № 508 (б) до (1) і після (2) термічного відпалювання

Обробка даних електронно-мікроскопічних досліджень виявила зменшення періоду ґратки відповідно до термічного відпалювання для 504-ї серії – від 0,442 до 0,432 нм, для 508-ї серії – від 0,438 до 0,437 нм. Зменшення періоду ґратки внаслідок термообробки, очевидно, пов'язане з усуненням точкових дефектів, які сформувались в процесі осадження плівки.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали (рис. 5), що середній розмір зерен становить 50 – 60 нм. Відносно невелике збільшення розмірів зерен, ймовірно, пов'язане зі слабкою об'ємною дифузією атомів за рахунок їх різномірності та невеликою температурою відпалювання.

Аналіз деформованого стану для 504-ї серії показує часткову релаксацію деформації стиснення: від -2,76 % у вихідному стані до значення -2,59 % після відпалювання. У випадку нітридного покриття (№ 508), яке отримане при більш низьких значеннях тиску робочого газу та потенціалу зсуву підкладки, термічне відпалювання призводить до більш значної зміни напружено-деформованого стану від -1,9 % до -0,7 %.

Як впливає з результатів дослідження фазового складу та деформованого стану сильнотекстуроване нітридне покриття 504-ї серії має більш високу стійкість до формування окислів ніж покриття 508-ї серії. Це обумовлено наявністю високого рівня деформації стиснення у вихідному стані (-2,76%) та великим ступенем заповнення октаедричних міжвузлів у ГЦК-ґратці атомами азоту, що забезпечує в достатній мірі щільний стан покриття та перешкоджає дифузії атомів кисню вглиб покриття.

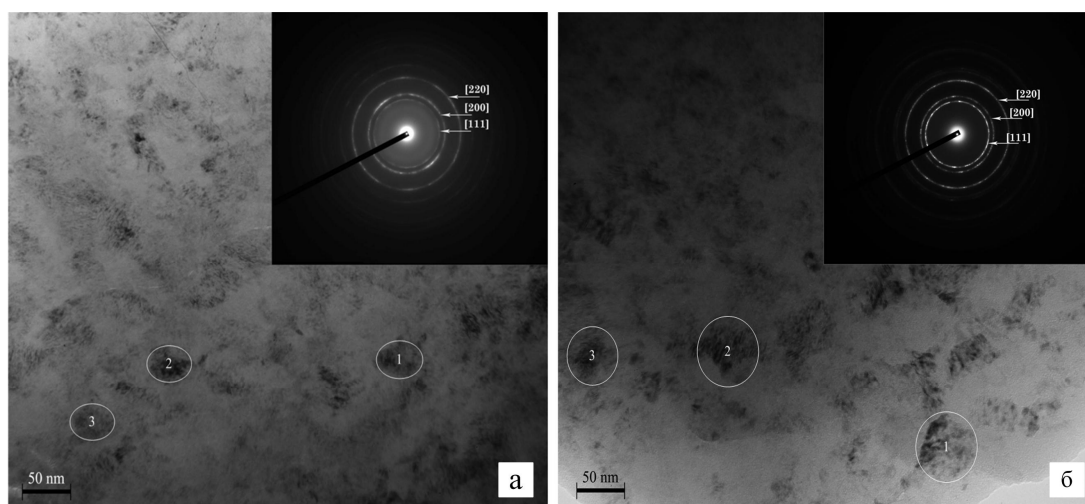


Рис. 5. Мікроструктура нітридних покриттів, які отримані при  $U_{zc} = 200$  В,  $P_N = 0,7$  Па № 504 (а) та  $U_{zc} = 100$  В,  $P_N = 0,1$  Па № 508 (б). На вставках приведені відповідні електронограми, кружками позначені зерна

У четвертому розділі «Механічні і трибологічні характеристики нітридних покриттів на основі Ti, Hf, Zr, V, Nb і N» приводяться результати досліджень впливу фізичних параметрів осадження на твердість та модуль Юнга, а також коефіцієнти тертя та фактор зносу. Даний розділ складається з двох підрозділів.

У першому підрозділі наведені результати вимірювання твердості та модуля пружності (табл. 3). Результати дослідження механічних характеристик показали, що покриття № 506, яке отримане при  $U_{zc} = 100$  В і  $P_N = 0,2$  Па, має твердість ( $H$ ) 28,7 ГПа і модуль Юнга ( $E$ ) 361 ГПа при навантаженні 500 мН. Застосування більш високого потенціалу зсуву підкладки (-200 В) приводить до незначного підвищення міцності покриття  $H = 29,5$  ГПа і  $E = 373$  ГПа (№ 514), що очевидно пов'язано зі збільшенням розмірів кристалітів (від 65 до 78 нм). Покриття № 507, яке отримане при потенціалі зсуву (50 В), має нижчі механічні характеристики ( $H = 21$  ГПа і  $E = 337$  ГПа). Індекс пластичності для всіх зразків змінюється від 0,0656 до 0,091, що відповідає наноструктурному стану.

Експериментальні дані з вимірювання мікротвердості за Віккерсом наведені в табл. 4. З приведених даних витікає, що твердість нітридних покриттів залежно від фізичних параметрів осадження знаходиться в діапазоні від 36 до 43 ГПа. Одержані результати свідчать, що застосування потенціалу зсуву 230 В призводить до значного зменшення твердості покриття (до 36 ГПа), що обумовлено релаксацією іонно-індукованих дефектів. Необхідно відзначити, що максимальне значення твердості (43 ГПа) властиве покриттю (№ 505), для якого характерна найбільш сильна текстура росту (111). Зазначимо, що плоскість із (111) текстурою є найбільш щільноупакованою для ГЦК кристалічної ґратки.

Другий підрозділ присвячений вивченню трибологічних характеристик (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані при  $U_{zc} = 230$  В,  $P_N = 0,2$  Па (№ 523) (табл. 5) – такі покриття містять мінімальний вміст крапельної фракції на поверхні.

Нанесення нітридних покриттів (товщиною 4,0 мкм) у середовищі реакційного газу азоту методом вакуумно-дугового осадження на поліровану поверхню

сталевого диска призводить до підвищення шорсткості від 0,088 до 0,36 мкм, що очевидно пов'язане з присутністю на поверхні мікрочасток та кратерів.

Таблиця 3

**Результати вимірювання механічних характеристик для покриттів, які отримані при різних параметрах осадження**

Номер покриттів	Навантаження, мН	Глибина проникнення, нм	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$
506	500	993	28,7	361	0,0859
	750	1289	26,3	327	0,0867
	1000	1552	24,9	313	0,0858
507	500	1119	21	337	0,0673
	750	1430	20,4	336	0,0656
	1000	1654	21	310	0,0731
514	500	987	29,5	373	0,0855
	750	1271	27,2	338	0,0869
	1000	1519	26,6	316	0,0910

Таблиця 4

**Результати вимірювання мікротвердості за Віккерсом**

Покриття	$H$ , HV
$U_{zc} = 110$ В, $P_N = 0,5$ Па (№ 505)	4316 HV 0,1
$U_{zc} = 100$ В, $P_N = 0,03$ Па (№ 509)	4158 HV 0,1
$U_{zc} = 200$ В, $P_N = 0,08$ Па (№ 512)	4118 HV 0,1
$U_{zc} = 230$ В, $P_N = 0,2$ Па (№ 523)	3598 HV 0,1

Таблиця 5

**Трибологічні характеристики (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття, яке отримане при  $U_{zc} = 230$  В,  $P_N = 0,2$  Па**

Покриття	Коефіцієнт тертя $\mu$		Фактор зносу, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	вихідний	при випробуваннях	контртіла ( $\times 10^{-5}$ )	покриття ( $\times 10^{-5}$ )
(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N	0,469	1,19	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

Аналізуючи дані трибологічних вимірювань, відмітимо, що осадження (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів (№ 523) на сталевий диск приводить до підвищення коефіцієнта тертя від 0,67 до 1,19. Важливо відзначити, що окрім високого коефіцієнта тертя (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття демонструє помітне підвищення фактора зносу від  $0,039 \times 10^{-5}$  до  $35,36 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ . Аналіз мікроскопічних зображень доріжок тертя досліджуваного покриття виявив наявність слідів подряпин та частинкоподібних продуктів зношування, що свідчить про абразивний характер зношування покриттів.

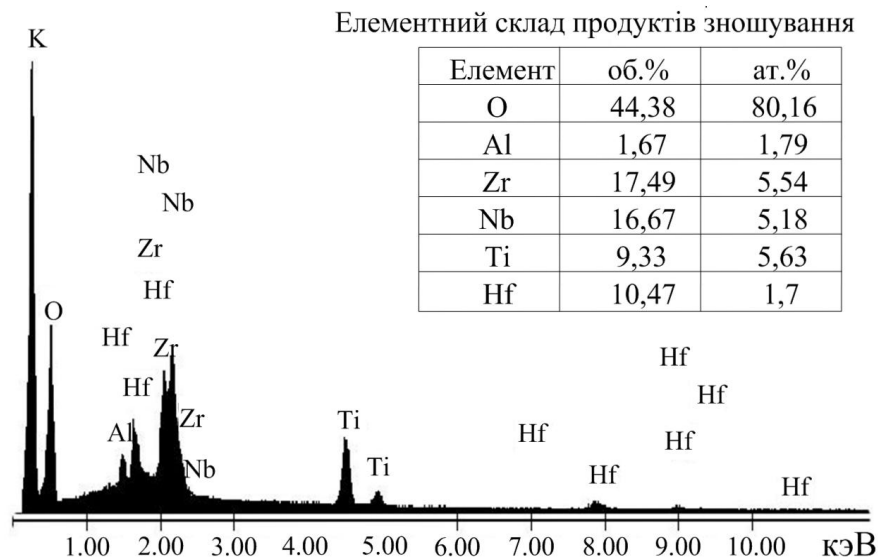


Рис. 6. Енергодисперсійний спектр продуктів зношування (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття (№ 523)

Енергодисперсійний спектр (рис. 6) свідчить про наявність окислу алюмінію на поверхні покриттів, що, очевидно, пов'язане з перенесенням матеріалу контртіла, а також складових елементів покриття – Ti, Hf, Nb і Zr, окрім атомів V, що, ймовірно, пов'язане з його малою концентрацією.

У п'ятому розділі «Мультифрактальний аналіз мікрогеометрії поверхонь нітридних покриттів» проведена кількісна оцінка зміни морфології поверхні (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів залежно від потенціалу зсуву підкладки, використовуючи двовимірний мультифрактальний флуктуаційний аналіз.

Для дослідження були вибрані покриття, які осаджені при тиску робочого газу  $P_N = 0,2 \text{ Па}$  та потенціалу зсуву підкладки 50, 100, 200, 230 В. Із електронно-мікроскопічних досліджень витікає, що краплі здебільшого мають півсферичну форму. Зменшення концентрації макрочастинок при потенціалі зсуву  $U_{zc} = 100 - 200 \text{ В}$ , очевидно, обумовлене тим, що деяка кількість крапель негативно заряджається і може зазнавати гальмування та відштовхуватися металевою поверхнею.

Про фрактальну будову поверхні зразка можна зробити висновок з поведінки усередненої флуктуаційної функції  $F_q(s)$ . Для об'єктів з мультифрактальною структурою характер функції  $F_q(s)$  буде відрізнятися для різних значень параметра

деформування  $q$ . У разі самоподібної структури ця функція добре апроксимується прямою у великому діапазоні масштабу (рис. 8).

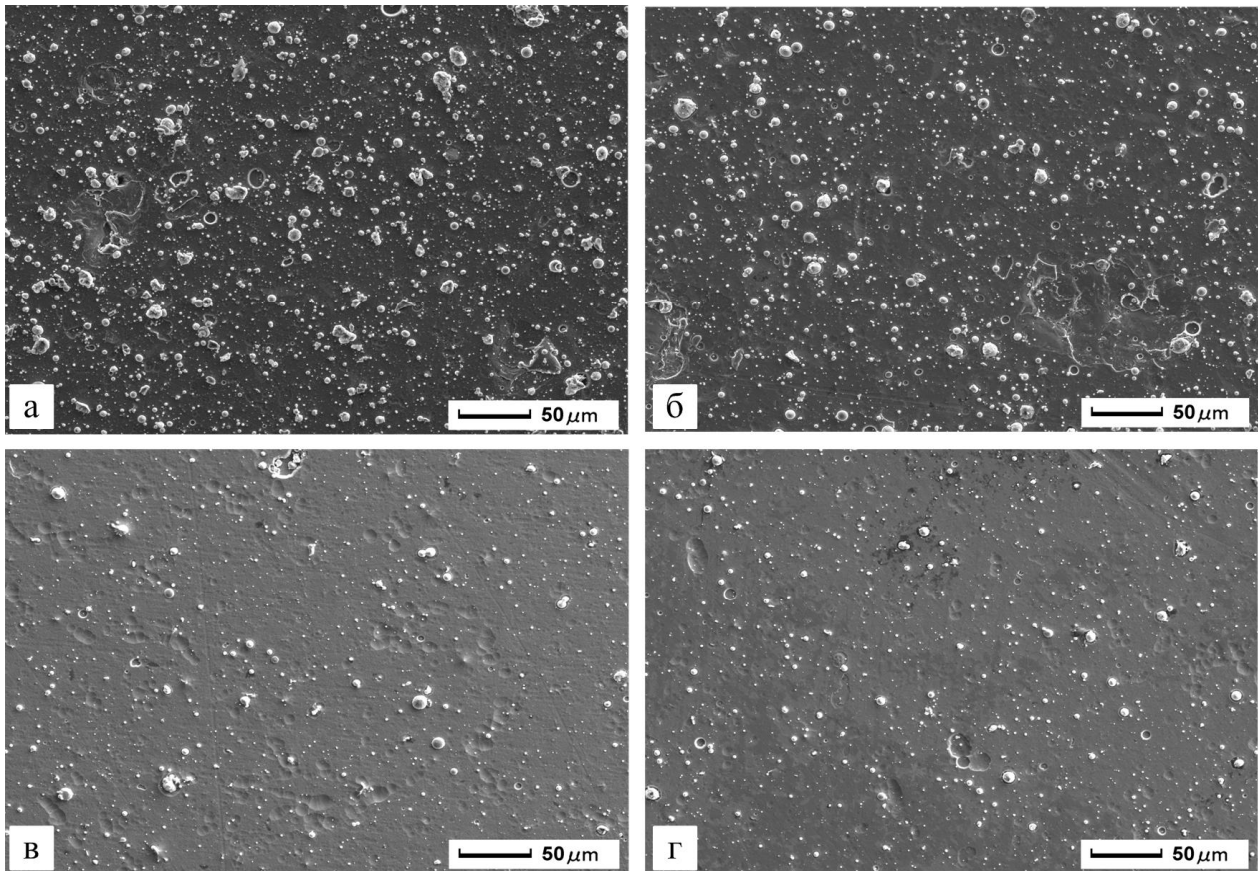


Рис. 7. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні  $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$  покриттів, які отримані за різних умов осадження:  $P_N = 0,2$  Па,  $U_{zc} = 50$  В (а);  $U_{zc} = 100$  В (б);  $U_{zc} = 200$  В (в);  $U_{zc} = 230$  В (г)

Необхідно відзначити, що при позитивних значеннях  $q$  лінійна залежність більш яскраво виражена, тоді як негативні значення призводять до руйнування лінійного вигляду. З фізичної точки зору це в першу чергу пов'язане з некоректним аналізом дрібних неточностей зображення, що, можливо, зумовлене апаратними помилками.

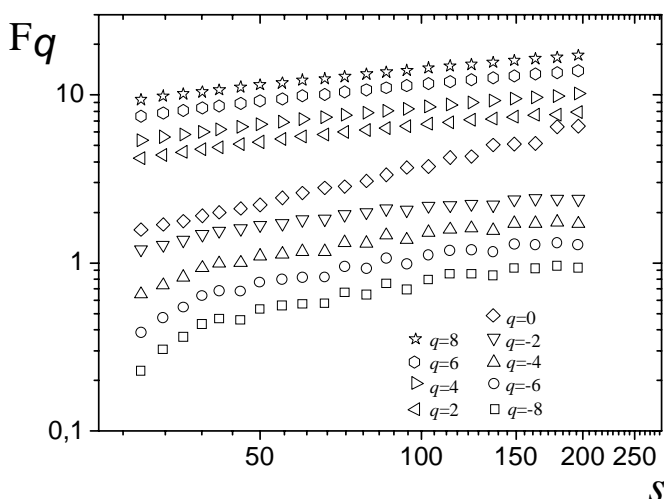


Рис. 8. Залежність дисперсії  $F_q$  від масштабу  $s$  при різних значеннях  $q$  для покриття, яке отримане при  $P_N = 0,2$  Па,  $U_{zc} = 50$  В (№ 510)

На рисунку 9 представлені залежності узагальненого показника Херста від параметра деформування  $q$  і функція мультифрактального спектра  $f(\alpha)$ . Так, з наведених графіків (рис. 8 а) можна



зробити висновок про прояв самоподібної поведінки отриманими конденсатами. Зі зростанням енергії іонів діапазон розкиду показника Херста зменшується, що свідчить про підвищення ступеня рівномірності покриття.

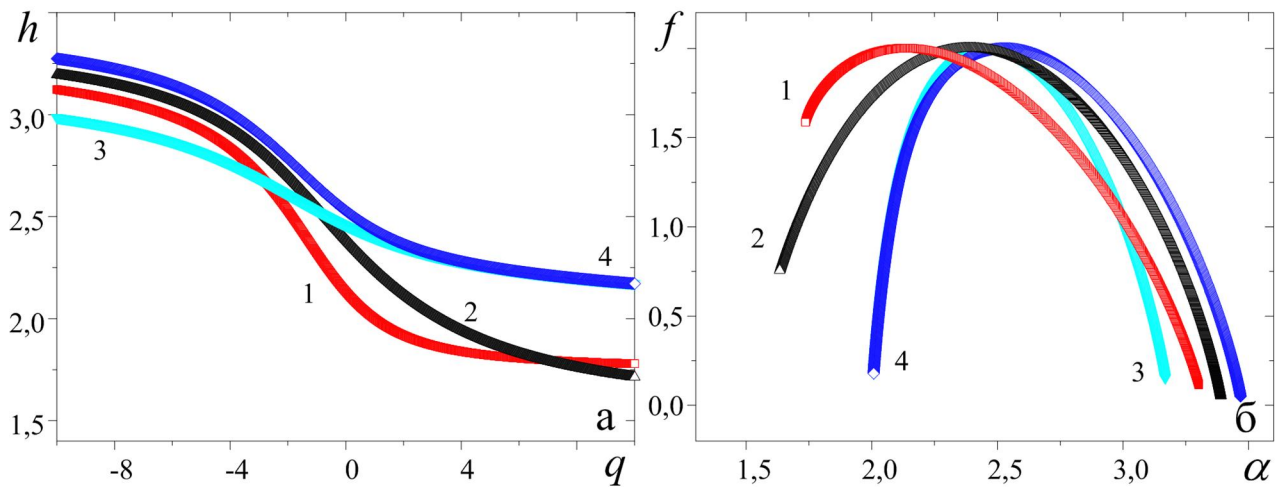


Рис. 9. Залежність узагальненого показника Херста  $h$  від параметра деформування  $q(a)$  і функція мультифрактального спектра  $f(\alpha)$  (б) для покриттів, які осаджені при різних потенціалах зсуву підкладки: 1 – №506; 2 – №510; 3 – №514; 4 – №523

Для опису мікроскопічних неоднорідностей необхідний мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$ , а не значення фрактальної розмірності  $\alpha$ . Зважаючи на те, що значення фрактальної розмірності  $\alpha$  пов'язані з різними сегментами поверхні, що описуються флуктуаційними функціями  $F_q(s)$ , мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$  можна вважати кількісною мірою шорсткості покриття. Вид функції мультифрактального спектра має колоколообразний вигляд, так у випадку монофрактальних об'єктів лівий нахил спектра є ближчим до вертикальної лінії, тоді як для мультифракталів – ні.

З порівняння мультифрактальних спектрів витікає, що підвищення потенціалу зсуву підкладки призводить до формування більш однорідної структури покриттів. Так, зменшення ширини спектра (зразки 510 –  $\Delta\alpha = 1,565$ ; 506 –  $\Delta\alpha = 1,7563$ ; 514 –  $\Delta\alpha = 1,161$ ; 523 –  $\Delta\alpha = 1,461$ ) свідчить про зменшення ступеня нерівномірності покриття, а саме – зменшення кількості макрочастинок на поверхні. Слід відзначити, що підвищення потенціалу зсуву призводить до того, що мультифрактальний спектр  $f(\alpha)$  набирає більш широкого інтервалу (зразки № 514 і 523). З фізичної точки зору це може бути зумовлено балістичним розпиленням більш легких елементів із формуванням кратерів на поверхні.

## ВИСНОВКИ

1. В результаті дослідження елементного, структурно-фазового та напружено-деформованого стану (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які отримані при різних параметрах осадження вперше встановлено наступні закономірності:

– використання взаємодоповнювальних методів мікроаналізу (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття, таких як: ЕРМ, РЗР, ВІМС і МСТР дозволило виявити однорідний розподіл складових елементів у приповерхневому шарі, наявність тонкої оксидної плівки (ZrO, NbO, HfO і ZrO<sub>2</sub>) на поверхні та технологічних домішок (Н, С і О), концентрація яких не перевищує 1 – 2 ат.%;

– показано, що незалежно від умов осадження в покриттях відбувається утворення твердого розчину з ГЦК-кристалічною ґраткою за типом NaCl з переважною орієнтацією (111) паралельною підкладці;

– аналіз напружено-деформованого стану виявив наявність стискаючих напружень від -5 до -8 ГПа залежно від потенціалу зсуву підкладки.

2. У результаті термообробки при 873 К покриттів вперше встановлено, що:

– використання режиму с високим радіаційним впливом та тиском робочого газу ( $U_{zc} = 200$  В,  $P_N = 0,7$  Па) не впливає на структурно-фазовий стан та приводить до часткової релаксації мікрдеформації від -2,76 % до -2,59 %;

– у випадку зразка, який осаджений при  $P_N = 0,1$  Па,  $U_{zc} = 100$  В, спостерігається формування окислів TiO<sub>2</sub> та типу MeTiO<sub>4</sub>, де Me відповідає вмісту Zr- і Hf-елементів та релаксації мікрдеформації від -1,9 % до -0,7 %.

3. У результаті дослідження механічних характеристик (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів виявлено, що збільшення потенціалу зсуву підкладки приводить до підвищення твердості та модулю Юнга. Встановлено, що максимальне значення твердості (43 ГПа) властиве покриттю, для якого характерна найбільш сильна текстура росту (111).

4. У результаті проведених трибологічних досліджень виявлено, що нанесення (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття на сталевий диск збільшує коефіцієнт тертя покриттів від 0,67 до 1,19 та помітно підвищує фактор зносу з  $0,039 \times 10^{-5}$  до  $35,36 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup> × Н<sup>-1</sup> × мм<sup>-1</sup>.

5. На основі електронно-мікроскопічних зображень поверхні покриттів методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу вперше встановлено, що зменшення ширини мультифрактального спектра та діапазону розкиду показника Херста відповідає формуванню більш рівномірної поверхні покриття з мінімальною концентрацією мікрочастинок.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / 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 // Mat. Chem. Phys. – 2014. – V. 147. – P. 1079–1091.

2. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, **А. А. Багдасарян**, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // Усп. хим. – 2014. – Т. 83, № 11. – С. 1027–1061.

3. The Analysis of Elemental Composition and Depth Profiles of Nitride Nanostructured Coating Based on the TiHfVNbZr High-entropy Alloy / **A. A. Bagdasaryan**, E. Smirnova, P. Konarski, M. Miśnik, A. Zawada // *J. Nano. Electron. Phys.* – 2014. – V. 6, № 2. – P. 02028(1)–02028(5).

4. Pogrebnjak A. D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating under high current electron beam modification / A. D. Pogrebnjak, V. N. Borisyuk, **A. A. Bagdasaryan** // *Cond. Matt. Phys.* – 2013. – V. 16, № 3. – P. 33803(1)–33803(8).

5. **Багдасарян А. А.** Элементный состав и морфология поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурного покрытия / А. А. Багдасарян, П. Конарски, В. Ю. Новиков // *ФИП.* – 2014. – Т.12. –№3. –С. 446-456.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

6. Изменение напряженно-деформированного состояния в многокомпонентных (Т-Zr-Hf-V-Nb)N наноструктурных покрытиях при отжиге 600°C / В. М. Береснев, А. В. Бондар, **А. А. Багдасарян**, М. В. Каверин, А. Г. Пономарев] // *Материалы 23-й Междунар. конф. [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”]*, (Севастополь, 9–13 сентября, 2013 г.) / Севастополь, 2013. – Т. 2. – С. 798–799.

7. Structure and Morphology of Nitride Coating (TiHfZrVNb)N After Thermal Annealing 600°C / A. D. Pogrebnnyak, **A. A. Bagdasaryan**, V. N. Borisyuk, J. Partyka] // *Proc. of 3rd Int. Conf. [“Nanomaterials: Applications and Properties”]* (Alushta, 16–21 September, 2013) / Суми, 2013. – V. 2, № 2. – P. 02FNC25(2).

8. Анализ распределения элементов по глубине нитридного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Hf-V-Nb-Zr / **А. А. Багдасарян**, П. Конарски, М. Miśnik, Ф. Ф. Комаров // *Материалы 24-й Междунар. конф. [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”]*, (Севастополь, 7–13 сентября, 2014 г.) / Севастополь, 2014. – Т. 2. – С. 779–780.

9. Погребняк А. Д. Исследование самоподобной структуры поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN гибридного покрытия / А. Д. Погребняк, В. Н. Борисюк, **А. А. Багдасарян** // *Материалы 22-й Междунар. конф. [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”]*, (Севастополь, 10–14 сентября, 2012 г.) / Севастополь, 2012. – Т. 2. – С. 697–698.

10. Pogrebnnyak A. D. Multifractal analysis of the TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating surface under HCEB modification / A. D. Pogrebnnyak, V. N. Borisyuk, **A. A. Bagdasaryan**] // *Proc. of 2nd Int. Conf. [“Nanomaterials: Applications and Properties”]* (Alushta, 17–22 September, 2012) / Суми, 2012. – V. 1, № 2. – P. 02FNC27(3).

11. Мультифрактальное описание морфологических изменений (Ti-V-Zr-Nb-Hf)N нитридных покрытий, полученных при различных режимах осаждения / **А. А. Багдасарян**, В.Н. Борисюк, М.А. Лисовенко, Е.О. Биловол // *VI Междунар. науч.-иннов. молод. конф. “Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент”]*, (Тамбов, 29-31 октября, 2014 г.) / Тамбов, 2014. – С. 168–170.

## АННОТАЦІЯ

**Багдасарян А. А. Структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості нітридних покриттів на основі Ti, Hf, Zr, V та Nb. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2015.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структурно-фазового стану і фізико-механічних властивостей наноструктурних покриттів (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, які отримані вакуумно-дуговим осадженням. Проведене комплексне дослідження впливу режимів осадження (тиск робочого газу і потенціал зсуву підкладки) на морфологію, елементний і фазовий склад та як наслідок напружено-деформований стан, термічну стійкість, механічні і трибологічні властивості покриттів.

Методами мікроаналізу (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття, такими як: EPM, PЗР, ВМС і МСТР, виявлено однорідний розподіл складових елементів у приповерхневому шарі, наявність тонкої оксидної плівки (ZrO, NbO, HfO і ZrO<sub>2</sub>) на поверхні та технологічних домішок (Н, С і О).

Визначені основні закономірності формування структурно-фазового стану покриттів, які отримані при різних параметрах осадження. Виявлено, що покриття є твердими розчинами з ГЦК-кристалічною ґраткою типу NaCl із кристалітами нанометричного масштабу. Встановлено, що підвищення енергії іонів зумовлює розвиток стискаючих напружень в покриттях.

Дослідження термічного відпалювання на структурно-фазовий стан нітридних покриттів показало, що застосування високих значень параметрів осадження підвищує термічну стійкість до формування окислів.

Аналіз механічних характеристик покриттів, виявив, що збільшення потенціалу зсуву підкладки приводить до підвищення твердості та модулю Юнга. Дослідження трибологічних властивостей (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриттів, які осаджені на металеві диски показало збільшення коефіцієнта тертя та фактору зносу.

Шляхом експериментального дослідження та теоретичного розрахунку статистичних параметрів встановлені закономірності зміни мікрогеометрії покриттів, які отримані при різних режимах осадження.

**Ключові слова:** вакуумно-дуговий метод осадження, перехідні метали, твердий розчин, термічна стійкість, твердість.

## АННОТАЦІЯ

**Багдасарян А. А. Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V та Nb. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2015.

Диссертационная работа посвящена исследованию структурно-фазового состояния и физико-механических свойств наноструктурных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Проведено комплексное исследование влияния режимов осаждения (давление рабочего газа и потенциал смещения подложки) на морфологию, элементный состав, фазовое и напряженно-деформированное состояние, термическую стойкость, механические и трибологические свойства покрытий.

Показано, что повышение физических параметров осаждения приводит к уменьшению капельной составляющей на поверхности покрытия и, как следствие, формированию более равномерной поверхности. Использование экспериментальных и численных методов позволило провести как качественный, так и количественный анализ морфологии покрытий в зависимости от потенциала смещения подложки.

Применение взаимодополняющих методик элементного анализа позволило проанализировать влияние параметров осаждения на концентрацию составляющих элементов, обнаружить неконтролируемые примеси в покрытии, провести комплексное исследование распределения элементов по глубине.

Анализ структурно-фазового состояния обнаружил формирование твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой всеми покрытиями независимо от режимов осаждения. Расчет субструктурных характеристик показал наличие кристаллитов нанометрового масштаба. Выявлено, что повышение энергии ионов приводит к развитию сжимающих напряжений в покрытии.

В результате исследования термической стойкости обнаружено, что формирование сильнотекстурированного состояния и высокого уровня деформации сжатия в покрытии повышает его стойкость к формированию окислов. Выявлено, что термическое воздействие приводит лишь к слабому росту кристаллитов.

Исследование механических характеристик показало, что в зависимости от условий осаждения твердость покрытий варьируется от 36 до 43 ГПа. Установлено, что нанесение нитридных наноструктурных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N на стальной диск значительно улучшает износостойкость последнего.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговой метод осаждения, переходные металлы, твердый раствор, термическая стойкость, твердость.

## ABSTRACT

**Bagdasaryan A. A. The structural-phase state and physico-mechanical properties of nitride coatings based on Ti, Hf, Zr, V and Nb. – Manuscript.**

Thesis for a candidate of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2015.

The thesis is devoted to the investigation of structural-phase state and physical and mechanical properties of nanostructured coatings (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, obtained by vacuum-arc deposition. The complete investigation of the effect of deposition regimes (working

gas pressure and substrate bias potential) on the morphology, elemental composition, phase and stress-strain state, thermal stability, mechanical and tribological properties of coatings was studied.

The homogeneous distribution of the constituent elements in the surface layer, the presence of a thin oxide layer (ZrO, NbO, HfO and ZrO<sub>2</sub>) on surface and uncontrolled impurities (H, C and O) in (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings were found by methods of microanalysis such as: EDX, RBS, SIMS and GDMS.

The general features of structural and phase state of coatings, obtained at different technological parameters of deposition, were determined. It was found, that the coatings obtained by vacuum arc deposition, form the solid solution of fcc type crystal structure with grain of nanometer scale. It was established, that the increasing of energy of the ions causes the development of compressive stresses in the coating.

The results of the study of thermal annealing on structural and phase state nitride coatings are given. It was shown, that the application of high values of deposition parameters increases the thermal stability to the formation of oxides.

The analysis of mechanical characteristics of coatings found that the increasing of substrate bias potential leads to higher hardness and Young's modulus. The investigation of tribological properties (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N coatings, which deposited on metal disks, showed an increase in the coefficient of friction and wear factor.

Through the experimental investigation and theoretical calculation of statistical parameters the features of the change of coatings microgeometry, obtained with different modes of deposition, were established.

**Key words:** vacuum arc deposition method, transition metals, solid solution, thermal resistance, hardness.

Підписано до друку 18.02.2015.

Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 1,1.

Тираж 100 пр. Зам. №174

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

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

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