

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Багдасарян Артем Анатольевич

УДК 621.793.539.216.2

**Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства
нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb**

01.04.07 – физика твердого тела

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель

Погребняк Александр Дмитриевич

доктор физико-математических наук,
профессор

СУМЫ – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1	
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ	10
1.1. Особенности высокоэнтропийных сплавов	11
1.2. Методы получения высокоэнтропийных сплавов и нитридов на их основе	16
1.3. Физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридов на их основе	22
Выводы к разделу 1	30
РАЗДЕЛ 2	
МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ	31
2.1. Материалы и оборудование для нанесения покрытий	31
2.2. Методы исследования структуры и свойств защитного покрытия	35
2.2.1. Методы исследования морфологии поверхности покрытий	36
2.2.2. Элементный анализ покрытий	36
2.2.3. Исследование фазовой структуры покрытий	40
2.2.4. Методы исследования механических и трибологических свойств покрытий	46
2.3. Двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ	47
Выводы к разделу 2	53
РАЗДЕЛ 3	
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ	54
3.1. Морфология и элементный состав поверхности исследуемых покрытий	55
3.2. Фазовый состав нитридных покрытий на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb многокомпонентного сплава	65
3.3. Анализ напряженно-деформированного состояния	

	3
исследуемых образцов.....	73
3.4. Термическая стабильность наноструктурных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N	76
Выводы к разделу 3.....	87
РАЗДЕЛ 4	
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Hf, Zr, V И Nb	89
4.1. Механические свойства (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий	90
4.2. Трибологические характеристики покрытия на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb элементов	95
Выводы к разделу 4.....	102
РАЗДЕЛ 5	
МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ	103
5.1. Анализ морфологии поверхностей (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий в зависимости от условий осаждения	104
5.1.1. Исследуемые поверхности образцов	104
5.1.2. Мультифрактальный анализ экспериментальных данных	106
5.2. Исследование поверхностей TiN/Al ₂ O ₃ покрытий в результате облучения низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком.....	110
5.2.1 Получение исследуемых конденсатов.....	111
5.2.2 Результаты двумерного мультифрактального флуктуационного анализа	114
Выводы к разделу 5.....	119
ВЫВОДЫ	120
ПРИМЕЧАНИЯ	122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВЭС – высокоэнтропийный сплав

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

КП – катодное пятно

PVD – физическое осаждение

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

Метод POP – метод Резерфордского обратного рассеяния

ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия

МСТР – спектрометрия тлеющего разряда

RIXE – характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое частицами

АСМ – атомно-силовая микроскопия

2D-MFDFA – двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

P_N – давление рабочего газа

$U_{см}$ – потенциал смещения подложки

H – твердость вещества

E – модуль упругости твердого тела

H/E – индекс вязкопластичности

$f(\alpha)$ – функция мультифрактального спектра

$h(q)$ – обобщенный показатель Херста

$\Delta\alpha$ – ширина мультифрактального спектра

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Возрастание требований, предъявляемых к надежности металлообрабатывающей техники, обуславливает необходимость развития принципиально новых концепций синтеза или усовершенствования защитных покрытий. В настоящее время из широкого выбора ионно-плазменных методов получения покрытий на основе химических соединений металлов с неметаллами наиболее перспективным считается метод вакуумно-дугового осаждения. Полученные таким методом защитные покрытия обладают рядом уникальных эксплуатационных характеристик, обеспечивающих надежность техники, работающей в условиях сильного изнашивания.

Идея дополнительного модифицирования конденсатов путем увеличения количества составляющих элементов позволила регулировать спектр необходимых физико-механических свойств защитных покрытий в широком диапазоне. На основании этого недавно обнаруженные нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов, содержащие не менее пяти составляющих элементов, имеют научный интерес, а их синтез и интенсивное исследование свойств – актуальную задачу материаловедения. Так, разнообразнейшее комбинирование составляющих элементов и изменение физических параметров осаждения (давление рабочего газа и потенциал смещения подложки) позволят изменять структурное состояние (размер зерен, текстуру, остаточные напряжения) и свойства конденсатов в широких пределах.

Исходя из вышеизложенного, существует необходимость в синтезе и исследовании физических свойств нитридных покрытий переходных металлов на основе высокоэнтропийных сплавов, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Установление закономерностей формирования нанокристаллических покрытий и изучение корреляции их структурно-фазовых состояний и свойств представляют научно-практический интерес для современной физики твердого тела.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре наноэлектроники Сумского

государственного университета в рамках госбюджетных НИР “Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами” (проект № 0112U001382) и “Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий” (проект № 0113U000137с). Соискатель принимал участие как исполнитель в проведении научных исследований в рамках указанных НИР.

Цель и основные задачи исследования. Основной целью диссертационной работы является установление взаимосвязи между элементным, фазовым и напряжено-деформированным состоянием и термической стабильностью, механическими и трибологическими свойствами (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурных покрытий, и влиянием на их технологических параметров осаждения, а именно давления рабочего газа и потенциала смещения подложки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) проведение комплексного исследования элементного, фазового и напряженно-деформированного состояний (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий в зависимости от физико-технологических условий осаждения;
- 2) проведение исследования влияния термического отжига при температуре 873 К на структурно-фазовое состояние (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий;
- 3) выявление общих закономерностей взаимосвязи структурно-фазового состояния защитных покрытий и их механических и трибологических свойств;
- 4) на основе результатов численных расчетов, основанных на мультифрактальном формализме, установление характера изменения микрогеометрии покрытий.

Объект исследования – процессы фазообразования и их взаимосвязь с физико-механическими свойствами многокомпонентных нитридных покрытий.

Предмет исследования – элементный и фазовый состав, термическая стабильность, напряженно-деформированное состояние, механические и трибологические свойства наноструктурных (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных при разных технологических параметрах осаждения.

Согласно поставленным задачам использовались следующие *методы исследования*: вакуумно-дуговое осаждение покрытий, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, метод Резерфордского обратного рассеяния, вторичная ионная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия тлеющего разряда, метод PIXE, рентгеноструктурный анализ, метод позитронной аннигиляции, метод измерения микротвердости по Виккерсу, двумерный метод мультифрактального флуктуационного анализа.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые проведено исследование элементного, фазового и напряженно-деформированного состояний (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Установлено, что во всех наноструктурных покрытиях формируется твердый раствор с ГЦК-кристаллической решеткой типа NaCl с преимущественной ориентацией (111) параллельной подложке.

2. Термический отжиг при 873 К приводит к незначительному изменению фазового состава покрытия, полученного в условиях низкого радиационного воздействия и давления рабочего газа ($U_{см} - 100$ В, $P_N - 0,1$ Па), а именно формированию окислов TiO_2 и окисла типа $MeTiO_4$, где Me соответствует Zr и Hf элементам.

3. Впервые определены закономерности влияния термического отжига на деформированное состояние (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученные при разном давлении рабочего газа и потенциале смещения подложки. Установлено, что формирование сильнотекстурированного состояния та высокого уровня микродеформации в покрытие повышает его стойкость к окислению.

4. На основе численных расчетов и экспериментальных исследований впервые установлено характер изменения микрогеометрии (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий в зависимости от физико-технологических параметров осаждения. Обнаружено, что использование высокого потенциала смещения (> 200 В) приводит к повышению степени равномерности поверхности, что характеризуется уменьшением ширины мультифрактального спектра.

Практическое значение полученных результатов. Фундаментальное значение научных результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, заключается в расширении представлений про закономерности формирования фазовой структуры и, как следствие, напряженно-деформированного состояния, термической стабильности, механических и трибологических свойств (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением. Результаты исследования кристаллической структуры, морфологии поверхности, элементного состава и напряжений могут быть использованы для прогнозирования свойств нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов. Прикладной характер результатов диссертации заключается в их использовании для разработки физико-технологических основ для получения покрытий с необходимым структурно-фазовым состоянием и свойствами.

Личный вклад соискателя. Диссертант брал участие в поиске и анализе литературной периодики, посвященной теме диссертационного исследования, а именно нитридным покрытиям на основе высокоэнтропийных сплавов. Вместе с научным руководителем доктором физ.-мат. наук Погребняком А. Д. были определены цели и задачи исследования, выбраны экспериментальные и теоретические методы исследования нанокристаллических нитридных покрытий. Участие автора заключается в интерпретации основных результатов (обработка спектров РОР, ВИМС и МСТР, расшифровка дифрактограмм и электронограмм от покрытий и др.), численном решении поставленных задач, а также обсуждении результатов и написании публикаций, как в соавторстве, так и самостоятельно. Осаждение нитридных покрытий проводилось за участю проф. Андреева А.А., исследование фазового и элементного состава, термической стойкости проводилось за участю проф. Погребняка А.Д., доц. Бондаря А.В., проф. Конарски П., и проф. Комарова Ф.Ф.. Получение результатов механических и трибологических исследований проводилось в сотрудничестве с проф. Бересневым В.М., анализ напряженно-деформированного состояния проводился совместно с проф. Соболев О.В. и Abadias G. Расчет статистических параметров методом двумерного мультифрактального флуктуационного анализа проводился вместе с докторантом

Борисюком В.Н. Лично автором подготовлены статьи [3-5] и тезы [6-11]. Статьи [1, 2] написаны в соавторстве. Основная часть результатов докладывалась автором на конференциях.

Апробация результатов диссертации. Основные научные и практические результаты работы опубликованы и обсуждались на: 2-й и 3-й Международных конференциях «Nanomaterials. Application and properties» (Алушта, 2012, 2013 гг.), 22 – 24-й Международных конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 2012, 2013, 2014 гг.), VI Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2014 г.).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 11 научных работах, среди которых 5 статей в специализированных научных журналах [1 – 5], 3 статей в материалах конференций и 3 тезисы докладов на научных конференциях [6 – 11], 7 работ в издательствах, которые индексируются базой данных Scopus.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 основных разделов, выводов и списка использованных источников. В целом диссертация содержит 140 страниц, 36 рисунков и 12 таблиц. Список использованных источников состоит из 179 наименований, непосредственно связанных с интерпретацией экспериментальных результатов.

РАЗДЕЛ 1

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Одним из основных направлений научно-технического прогресса является разработка принципиально новых материалов с оптимальными физико-механическими свойствами для конкретной сферы задач или же их комплексом [12, 13]. Примером таких материалов могут быть нитриды – соединения металлов и неметаллов с азотом [14]. Характерная способность атома азота образовывать различные типы химической связи (за счет стабильных конфигураций электронов s^2p^6 и sp^3) способствует получению материалов с различными физическими и химическими свойствами. Так, нитриды неметаллов представляют собой ковалентные соединения, тогда как нитриды щелочных металлов – ионно-ковалентные, наиболее распространенные элементы, используемые в соединениях с азотом, переходные металлы – отчасти металлическая и смешанная ионно-ковалентно-металлическая связь [14].

Известно, что нитриды переходных металлов характеризуются высокими физико-механическими свойствами, а именно высокой твердостью, стойкостью к окислению и износу. Благодаря этому, защитные покрытия на их основе способны повысить работоспособность изделий, а также передать им такие свойства, которые необходимы для успешного использования в конкретных условиях эксплуатации [15 – 19]. Дальнейшая модификация свойств полученных покрытий возможна путем добавления элементов в покрытие незначительной концентрации от 4 до 10 %. Так, дополнительное усовершенствование функциональных свойств широко используемого нитрида титана (TiN) достигается путем легирования атомами Zr, Hf и Al, что благоприятно сказывается на термической стабильности, окислительной и коррозионной стойкости защитного покрытия. Модифицирование добавками V позволяет снизить коэффициент трения, а легирование Nb и Cr повышает уровень твердости. Следует отметить, что рост функциональных свойств замечен в появившихся в последние годы не только тройных, но и в четверных системах на

основе нитридов переходных металлов. Значительное улучшение прочностных характеристик тройных и четверных систем по сравнению с бинарными обусловлено дополнительными искажениями кристаллической решетки за счет легирующих элементов, что препятствует движению дислокаций. Таким образом, одним из путей универсализации комплекса свойств защитных покрытий является увеличение составляющих элементов нитридных систем, что обеспечит решения ряда задач в промышленности и машиностроении [20 – 26].

В последнее десятилетие был разработан новый класс металлических соединений, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [27, 28]. Такие многокомпонентные сплавы содержат не менее 5 основных металлических элементов, атомный процент каждого из которых находится в диапазоне от 5 до 35 %. Главная особенность ВЭС – это формирование однофазного стабильного твердого раствора замещения (преимущественно с ГЦК- или ОЦК-структурой), являющегося одновременно термодинамически устойчивым и высокопрочным [29].

1.1. Особенности высокоэнтропийных сплавов

Основными отличительными особенностями высокоэнтропийных сплавов от традиционных многоэлементных сплавов являются: влияние энтропии смешения (high entropy mixing), влияние искажений кристаллической решетки (effect of lattice distortion), влияние вялой диффузии (effect of sluggish diffusion), эффект перемешивания (cocktail effect).

Как отмечалось ранее, высокоэнтропийные сплавы формируют однофазный стабильный твердый раствор замещения. Такое утверждение противоречит правилу фаз Гиббса, согласно которому количество фаз в сплаве при постоянном давлении и температуре равно:

$$P = C + 1 - F ,$$

где C – количество составляющих элементов;

F – максимальное число степеней свободы в системе.

Так, рассматривая систему, состоящую из 6 элементов, предполагается получить 7 равновесных фаз. Однако высокоэнтропийные сплавы формируют в основном твердый раствор, а не интерметаллические соединения.

С позиции современной термодинамики способность соединений образовывать простые твердые растворы трактуется за счет минимума свободной энергии. При этом стабилизация и формирование твердого раствора, а также предотвращение образования интерметаллических фаз в процессе кристаллизации обеспечиваются высокой конфигурационной энтропией смешения в исходном и жидком состояниях. Следует отметить, что величина конфигурационной энтропии напрямую зависит от числа вариантов расположения атомов различных элементов в одних и тех же узлах кристаллической решетки. Исходя из гипотезы Больцмана, конфигурационная энтропия смешения может быть представлена в виде:

$$\Delta S_{\text{конф}} = -k \ln \omega = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равна $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Максимальное значение энтропии смешения достигается при эквимолярном соотношении элементов [30]. Как показано на рис. 1.1, конфигурационная энтропия в высокоэнтропийном сплаве с ростом количества составных элементов увеличивается.

В свою очередь, интерметаллические соединения, представляющие собой упорядоченную фазу, обладают низкой конфигурационной энтропией, а стехиометрический состав – и вовсе нулевым значением.

Отличительной чертой высокоэнтропийных сплавов от традиционных сплавов является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составных элементов имеют равную вероятность занять узел кристаллической решетки, при этом игнорируя химический порядок. Учитывая вариативность составных элементов (а соответственно, и разные атомные радиусы), различное

комбинирование может привести к серьезным искажениям кристаллической решетки, что сказывается как на формируемой структуре, так и на свойствах получаемых сплавов.

Следует отметить, что из-за разнородности атомов, окружающих кристаллический узел, происходит изменение потенциальной энергии между узлами кристаллической решетки. В результате значительные флуктуации потенциальной энергии межатомной связи влияют на кинетику диффузии и энергию активации. Так как атомы стремятся занять положение, равноценное минимальной свободной энергии, флуктуации потенциальной энергии могут стать ловушками для атомов, увеличивая потенциальный барьер и энергию активации [31]. Таким образом, чем сильнее колебания потенциальной энергии, тем больше вероятность захвата атомов ловушками и, как следствие, более низкий коэффициент диффузии.

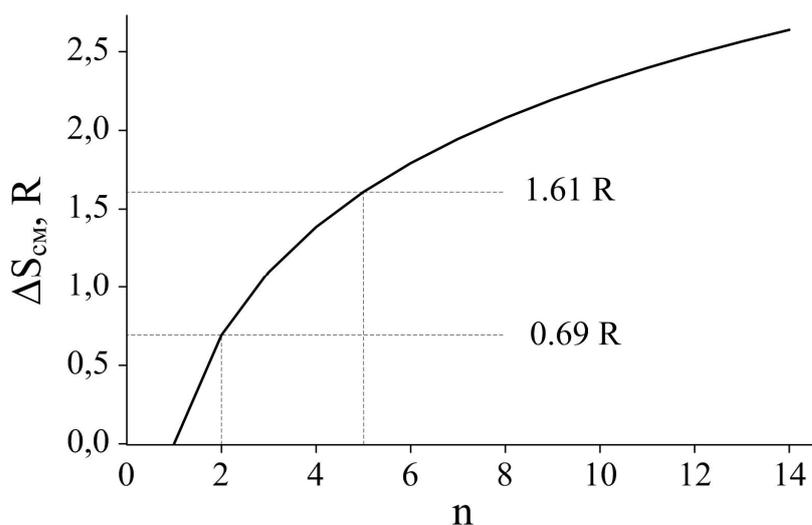


Рис. 1.1. Энтропия смешения эквимольного сплава в зависимости от количества составляющих элементов [30]

В результате сравнения коэффициентов диффузии для чистых металлов, нержавеющей стали и высокоэнтропийных сплавов был обнаружен порядок изменения:

$$D_{\text{ВЭС}} < D_{\text{нержавеющая сталь}} < D_{\text{чистый металл}}$$

Вялая диффузия, проявляющаяся в высокоэнтропийных сплавах, имеет благоприятный эффект на микроструктуру и свойства получаемых сплавов: медленный рост зерен [32], превосходная прочность при повышенной температуре [33, 34], формирование наноразмерных выделений [29, 35 – 37].

В настоящее время существующие правила формирования твердого раствора не применимы к высокоэнтропийным сплавам. Традиционная стратегия разработки сплавов предполагает использование одного или двух элементов в качестве основных (растворитель и растворенное вещество). Согласно классическому правилу Юма-Розери для образования твердого раствора составляющие элементы должны обладать сравнительно близкими значениями атомного радиуса и электроотрицательности [38]. Нарушение принципов с большей вероятностью может привести к формированию упорядоченных соединений, а не твердых растворов. В высокоэнтропийных сплавах каждый атом составляющих элементов имеет тождественную вероятность занять узел кристаллической решетки, следовательно, может быть рассмотрен как атом раствора.

В работе [39] авторами были проанализированы структуры существующих ВЭС и сформированы три принципа образования твердых растворов: 1) для получения высокой энтропии смешения необходимо не менее 5 основных составляющих элементов; 2) максимальная разница атомных радиусов не должна превышать 12 %; 3) энтальпия смешения должна изменяться в диапазоне от – 40 до 10 КДж·моль⁻¹.

Дальнейшие исследования критериев, стабилизирующих процесс формирования твердого раствора, привели к установлению более точных параметров [40 – 42], а именно: коэффициентов Ω и δ – средняя разница атомных радиусов элементов. Параметр Ω объединяет влияние энтропии смешения, энтальпии смешения и температуры плавления на образование твердого раствора:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|},$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

где T_m – средняя температура плавления n -элементного сплава;

ΔS_{mix} – энтропия смешения;

ΔH_{mix} – энтальпия смешения;

$(T_m)_i$ – точка плавления i -го элемента.

Необходимо отметить, что значение коэффициента Ω используется в качестве оценки способности формирования твердого раствора. Высокое значение энтропии значительно увеличивает степень смешиваемости и снижает свободную энергию Гиббса. В соответствии с уравнением Гиббса снижение свободной энергии приводит к более вероятному образованию случайных твердых растворов, а не интерметаллических соединений. Очевидно, вклад энтропии смешения в формирование такой структуры становится более весомым при повышенной температуре.

Энтальпия смешения также имеет ключевое влияние на формирование структуры. Фактически, это параметр, характеризующий разницу в энергиях связи атомов в твердом растворе и в индивидуальной фазе. Так, отрицательное значение энтальпии смешения способствует образованию более сложных соединений (интерметаллиды) за счет более сильных химических связей элемента. Положительное же значение обуславливает меньшую степень смешиваемости элементов, что приводит к сегрегации элементов в сплаве. Лишь нулевое значение энтальпии способствует случайному расположению атомов в узлах кристаллической решетки, что приводит к формированию твердого раствора.

Для описания влияния разницы атомных радиусов составляющих элементов параметр δ может быть выражен как:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2},$$

где c_i – атомный процент i -й компоненты;

r_i – атомный радиус;

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \text{ – средний атомный радиус.}$$

Чрезмерное несоответствие атомных радиусов элементов значительно влияет на формирование ВЭС твердого раствора. Сильные искажения решетки приводят к увеличению энергии деформации, а следовательно, и к повышению свободной энергии, что сопровождается уменьшением стабильности образования твердого раствора.

В результате анализа структур существующих высокоэнтропийных систем можно утверждать, что стабильное формирование твердого раствора происходит при значениях параметров $\Omega > 1,1$ и $\delta \leq 6,6 \%$.

1.2. Методы получения высокоэнтропийных сплавов и нитридов на их основе

Во многих работах [43 – 48] особое внимание уделялось исследованию взаимосвязи структурного состояния и полученных характеристик в зависимости от методов и условий их получения. Анализ экспериментальных результатов позволил обнаружить зависимость требуемых характеристик от вариации элементного состава, методов получения, изменения концентрации составных элементов и многих других. Обзор литературных данных позволил выявить множество методов получения ВЭС: литьевой метод [36, 43, 45, 49 – 55], механическое легирование [48, 56 – 66], лазерное плакирование [67 – 69] и др. [70 – 72].

Одним из наиболее распространенных методов получения высокоэнтропийных сплавов является метод литья в комбинации с различными методами плавления: дуговым [36, 37, 45], индукционным [73], электродуговым [55]. Анализ литературных данных показал, что применение метода литья приводит к формированию простых твердых растворов с типичной дендритной структурой с сегрегированными областями, присутствующими, как в дендритах, так и в

интердендритах. Согласно предположениям авторов [51, 74 – 76] сегрегация элементов обусловлена положительной энтальпией элементов и, как следствие, малой степенью смешиваемости с другими составными элементами. Так, исследование структуры $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ [51], $Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)_{100-x}$ [74], $Al_{0,5}CoCrCuFeNiTi_x$ [75], $FeCoCuNiSn_x$ [76] сплавов показало наличие обогащенной Cu-фазы.

Другим распространенным методом получения высокоэнтропийных сплавов является механическое легирование. Сплавы, полученные подобным методом, характеризуются однородной, стабильной нанокристаллической структурой. Данная технология получения сплавов заключается в использовании компонентов в виде порошков и последующей их обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице. При этом в мельнице происходят повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, что позволяет получать гомогенный порошковый материал [48, 56 – 64, 66]. При проведении анализа ряда работ [58, 59], направленных на изучение эволюции микроструктуры сплавов, основанных на Cu-, Ni-, Al-, Co-, Cr-, Fe-, Ti-, Mo-элементах, в зависимости от времени измельчения, было обнаружено фазовый переход от ГЦК-структуры в аморфное состояние.

Обзор литературных данных также выявил несколько работ, посвященных исследованию высокоэнтропийных сплавов, полученных нетрадиционными методами: лазерным плакированием ($Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ [67], $Al_2CrFeCoCuTiNi_x$ [68], $AlCoCrCuFeNi$ [69]), селективной лазерной сваркой ($ZrTiVCrFeNi$ [71]), термическим напылением [72].

Наличие широкого диапазона составляющих элементов ВЭС позволяет получать разнообразные нитриды на их основе с требуемыми физическими и химическими свойствами, необходимыми для применения в особых условиях. Как показали исследования, нитридные покрытия многокомпонентных сплавов обладают единой ГЦК-структурой твердого раствора, стабилизация которого обеспечивается высокой энтропией смешения. Серьезные искажения решетки, вызванные атомно-размерным несоответствием составляющих элементов, обеспечивают снижение скорости диффузии атомов и, следовательно, снижение

темпов роста кристаллитов. Объединение влияния сильных искажений решетки и твердорастворного упрочнения позволяет получать нитридные покрытия с превосходными прочностными характеристиками, что значительно увеличивает диапазон областей их применения.

В настоящее время получение нитридных покрытий осуществляется различными методами. Наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий [77 – 84]. Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал, как правило, минимальное. Как показал анализ литературных данных, основным методом получения покрытий из высокоэнтропийных сплавов является метод магнетронного осаждения [86 – 94].

Данный метод представляет собой разновидность распыления катода за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа [83, 84]. Главной особенностью магнетронных распылителей является наличие скрещенных электрических и магнитных полей, позволяющих получить слой плазмы, локализованной над поверхностью мишени. Магнитное поле захватывает эмитированные электроны с катода и придает им сложное циклоидальное движение. Таким образом, над распыляемой поверхностью мишени формируется магнитная ловушка, в которой происходят столкновения электронов и атомов рабочего газа, что приводит к возрастанию концентрации положительных ионов. Это, в свою очередь, увеличивает плотность ионного тока и, как следствие, значительный рост коэффициента распыления при сравнительно низких напряжениях (порядка 600 – 800 В) и небольшого давления газа в рабочей камере (0,5 – 10 Па).

Кроме наличия магнитной ловушки, метод магнетронного распыления обладает рядом других полезных и специфических свойств (отсутствие перегрева подложки, малая степень загрязнения получаемых покрытий, возможность получения равномерных по всей толщине пленок на сравнительно большой площади подложек и др.). При подаче отрицательного потенциала на подложку осаждаемое покрытие подвергается бомбардировке ионами инертного газа и распыляемого вещества, что приводит к нагреву подложки и, как следствие,

снижению скорости осаждения. Но так как процесс ионизации распыленных атомов происходит в межэлектродном пространстве, то их степень ионизации относительно невелика. В результате плотность ионного тока на подложке такова, что температуры осаждаемого покрытия и подложки сравнительно близки.

Характерной чертой использования данного метода для получения нитридных ВЭС является то, что вначале при помощи метода вакуумного дугового плавления подготавливаются мишени высокоэнтропийных сплавов. В основном этот процесс плавления повторяют не менее пяти раз, для того чтобы достичь максимально однородного распределения элементов в сплаве. Получение же нитридного покрытия происходит непосредственно в рабочей камере магнетрона в среде рабочих газов $Ar + N_2$. Гибкое регулирование основных рабочих характеристик магнетронных распылительных систем (плотность ионного тока, давление рабочего газа, расстояние от мишени до подложки, наличие потенциала смещения на подложке и др.) позволяет существенно влиять на структуру и свойства покрытий.

Покрытия многокомпонентных сплавов, полученные методом магнетронного распыления, обладают аморфной структурой (в отсутствие азота) [89, 95 – 98]. С добавлением реакционного газа структура покрытия изменяется от аморфной до кристаллической (ГЦК-решетка типа NaCl). Морфология структурных особенностей представляет собой столбчатую структуру с микропористыми дефектами (см. рис. 1.2).

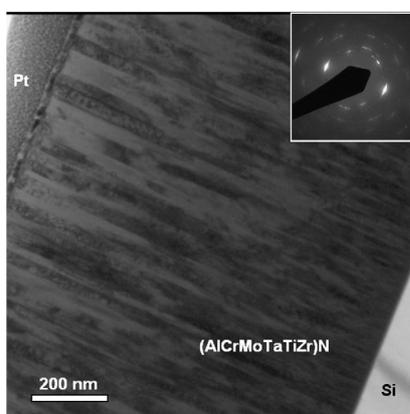


Рис. 1.2. ПЭМ снимок поперечного сечения и отдельно выбранные зоны дифракции пленок нитрида $AlCrMoTaTiZr$, полученных при $R_N = 50\%$ [97]

На снимке отчетливо видно, что покрытие обладает столбчатой структурой с шириной столбца 15 – 25 нм. Размер субзерен, определенный с помощью ПЭМ в режиме темного поля, составляет от 10 до 20 нм. Выбранная область дифракции, изображенная на вставке рис. 1.2, показывает набор дифракционных колец, соответствующий (111), (200), (220) и (311) плоскостям ГЦК-структуры.

Не менее широкое применение в получении нитридных покрытий получил метод вакуумно-дугового осаждения [81, 84]. Главная особенность такого метода состоит в наличии потоков высокоионизированной плазмы испаряемого материала [81]. Между катодом и анодом возникает вакуумная дуга, испаряющая материал катода с образованием так называемых катодных пятен. Однако в отличие от катодного распыления продуктом эрозии является не поток атомов, а ионов материала катода. При подаче высокого отрицательного потенциала на подложку высокая энергия частиц обеспечивает очистку и активацию (процесс распыления) ее поверхности за счет бомбардировки ионами материала покрытия [84]. При последующем нанесении покрытия происходит взаимная диффузия атомов покрытия и подложки, тем самым обеспечивая адгезию покрытия на уровне прочности атомной связи с подложкой.

Вследствие использования высокоэнергетических ионов поверхностный слой покрытия может сильно нагреваться, что делает невозможным применение данного метода к осаждению легкоплавких материалов. Однако за счет градиента температур между подложкой и покрытием, а также увеличения концентрации второй фазы рост кристаллитов основной фазы частично или же полностью прерывается.

Одним из главных недостатков вакуумно-дугового осаждения является наличие потока капель расплавленного материала микронного размера, включенного в покрытие в виде макрочастиц, что пагубно сказывается на эксплуатационных характеристиках (нарушение однородности покрытия, снижение износостойкости, преждевременная коррозия и др.). В настоящее время решение такой проблемы осуществляется различными методами [99]:

1. Минимизация включения макрочастиц путем регулировки параметров эксплуатации:

1.1. Эффективное охлаждение катода.

1.2. Уменьшение средней плотности тока на катоде (позволяет снизить температуру КП (катодного пятна), тем самым уменьшая влияние термомеханических напряжений на прочность материала катода).

1.3. Использование высокого давления азота (активизация процессов образования химических соединений на поверхности катода).

1.4. Наличие отрицательного смещения на подложке.

1.5. Использование магнитного поля (сокращение капельной составляющей связано с уменьшением количества расплавленного материала катода в пятне, с увеличением его скорости движения).

1.6. Метод изготовления катода (наиболее распространенный – метод переплава в вакууме, позволяющий получать катод с равномерной структурой и с минимальным количеством растворенных газов).

2. Использование горячих анодов.

3. Фильтрованные дуги (Filtered vacuum arc deposition).

Характерной особенностью покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, является наличие предпочтительной ориентации и высоких сжимающих напряжений [100]. Фазовый состав, структурное состояние покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением, изменяются в широких пределах в зависимости от величины потенциала смещения и давления рабочего газа. Так, изменение энергии ионов осаждаемого потока плазмы позволяет регулировать уровень остаточных сжимающих напряжений и размеров кристаллитов. Регулировка давления рабочего газа (азота) позволяет переходить от однофазных нетекстурированных состояний с ГЦК-решеткой к текстурированным.

В работе [101] при получении нитридных покрытий Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N многокомпонентных сплавов использовался метод электродугового физического осаждения из газовой среды (arc PVD). Согласно проведенным авторами исследованиям фазового состава покрытий нитриды пленок состоят из двух фаз – на

основе ZrN и TiN, видимо, остальные атомы металлов (Al, Cr и Nb) растворяются в указанных нитридах. Изменение условий осаждения, а именно увеличение тока на цирконий-ниобиевом катоде до 120 А привело к формированию однофазной структуры покрытия на основе TiN.

1.3. Физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридов на их основе

Ранее разработка новых технологий или новых принципов конструирования новых материалов основывалась на использовании от одного до трех элементов в качестве основных (например, сталь (Fe), жаропрочные сплавы (Ni, Co), объемные металлические стекла (Mn, Zr)). При этом свойства таких материалов обуславливались свойствами основного элемента, например, свойства алюминиевых и титановых сплавов обусловлены значительной концентрацией основных элементов – Al [102] и Ti [103] соответственно. Высокоэнтропийные же сплавы содержат от 5 основных составляющих элементов, что дает возможность получать сплавы с необходимым набором свойств для решения той или иной задачи материаловедения. Таким образом, ВЭСы демонстрируют эффект перемешивания, основанный на особенностях самих элементов, взаимодействиях между ними и влиянии их на формируемую структуру [104]. Анализ литературных данных показал, что высокоэнтропийные сплавы, формирующие ОЦК-структуру, преимущественно имеют высокую прочность и низкую пластичность, тогда как ГЦК-структура позволяет получать материалы с низкой прочностью и высокой пластичностью. Например, для получения сплавов более низкой плотности используются более легкие элементы, улучшение стойкости к окислению обусловлено использованием Al, Cr и Si. Необходимо отметить формирование прочных сил связи Al с Co, Cr, Fe, Cu и Ni, что позволяет повысить механические характеристики (рис. 1.3). Как показано на рис. 1.3, с ростом концентрации Al структура сплава претерпевает переход от однофазной ГЦК-структуры к смешанной и однофазной ОЦК-структуре.

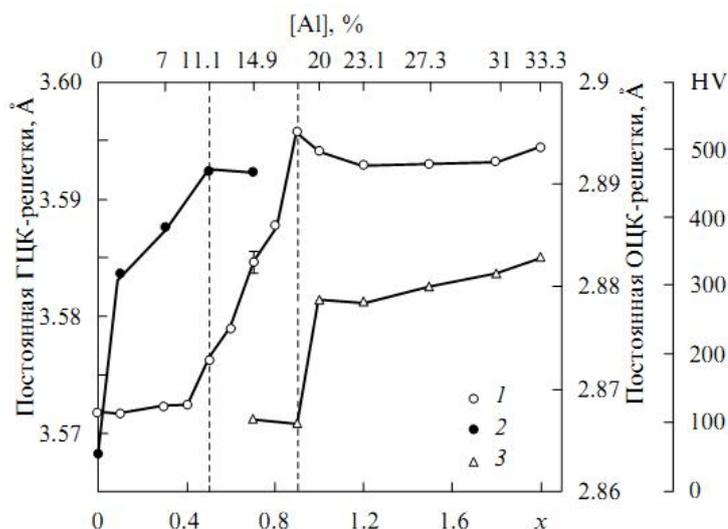


Рис. 1.3. Параметр решетки и твердость сплава $Al_xCoCrFeNi$ как функция от содержания Al [105]

Относительное содержание ОЦК-фазы положительно сказывается на прочностных характеристиках. Увеличение площади границ раздела фаз способствует уменьшению длины свободного пробега дислокаций в смешанной области. Незначительное снижение твердости в сплавах с $x = 1,0$, а затем ее увеличение с повышением концентрации алюминия происходит за счет изменения размеров частиц в сформировавшейся спинодальной структуре. Тем не менее, такой высокоэнтропийный сплав обладает небольшой твердостью (540 Hv). Относительно большое значение твердости было получено в работе [106] при исследовании высокоэнтропийного сплава $FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0,5}$. Согласно приведенным результатам твердость и модуль упругости достигали значения 11,3 и 187,1 ГПа соответственно.

Так, в работе [107] показано, что высокоэнтропийные сплавы обладают высокой прочностью по отношению к множеству металлических сплавов

Функциональные свойства покрытий зависят от их реальной структуры (размера зерна, фазового состава, уровня внутренних напряжений и т. д.), и поэтому основное внимание исследователей направлено на выявление и исследование взаимосвязи структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от методов и условий их получения [108].

Изменение условий конденсации в процессе напыления (давления рабочего газа, потенциала смещения, температуры подложки и др.) позволяет управлять протеканием технологического процесса осаждения, что, в свою очередь, даст возможность получать покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками, которые значительно увеличат срок службы деталей машин и инструментов.

Проведенный анализ ряда работ, направленных на изучение механических характеристик нитридных покрытий многокомпонентных сплавов, показал, что основными факторами, влияющими на значение твердости, являются количество нитридообразующих составляющих элементов и параметры условий осаждения. В работах [91, 109] при исследовании прочностных характеристик нитридных покрытий FeCoNiCrCuAlMn , FeCoNiCrCuAl_2 , SiNiCrTiAl авторами было получено низкое значение твердости, по-видимому, за счет включения элементов, не образующих нитриды (см. табл. 1.1).

При исследовании прочностных характеристик покрытий особое внимание уделялось анализу влияния давления рабочего газа (азота) на значения твердости и модуля Юнга. Так, многими авторами было показано, что повышение парциального давления сопровождалось улучшением прочностных характеристик, в первую очередь, за счет образования нитридов. Однако дальнейшее увеличение концентрации азота приводило к снижению механических характеристик за счет чрезмерного стехиометрического соотношения N к металлическим элементам [110], а также возможности получения высокой плотности дефектов и даже пористой структуры.

Формирование фазы покрытия представляет собой сложный процесс, в первую очередь зависящий от энергии осаждаемых ионов во время физического осаждения из паровой фазы. Рассматривая энергетическую сторону процесса, очевидно, что температура подложки должна влиять на подвижность и взаимодействие между осаждаемыми ионами, тем самым изменяя микроструктуру, стехиометрию покрытия и получающиеся в результате механические, электрические и другие свойства.

Твердость нитридных покрытий многокомпонентных сплавов

Нитридное покрытие	Максимальная твердость, ГПа	Литература
(FeCoNiCrCuAlMn)N	12	[109]
(FeCoNiCrCuAl _{0,5})N	10	[109]
(SiNiCrTiAl)N	15	[91]
(AlCrNbSiTiV)N	41	[90]
(AlCrTaTiZr)N	35	[111]
(TiVCrZrHf)N	48	[93]
(AlCrMoSiTi)N	33	[87]
(AlMoNbSiTaTiVZr)N	37	[112]
(TiAlCrSiV)N	31	[96]
(TiVCrZrY)N	18	[113]
(TiAlCrZrNb)N	36	[101]

Так, в работе [93] авторами в результате анализа влияния температуры подложки на структуру и механические свойства нитридного покрытия (TiVCrZrHf)N многокомпонентного сплава показано, что с достижением температуры отметки 450 °С, содержание азота уменьшалось и достигало 40 at %, очевидно, за счет повышения скорости десорбции с поверхности пленки. Также было обнаружено, что при достижении температуры 250 °С размер зерна резко уменьшается, очевидно, в результате влияния процесса десорбции атомов азота. Отсутствие атомов N может привести к возникновению дефектов и серьезных искажений решетки, что, в свою очередь, препятствует росту зерна. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту зерен за счет более высокой подвижности атомов. Микроструктурные изменения с повышением температуры согласно авторам цитируемой работы в первую очередь связаны с протеканием диффузионных процессов. Очевидно, повышение диффузионных процессов способствует заполнению пор и соответственно сглаживанию поверхности, а также увеличению плотности структуры.

Исследование механических характеристик показало, что покрытие обладает экстремально высокой твердостью в 48 ГПа за счет плотной образовавшейся структуры, а именно с увеличением плотности границ зерен движение дислокаций

становится более затруднительным. Подобные результаты были получены в работах [87, 111] на примерах нитридных покрытий (AlCrMoSiTi)N и (AlCrTaTiZr)N многокомпонентных сплавов.

Известно, что потенциал смещения подложки (отрицательный и положительный) является значимым фактором, влияющим на химический состав, микроструктуру и соответствующие свойства покрытия [114]. При этом ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров кристаллитов, уплотнению границ зерен, формированию радиационных дефектов (пар Френкеля и других точечных дефектов), появлению сжимающих напряжений.

При приложении отрицательного потенциала смещения к подложке энергия налетающих частиц определяется начальной энергией E_0 , зависящей от природы испаряемого материала и энергии, приобретаемой ионами в ускоряющем поле потенциала смещения на подложке:

$$E_i = E_0 + eZU_n$$

где E_i – энергия иона;

E_0 – начальная энергия;

Z – кратность заряда иона;

U_n – потенциал подложки.

Изменяя потенциал подложки, можно регулировать процессы конденсации и распыления. Увеличение значения потенциала подложки сопровождается распылением осаждаемого покрытия, очисткой поверхности от низкоэнергетичных адсорбированных примесных атомов остаточной атмосферы, таких как кислород, повышением температуры подложки (приповерхностный слой). Атомы конденсата за счет радиационно-стимулированной диффузии, мигрируя по поверхности подложки, задерживаются в ее дефектах, тем самым увеличивая уровень прочностных характеристик подложки. При последующем нанесении покрытия формируется диффузионная зона в области покрытие – подложка, что положительно сказывается на адгезионной прочности.

В работе [87] авторами была проанализирована взаимосвязь между прочностными характеристиками и изменением потенциала смещения при исследовании (AlCrMoSiTi)N нитридных покрытий (рис. 1.4). Анализ структурно-фазового состояния покрытий показал формирование твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой по типу NaCl. Также авторами был обнаружен сдвиг рентгеновских пиков в сторону меньших углов с увеличением по абсолютной величине потенциала смещения подложки.

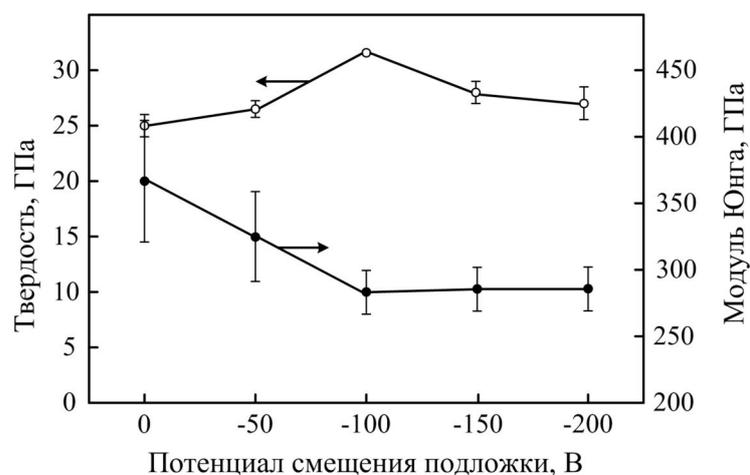


Рис. 1.4. Прочностные характеристики покрытия (AlCrMoSiTi)N при различном напряжении потенциала смещения подложки [87]

Напряжение смещения при осаждении покрытия вызывает не только увеличение числа ионов, бомбардирующих поверхность покрытия, но и увеличивает плотность ионного тока. Повышенная концентрация ионов приводит к увеличению количества точечных дефектов, что затрудняет движение дислокаций, а следовательно, положительно сказывается на твердости. Максимальная твердость достигается при применении потенциала смещения в 100 В. Несмотря на то, что нанесение покрытий при низком потенциале смещения обладает более низким сжимающим напряжением по сравнению с получением пленок при высоком потенциале, твердости таких покрытий одинаковы. По мнению авторов, это, вероятно, происходит за счет компенсации пониженными сжимающими напряжениями больших размеров зерен. Значение отношения твердости к модулю

Юнга (индекс вязкопластичности) указывает на возможность применения таких покрытий в условиях износа [115].

Исследование механических характеристик нитридных покрытий многокомпонентных сплавов, полученных методом электродугового физического осаждения из газовой среды (arc-PVD), проводилось в работе [101]. Полученные авторами нитридные покрытия (TiAlCrZrNb)N имеют высокую твердость (H) в диапазоне от 26,1 до 36,6 ГПа с увеличением отрицательного потенциала смещения подложки от -80 до -120 В. При повышении напряжения смещения до -160 В твердость покрытий уменьшалась за счет релаксации внутренних напряжений, вызванных повышением температуры, за счет увеличения энергии напыляемых ионов. Исследования износостойкости таких покрытий показали высокое значение коэффициента стойкости K_{cm} (до 5,45). Авторами были рассчитаны параметры, оценивающие индекс пластичности (H/E) и сопротивление материала пластической деформации (H^3/E^2). Было показано, что данные параметры коррелируют с коэффициентом износостойкости.

Одними из основных характеристик защитных покрытий являются их высокая термическая стабильность свойств и высокотемпературная стойкость к окислению, позволяющие эксплуатировать их при высоких температурах. Так, в работе [116] была показана высокая термическая стабильность (TiVCrZrHf)N покрытия, полученного радиочастотным магнетронным распылением, во время отжига при температуре от 973 до 1173 К. Исследования показали, что твердый раствор с гранецентрированной кристаллической решеткой термодинамически стабилен и не распадается даже во время термического отжига при 1173 К на протяжении двух часов. Незначительное уменьшение параметра решетки, очевидно, связано с устранением точечных дефектов, появившихся во время осаждения. Авторы не обнаружили видимых изменений микроструктуры во время отжига при температуре 1073 К. Однако повышение температуры до 1173 К привело к образованию осадков CrSi_3 с алмазовидной структурой. При этом было обнаружено небольшое увеличение размера кристалла – от 6,4 до 9,3 нм, что, по-видимому, связано с

механизмом торможения укрупнения зерна, который более подробно описан в работе [117].

Согласно авторам цитируемой работы [117] постоянство структуры и размера зерна связано с небольшой движущей силой укрупнения зерна из-за низкой энергии границ зерен и вялой диффузии. Серьезные искажения решетки значительно повышают свободную энергию, тем самым снижая энергию границы зерна, а следовательно, движущую силу укрупнения. За счет высокой плотности упаковки эффективные диффузионные расстояния уменьшаются, что приводит к торможению роста зерен.

Исследование термической стабильности на воздухе $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ нитридного покрытия при температуре от 300 до 700 °С показало отсутствие пиков, отвечающих окислам даже при температуре 500 °С. Однако по достижении температуры 600 °С покрытия полностью окисляются, при этом были обнаружены пики (011) и (111), отвечающие гексагональной фазе ZrTiO_4 . Дальнейшее повышение температуры до 700 °С привело к распаду ZrTiO_4 на моноклинный диоксид циркония (ZrO_2) и рутиловый диоксид титана (TiO_2). Согласно проведенным авторами исследованиям, формирование окислов связано с разной склонностью элементов образовывать из нитрида оксид.

В работе [118] показана высокая термическая стойкость к окислению после отжига при температуре 900 °С на воздухе. Авторами были исследованы нитридные покрытия $(\text{Al}_{23,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{7,7}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{30,7})_{50}\text{N}_{50}$ и $(\text{Al}_{29,1}\text{Cr}_{30,8}\text{Nb}_{11,2}\text{Si}_{7,7}\text{Ti}_{21,2})_{50}\text{N}_{50}$, осажденные при высоком потенциале смещения, что сделало их структуру более компактной. Авторы утверждают, что толщины сформированных оксидных пленок на поверхности образцов составляли 100 ± 12 и 80 ± 7 нм, что указывает на высокую стойкость к окислению. Превосходные антиокислительные свойства, согласно авторам, в первую очередь связано с формированием плотной структуры, устраняющей каналы, транспортирующие кислород.

Выводы к разделу 1

1. Высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс металлических соединений, содержащих не менее 5 основных металлических элементов, атомный процент каждого из которых находится в диапазоне от 5 до 35 %. Данный класс соединений формируют однофазный неупорядоченный твердый раствор с ОЦК- или ГЦК-решетками, стабилизация которого в процессе кристаллизации обеспечивается высокой конфигурационной энтропией смешения в исходном и жидком состояниях. Образование упорядоченных структур обусловлено сильным химическим сродством составляющих элементов.

2. Анализ литературы свидетельствует, что высокоэнтропийные сплавы, формирующие ОЦК-структуру, преимущественно имеют высокую прочность и низкую пластичность, тогда как ГЦК-структура позволяет получать материалы с низкой прочностью и высокой пластичностью. Так, в частности, улучшение прочностных характеристик достигается путем формирования нитридных покрытий на основе ВЭС, имеющих кристаллическую структуру с ГЦК-решеткой. Показано, что варьирование физических параметров осаждения благоприятно сказывается на формируемой структуре и физико-механических свойствах покрытия.

3. Проведенный обзор показал, что, высокоэнтропийные сплавы представляют собой лучшее сочетание прочности и пластичности среди всех металлических сплавов. По представленным результатам экспериментальных исследований можно судить о способности такого класса материалов демонстрировать необычные физико-химические свойства, а также их комплекс, что существенно расширяет сферу применения металлических материалов, а также подтверждает целесообразность их исследования.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

2.1. Материалы и оборудование для нанесения покрытий

Ранее разработка новых технологий и принципов конструирования новых материалов основывалась на использовании от одного до трех элементов в качестве основных, например: сталь (Fe), жаропрочные сплавы (Mn, Zr), объемные металлические стекла (Ni, Co), защитные покрытия на основе (Ti). Однако такие соединения не всегда удовлетворяли основным требованиям, предъявляемым к покрытиям. Дальнейшее развитие материаловедения привело к формированию 3- и 4-нитридных систем, характеризовавшихся значительным ростом функциональных свойств по сравнению с бинарными нитридами. В последнее время широкое применение получили так называемые многокомпонентные (высокоэнтропийные) сплавы с переменным химическим составом, которым свойственна универсализация физико-химических свойств.

Известно, что согласно конфигурационной модели вещества свойства нитридных покрытий (твердость, адгезионная активность, температура плавления и др.) зависят от статистического веса атомных стабильных *sp*- и *d*-конфигураций (СВАСК) [85, 119]. Если в качестве основы рассматривать нитрид титана (TiN), то повышение его стабильности можно достичь путем легирования элементами, содержащими большое количество электронов на *d*-уровне. В основном стабильные *d*-конфигурации имеют элементы IV и VI групп периодической системы. При этом наибольшее влияние на свойства сплавов имеют те легирующие элементы, атомы которых в наибольшей степени отличаются от атомов основы внешним строением.

Наиболее распространенными элементами в качестве легирующих являются переходные металлы IV и VI групп периодической системы. Такие элементы обладают большим значением СВАСК *sp*- и *d*-конфигураций при комнатной

температуре (Ti – 43 %, Zr – 52 %, Hf – 55 %, V – 63 %, Nb – 76 %, Ta – 81 %, Cr – 73 %, Mo – 84 %, W – 96 %) [14].

Согласно конфигурационной модели вещества, чем выше их суммарный СВАСК, тем меньше адгезионное взаимодействие контактирующих металлов. Таким образом, повышение свойств соединения TiN (например: адгезионной активности) возможно за счет легирования элементами, которые, с одной стороны, повысят СВАСК *d*-конфигурации, а с другой стороны, элементы должны обладать высокой термической стабильностью. Это обстоятельство позволяет предположить, что легирование соединения TiN атомами Hf-, V-, Nb-, W-, Cr-, Ta-элементов позволит получить соединение с уникальным комплексом свойств (высокая твердость, теплостойкость, температура плавления и др.). Однако с учетом высокой степени химического сродства в качестве составляющих элементов целесообразно использовать Hf, Zr, Nb и V (табл. 2.1), так как применение элементов, обладающих меньшим химическим сродством с азотом, затрудняет рост монокристаллической пленки.

Если сравнить энтальпию образования ($-\Delta H$, кДж/моль), то наиболее стойкими нитридами с высокой теплотой образования являются HfN – 369,3 кДж/моль, ZrN – 355,6 кДж/моль, TiN – 336,6 кДж/моль, AlN – 320,3 кДж/моль, Ta₂N – 270,9 кДж/моль, TaN – 247,0 кДж/моль, Nb₂N – 255,8 кДж/моль, NbN – 237,8 кДж/моль, VN – 217,2 кДж/моль [85]. Класс соединений, таких как NbN и VN хоть и имеет наименьшую теплоту образования, однако обладает высокими функциональными свойствами (стойкость к окислению и износу).

Стоит отметить, что элементы Nb и V имеют при комнатной температуре ОЦК-решетку, тогда как Hf, Zr и Ti – ГПУ-решетку при комнатной температуре и ОЦК-решетку при высоких температурах. Таким образом, высокая степень химического сродства с азотом составляющих элементов, а также стабилизация ОЦК-решетки за счет включения Nb и V позволит получить нитридную фазу на основе высокоэнтропийного однофазного сплава.

Согласно правилу Хэгга структура нитридов переходных металлов определяется отношением радиусов $r = r_x/r_M$ атома внедренного элемента (r_x) и

переходного металла (r_M) соответственно. В случае, когда $r > 0,59$ формируется сложная структура, при $r < 0,59$ атомы внедренного элемента располагаются только в центрах октаэдрических междоузлий ГЦК-решетки и приводит к структуре *VI* (типа NaCl). Для всех элементов, используемых в нашей работе, отношение радиусов составляет меньше 0,59, что очевидно позволит получить простую структуру.

Анализ литературных источников показал, что легирование нитрида титана атомами циркония благоприятно сказывается на функциональных свойствах, в частности, повышает износостойкость за счет формирования тонкого слоя оксида циркония на поверхности покрытия. Дополнительное модифицирование добавками Hf, Nb и V улучшает термическую стабильность, окислительную и коррозионную стойкость защитного покрытия, позволяет снизить коэффициент трения, повышает уровень твердости.

Таблица 2.1

Характеристики элементов, используемых для получения нитридных покрытий

Элемент	Атомная масса, г/моль	Радиус атома, пм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	Энтальпия образования, кДж/моль
Ti	47,867	147	4,54	1933	336,3
Hf	178,49	167	13,31	2506	369,3
V	50,941	134	6,11	2160	217,2
Nb	92,906	146	8,57	2741	237,8
Zr	91,224	160	6,506	2125	355,6
N	14	92	0,00125	63,29	-

Необходимо также отметить, что при переходе нитридов металлов от VI группы (CrN, MoN, WN) к IV (HfN, ZrN, NbN) группе сопротивляемость к высокотемпературному окислению повышается.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что соединение на основе Ti, Hf, Zr, Nb, V и N будет иметь уникальный комплекс свойств: высокую твердость,

высокую окислительную стойкость, превосходные трибологические характеристики и другие функциональные свойства.

Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Hf-Zr-V-Nb изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавка проводилась нерасходуемым вольфрамовым электродом в охлаждаемую водой медную ёмкость (подину). Полученные слитки переплавлялись 6 – 7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 К/с для окончательной гомогенизации состава.

Получение покрытий осуществлялось вакуумно-дуговым испарением на установке “Булат-6”, состоящей из вакуумной камеры, стойки управления, высоковольтного выпрямителя и трех источников питания дуговых испарителей [120]. Основные параметры осаждения приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Параметры осаждения нитридного покрытия на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb

Параметры осаждения	Значение
Ток дуги, А	не превышает 85
Давление остаточных газов, Па	0,0066
Потенциал подложки, В	(-40- 230)
Плотность ионного тока на подложке, А/см ²	95÷105
Температура подложки, °С	400
Подложка	Вращающаяся (сталь 12Х18Н9Т)
Скорость осаждения, нм/сек	1,5
Давление рабочей атмосферы, Па	(0,03÷0,7)

Вакуумная камера представляет собой цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 500 мм и длиной 500 мм с горизонтальной осью. Вакуумно-дуговые испарители закреплены в центре крышек с фланцами, расположенными на обоих торцах камеры, а также в патрубке, находящемся в верхней части камеры. В нижней части камеры расположен аналогичный патрубок с фланцем, где закреплено

поворотное устройство, на котором располагается подложкодержатель. Поворотное устройство электрически изолировано от вакуумной камеры и обеспечивает скорость вращения 8 об/мин. Откачка камеры производится с помощью паромасляного и механического вакуумных насосов [120].

Вакуумно-дуговой испаритель (источник плазмы) состоит из двух основных частей: первой – катодной, содержащей испаряемый катод с магнитной системой удержания катодного пятна на испаряемой поверхности катода и устройством поджигания дугового разряда, второй – анодной, представляющей собой патрубок с магнитными катушками для фокусировки плазменного потока. В случае использования катодной части в качестве самостоятельного испарителя без анодной части корпус вакуумной камеры выступает анодом. За счет этого скорость осаждения покрытий в центре камеры увеличивается примерно в полтора-два раза.

Высоковольтный выпрямитель обеспечивает напряжение от 0,1 до 1,7 кВ, максимальный ток которого составляет 15 А. Источники питания дуговых испарителей обеспечивают плавную регулировку тока от 90 до 150 А и напряжение холостого хода 100 В.

Установка снабжена системой подачи газа с автоматическим поддержанием его давления в камере в диапазоне от 0,01 до 15 Па [120].

2.2. Методы исследования структуры и свойств защитного покрытия

Современная диагностика вещества подразумевает использование взаимодополняющих методик исследования физических и химических параметров структур, что обеспечивает получение полной информации о структуре и физико-химических свойствах. При этом анализ вещества заключается в интерпретации сигналов, регистрируемых приборами, что может быть энергией и интенсивностью энергетического спектра поглощенного или испущенного электромагнитного излучения, электронов, ионов, изменение силы взаимодействия зонда с исследуемой поверхностью и др. [121]. В данном разделе представлено краткое описание методов исследования наноструктурных покрытий, используемых в работе.

2.2.1. Методы исследования морфологии поверхности покрытий

Исследование морфологии поверхности нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавах проводилось с помощью растровой электронной микроскопии на микроскопах JEOL-7000F с ЭДС-анализом и JEOL-6010LA InTouchScore. Использование такой методики позволяет исследовать область образца или микрообъем за счет облучения его тонким сфокусированным электронным пучком. Изменение угла падения первичного пучка, позволяет детально исследовать топографию различных микроучастков образца.

Для получения изображения поверхности используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Наибольший интерес представляют изображения, полученные с помощью вторичных и отраженных электронов, которые обладают относительно высоким разрешением (1,2 нм при 30 кВ – JEOL-7000F), а также дают информацию об участках образца, находящихся в глубине сложного рельефа [122].

Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме реального времени (163,13 с.), при этом область сканирования находилась перпендикулярно главной оптической оси.

2.2.2. Элементный анализ покрытий

Исследование элементного состава покрытия проводилось с помощью растрового электронного микроскопа с ЭДС-анализом. В основу энергодисперсионного метода лежит регистрация так называемого характеристического излучения, возникающего в результате переходов электронов между внутренними энергетическими уровнями атомов. В зависимости от радиуса уровня, а также от энергии связи выделяют несколько видов спектров: K, L, M, при этом для материаловедения важны лишь несколько рентгеновских эмиссионных линий (K_{α} , K_{β} и L-серия) [123]. Применение энергодисперсионного полупроводникового

детектора на основе Si, легированного Li, в диапазоне энергий от 0,7 до 10 кэВ позволяет идентифицировать неизвестные элементы.

Количественный элементный анализ заключается в нахождении концентрации искомого элемента, используя измеряемую интенсивность непрерывного излучения. Массовую долю элемента можно определить по следующей формуле [124]:

$$C_i = \frac{I_i \cdot I_{(B)} \cdot C_{(i)} \cdot G_i}{I_B \cdot I_{(i)} \cdot G_{(i)}} \quad (2.1)$$

где C_i и $C_{(i)}$ – массовые доли элемента i в анализируемом микрообъеме образца и эталона соответственно;

I_i – измеренная интенсивность характеристического рентгеновского излучения;

I_B – измеренная интенсивность непрерывного излучения.

Отношение G -факторов учитывает то, что в эталоне и образце может генерироваться не одинаковая интенсивность непрерывного излучения на единицу массы в единичном объеме [124].

Одним из дополнительных методов количественного исследования элементного состава покрытий является резерфордовское обратное рассеяние (РОР). Одним из преимуществ данной методики является неразрушимость структуры образца во время исследования. Метод РОР основан на облучении поверхности образца пучком ионов с энергией от 1 до 3 МэВ. Получаемый спектр РОР представляет собой график, по оси абсцисс которого откладывается энергетический канал (n_i), в который попадает рассеянный ион с определенной энергией, а по оси ординат – количество ионов (H_i), попавших в канал n_i [123]. Сам же график представляет собой набор поверхностных пиков, анализ интенсивности которых дает информацию о структуре поверхности.

Одним из многочисленных возможностей РОР является исследование распределения элементов по глубине (или построение концентрационных профилей). Доля искомого элемента может быть найдена по формуле

$$C_i = \frac{N_i/N_{\text{осн}}}{\sum_i N_i/N_{\text{осн}} + 1}, \quad (2.2)$$

$$\frac{N_i}{N_{\text{осн}}} = \frac{H_i}{H_{\text{осн}}} \left(\frac{Z_{\text{осн}}}{Z_i} \right)^2 \frac{[\varepsilon(E)]_i^{\text{обр}}}{[\varepsilon(E)]_{\text{осн}}^{\text{обр}}}. \quad (2.3)$$

где H_i – высота энергетического пика для i -го элемента;

$H_{\text{осн}}$ – высота энергетического пика для основного элемента (наибольшая концентрация в образце);

Z_i и $Z_{\text{осн}}$ – атомные номера i -го и основного элемента;

$[\varepsilon(E)]_i^{\text{обр}}$ и $[\varepsilon(E)]_{\text{осн}}^{\text{обр}}$ – фактор эффективного сечения торможения для i -го и основного элемента (верхний индекс означает тормозящую среду, а нижний – рассеивающий атом элемента, на котором происходит рассеяние).

Исследования проводилось на ионах He^+ с энергией 1,7 МэВ (угол рассеяния $\theta = 170^\circ$) при нормальном падении зондирующих ионов на образцы с покрытием. При этом энергетическое разрешение детектора составляло 16 кэВ, а доза ионов гелия составляла 5 μCi . Для обработки спектров РОР и получения профилей распределения элементов по глубине покрытия было использовано стандартное программное обеспечение [125].

В последнее время наблюдается тенденция по использованию РОР для определения профилей распределения элементов по глубине в комбинации с методами ионного травления: вторичной масс-спектрометрии (ВИМС) и масс-спектрометрии тлеющего разряда (МСТР). Данные методы являются деструктивными по своей природе и предполагают распыление поверхности [126].

Принципиальным различием этих методов является механизм образования ионов исследуемых элементов. Так, в методе ВИМС образование ионов происходит вследствие одновременного выбивания и ионизации атомов образца пучком первичных ионов, тогда как в методе МСТР эмитированные и ускоренные в

электрическом поле электроны вызывают возбуждение и ионизацию атомов рабочего газа (зачастую аргон). Далее ионы аргона, бомбардирующие катод, вызывают не только ионно-электронную эмиссию, но и выбивают атомы материала катода. Распыленные атомы пробы, в свою очередь, участвуют в различных столкновениях в плазме, также приводящих к возбуждению и ионизации [126].

Метод ВИМС характеризуется низкими пределами детектирования, хорошим пространственным разрешением (1 мкм), позволяет обнаружить присутствие любого элемента. Минимальные концентрации, которые можно определить зависят от элемента, матрицы, энергии первичных электронов и могут меняться от 10^{13} до 10^{18} см⁻³.

Применение МСТР-метода также приводит к эрозии поверхности покрытия, однако одними из главных преимуществ тлеющего разряда являются его быстрота и способность к исследованию достаточно толстых покрытий (несколько мм).

Исследование с помощью ВИМС -метода проводилось с помощью SAJW-05-анализатора, оснащенного Physical Electronics 06-350E ионной пушкой и QMA-410 Balzers квадрупольным масс-анализатором с диаметром стержня 16 мм. Профиль анализа глубины был получен с использованием ионов Ar^+ с энергией 3 кэВ, ток ионного пучка составлял 1,5 мкА, угол падения – 45°.

Для МСТР -анализа был использован SMWJ-01-анализатор, оснащенный SRS-300 квадрупольным масс-анализатором с диаметром стержня 6 мм. При этом напряжение переменного тока составляло 1,8 кВ, а давление рабочего газа (Ar) – 0,2 Торр.

Одним из широко используемых методов элементного анализа на основе регистрации характеристического рентгеновского излучения, индуцируемого пучком заряженных частиц, является метод PIXE (particle induced X-ray emission). Одним из главных преимуществ метода PIXE является способность проводить анализ на воздухе, не помещая образец в вакуумную установку. Данный метод характеризуется высокой чувствительностью за счет использования высокоэнергетических ионов (0,1 – 5 МэВ). Анализ интенсивности и длины волны характеристического рентгеновского излучения позволяет провести качественный и

количественный анализ элементного состава исследуемого материала [127]. Для регистрации излучаемых рентгеновских квантов в методике PIXE используется полупроводниковый кремниво-литиевый детектор. Данный метод в первую очередь используется для определения крайне низких концентраций примесей в покрытии.

Метод PIXE можно сочетать с формированием микрометровых пучков для получения высокоточных карт горизонтального расположения ничтожно малых концентраций элементов. Такие пучки могут быть использованы для исследования на воздухе биологических и деградирующих в вакууме образцов [123].

Для исследования использовался микропучок протонов (μ -PIXE) с начальной энергией 1,4 МэВ на базе электростатического ускорителя ИПФ НАНУ (Сумы) с размером пучка до 0,4 мкм (заряд 3×10^{10} Кл/пиксель, растр 50×50 , шаг сканирования 0,5). В результате были получены карты распределения элементов Ti, Hf, V, Nb и Zr в покрытиях сразу после осаждения, подвергнутых термическому отжигу при температуре 873 К.

2.2.3. Исследование фазовой структуры покрытий

Структура покрытия исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEOL2100F) в темнопольном режиме с ускоряющим напряжением 200 и 250 кэВ.

Исследование структуры и фазового состава проводилось на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М и Rigaku RINT-2500 – MDG Japan в фильтрованном излучении Cu-K_α с использованием графитового монохроматора во вторичном пучке. Получение дифракционных спектров происходило в поточечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,05 - 0,1^\circ$, также использовалась дифракция X-лучей с помощью скользящего пучка в Cr-излучении под углом 3° .

Исследование фазового состава проводилось на основе того, что каждое кристаллическое вещество (фаза) имеет определенную кристаллическую решетку,

характеризующуюся набором межплоскостных расстояний d_{HKL} [128, 129]. Последние находятся из уравнения Вульфа-Брегга:

$$2d_{HKL} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

где θ – угол скольжения;

λ – длина волны;

n – порядок.

Индексирование рентгенограммы предполагает определение всех индексов интерференции (HKL) каждой линии рентгенограммы. При этом индексы интерференции равны произведению индексов плоскостей (hkl) на порядок отражения n . Индексирование рентгенограмм кристаллов в зависимости от сингонии основывается на различных соотношениях. Так, для кубической решетки:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}. \quad (2.5)$$

Для установления индексов интерференции каждой линии используют соотношение:

$$Q_i = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = \frac{d_{H_i K_i L_i}^2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}, \quad (2.6)$$

где $\sin^2 \theta_1$ – линия под наименьшим углом θ . Таким образом, определив ряд отношений Q_i для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания, можно определить тип решетки, индексы интерференции и период элементарной ячейки.

Одним из методов качественного фазового анализа является сравнение значений межплоскостных расстояний и интенсивностей исследуемого образца с

эталонным. При этом наибольшим распространением пользуется картотека JCPDS-ASTM.

Одним из методов исследования напряженного состояния твердого тела является рентгеновский дифракционный метод. Данная методика позволяет определить напряжения в каждой точке поверхности объекта при любом распределении напряжений. Измерение деформации рентгеновским методом допускает предположение о плосконапряженном состоянии, так как деформация относится к поверхностному слою толщиной ~ 10 мкм.

Существуют различные способы определения макронапряжений (способ суммы главных напряжений, способ одной наклонной съемки, способ нескольких наклонных съемок), однако все они могут быть объединены в рамках так называемого $\sin^2\psi$ -метода [130, 131]. Данная методика допускает предположение о хаотичности ориентации кристаллитов, что позволяет записывать уравнения, связывающие деформацию и напряжение (закон Гука), для однородной изотропной среды.

Исследование напряженного состояния покрытий с достаточно совершенной текстурой $\sin^2\psi$ -методом зачастую становится невозможным ввиду уменьшения интенсивности дифракционного максимума с изменением угла наклона образца ψ . В этом случае для определения напряжений в сильно текстурированных материалах можно использовать метод кристаллических групп, который основан на использовании методических приемов, применяемых для определения деформировано-напряженного состояния, а именно измерения межплоскостных расстояний различных плоскостей (hkl) при определенных кристаллографически заданных углах наклона (ψ).

Для наглядности представления деформации тела удобно пользоваться так называемым эллипсоидом деформации – поверхность, в которую перейдет сфера единичного радиуса, выделенная в исходном недеформированном теле, после деформации этого тела. Ввиду того, что при рентгеновском способе измерения деформации толщина анализируемого слоя мала, то нормальной к поверхности образца компонентой напряжения можно пренебречь. В результате в

предположении о плосконапряженном состоянии при рентгеновском способе изучения остаточных напряжений реализуется двухосное напряженное состояние (плоскость, в которой лежат главные напряжения σ_1 и σ_2 , совпадает с плоской поверхностью исследуемого образца). Стоит отметить, что при этом главная плоскость эллипсоида деформации совпадает с поверхностью образца, а значит, происходит совпадение и осей координат. В результате для двухосного напряженного соотношения справедливо следующее уравнение [131]:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \varepsilon_3, \quad (2.7)$$

где $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ – деформация в направлении, задаваемая углами ψ и φ , вдоль которого она измеряется (рис. 2.1);

ν – коэффициент Пуассона;

σ_{φ} – напряжение в направлении угла φ ;

E – модуль Юнга.

Для уравнения (2.7) должна наблюдаться линейная зависимость между измеряемой деформацией и $\sin^2 \psi$.

При использовании рентгенографического анализа остаточных макронапряжений в качестве масштаба при определении деформации используется межплоскостное расстояние семейства кристаллографических плоскостей (hkl). Тогда величины $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ и ε_3 могут быть представлены в виде [131]:

$$\varepsilon_3 = \frac{d_3 - d_0}{d_0} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0}, \quad (2.9)$$

где d_0 – межплоскостное расстояние плоскостей (hkl) в ненапряженном состоянии;

$d_3(d_{\perp})$ – межплоскостное расстояние в направлении нормали к поверхности образца ($\psi=0$);

$d_{\psi,\varphi}$ – межплоскостное расстояние плоскостей (hkl) в напряженном состоянии.

С учетом соотношений (2.8) и (2.9) уравнение (2.7) примет вид:

$$\frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}. \quad (2.10)$$

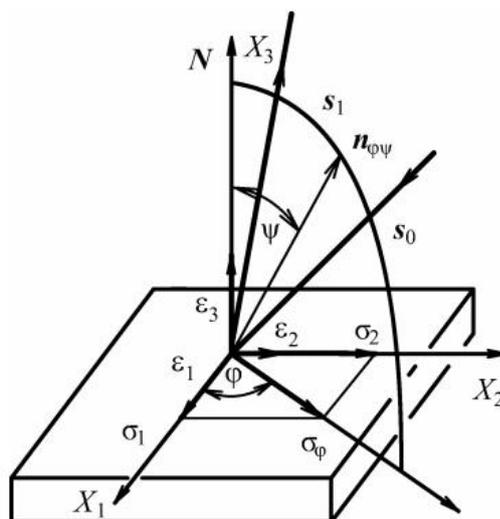


Рис. 2.1. Геометрия дифракции в рентгеновском методе определения

макронапряжений: N – нормаль к поверхности образца;

σ_1, σ_2 – главные напряжения; $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ – главные деформации; s_0, s_1 – первичный и отраженный пучки [132]

Уравнение (2.10) и есть основное соотношение $\sin^2\psi$ -метода. Для повышения точности измерения σ_{φ} необходимо провести несколько съемок под различными углами ψ . В результате уравнение (2.10) можно переписать в виде:

$$\frac{d_{\psi_i} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi_i + \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}, \quad (2.11)$$

где σ_{φ} определяется как:

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi. \quad (2.12)$$

Исходя из уравнения (2.12), рентгенографический метод позволяет отдельно определить напряжения σ_1 и σ_2 , так при $\varphi = 0^\circ$ $\sigma_{\varphi} = \sigma_1$, а при $\varphi = 90^\circ$ $\sigma_{\varphi} = \sigma_2$. В результате линейная зависимость $\frac{d_{\psi_i} - d_0}{d_0}$ от $\sin^2 \psi_i$ представляет собой $\sin^2 \psi$ -график. Компонента нормальных напряжений σ_{φ} находится из угла наклона $\sin^2 \psi$ -графика по соотношению [131]:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{1 + \mu} \operatorname{tg} \alpha. \quad (2.13)$$

Одним из перспективных и наиболее значимых методов изучения дефектной структуры твердых тел является метод позитронной аннигиляции [127]. Для анализов дефектов вакансионного типа в покрытии использовался микропучок медленных позитронов (SPB) Halle, Germany, с помощью которого измеряли S -параметр в зависимости от энергии падающего пучка позитронов (до 30 кэВ), т. е. от глубины анализа.

Для исследования структурных вакансий применялся метод позитронной аннигиляции, а именно метод доплеровского уширения линии гамма-квантов. Количественная оценка спектра доплеровского уширения может осуществляться с помощью характерного S -параметра формы линии. Данный параметр представляет собой отношение площади центральной части спектра с низким импульсом (A_s) к площади по всей кривой (A_0) [127].

2.2.4. Методы исследования механических и трибологических свойств покрытий

Исследование твердости нитридных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Hf-Zr-V-Nb проводилось с помощью микротвердомера производства компании “CSM Systems AG” (Швейцария). В процессе испытания применялась нагрузка от 500 мН до 1,5 Н. На каждом образце проводилось не менее 10 испытаний. Значение микротвердости определялось с помощью методики Оливера – Фарра [133].

Измерение микротвердости по Виккерсу проводилось с помощью цифрового микротвердомера DM8-B по методу вдавливания в образец четырехгранной пирамидки. Нагрузка, используемая при измерении, составляла 1 Н. Выдержка всех образцов под нагрузкой составляла 10 с. На каждом образце проводилось не менее 5 измерений. Значение микротвердости определялось по формуле [134]:

$$H = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2.14)$$

где P – нагрузка;

d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Значения микротвердости изменялись в некотором диапазоне за счет внутренней неоднородности покрытий.

Исследования трибологических свойств нитридных покрытий проводились на автоматизированной машине трения High-Temperature Tribometer фирмы “CSM Instruments”, Швейцария, на воздухе по схеме шарик-диск при температуре $T = 20$ °С. В качестве контртела использовался шарик диаметром $d = 6$ мм, изготовленный из сертифицированного спеченного материала Al_2O_3 . Покрытия наносили на диски, изготовленные из стали 45 (HRC = 55), диаметром $d = 50$ мм и

толщиной $h = 5$ мм. Нагрузка при испытаниях составляла 3,0 Н, а скорость скольжения – 10 см/с.

В процессе исследования был проведен анализ продуктов износа, а также контактного участка на контртеле путем исследования микроскопических изображений бороздок износа на поверхности исследуемых покрытий, а также изменения пятен износа на шарике. Измерения вертикального сечения бороздок износа были проведены на профилометре в четырех диаметрально и ортогонально противоположных областях, после чего было рассчитано среднее значение глубины бороздки и площади сечения.

2.3. Двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ

Большинство объектов и систем в природе обладает самоподобной или самоаффинной структурой [135, 136]. Под самоподобием следует понимать сохранение структуры объекта при изменении масштаба. Традиционно с подобными инвариантно-масштабными объектами ассоциируется понятие “фрактал”. Фракталами называются геометрические объекты, обладающие свойством самоподобия (например: линии поверхности, объекты, имеющие изрезанную форму и др.). При описании свойств таких объектов важную роль играет фрактальная размерность, зачастую принимающая дробные значения (в отличие от топологической размерности). Однако для существующих в природе самоподобных структур одной фрактальной размерности недостаточно для описания их неоднородности, периодичности, пространственной упорядоченности и др. В этом случае используется мультифрактальный формализм, применяющий для описания объектов спектр скейлинговых показателей [137].

Зачастую наряду с обобщенными фрактальными размерностями D_q для характеристики мультифракталов применяют функцию мультифрактального спектра $f(a)$ (спектр сингулярностей мультифрактала). Физический смысл данной функции заключается в спектре фрактальных размерностей однородных подмножеств, на которые можно разбить исходное множество. Поскольку

фрактальная размерность подмножества всегда меньше или равна фрактальной размерности исходного множества, то $f(a) \leq D_0$. Типичный вид функции $f(a)$ представляет собой колоколообразный вид. Необходимо отметить, что уменьшение интервала (a_{min}, a_{max}) приводит к сужению мультифрактального спектра, что свидетельствует о приближении к монофрактальному поведению (в этом случае $a_0 = D_0$) [138].

В настоящее время мультифрактальные объекты получили широкое распространение в различных областях науки [136, 137]. Наиболее распространенным применением мультифрактального подхода является анализ двумерных изображений, ярким примером которых может быть поверхность покрытия [139 – 145]. Следует отметить, что при исследовании морфологии покрытия нужно говорить не о поверхности, что представляет собой сложную трехмерную структуру, а об интерфейсе, границе раздела между поверхностью материала и внешней средой. При этом интерфейс образует двумерную структуру, описываемую матрицей, индексы столбцов и строк которой представляют собой позицию ячейки, а само значение в ячейке – измеряемый параметр (высота, яркость, интенсивность и др.). Таким образом, интерфейс поверхности описывает геометрию реального рельефа и может быть проанализирован с помощью численных методов.

Количественное описание морфологии поверхности имеет огромное значение, так как большинство физических и химических свойств напрямую зависит от геометрии поверхности. На сегодняшний день существует множество практических методов исследования поверхности: атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, методы дифракции (электронная, рентгеновская) и др. Основными характеристиками любого метода являются чувствительность по высоте шероховатости, время измерения, отсутствие разрушения поверхности, возможности исследования сложного профиля и др. При этом установлено, что измеряемые статистические величины, описывающие морфологию поверхности, традиционными методиками, напрямую зависят от шага дискретизации конкретного измерительного прибора [146]. Так, например, чувствительность измеряемой

шероховатости с помощью АСМ ограничена максимальным полем и радиусом закругления рабочей области зонда.

Использование же в качестве альтернативного подхода концепции фрактальной геометрии позволяет устранить вышеописанную проблему, так как данный формализм использует инвариантно-масштабные топологические параметры. Наиболее распространенной методикой анализа морфологии поверхности покрытий является двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ. За счет простой реализации, высокой точности и малых 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 мультифрактального формализма к описанию морфологии поверхности позволяет получить информацию, отличную от традиционных методик, что значительно улучшает наше понимание влияния геометрии поверхности на физико-химические свойства [147], а также позволяет решать множество прикладных задач: оценка качества обработки деталей, задачи механики разрушения, решение контактных задач и многие другие.

Алгоритм метода двумерного мультифрактального флуктуационного анализа (2D-MFDFA) представлен ниже [143].

Представим самоаффинную поверхность двумерным массивом $X(i, j)$, где дискретные аргументы i, j принимают значения $i = 1, 2, \dots, M$ и $j = 1, 2, \dots, N$. Затем исследуемая поверхность разделяется на $M_s \times N_s$ непересекающихся квадратных сегментов размером $s \times s$, где числа $M_s = \left[\frac{M}{s} \right]$ и $N_s = \left[\frac{N}{s} \right]$ представляют целые части, полученные после деления интервалов изменения аргументов i, j на сегменты. Обозначим каждый сегмент через $X_{\nu\omega}(i, j)$ и представим эту функцию последовательностью $X_{\nu\omega}(i, j) = X(l_1 + i, l_2 + j)$, где аргументы $1 \leq i, j \leq s$ изменяются в сегменте определенными числами: $l_1 = (\nu - 1)s$ и $l_2 = (\omega - 1)s$. Далее,

для каждого из сегментов, определяемых через ν, ω , вычисляем кумулятивную сумму $u_{\nu\omega}(i, j)$:

$$u_{\nu\omega}(i, j) = \sum_{k_1=1}^i \sum_{k_2=1}^j X_{\nu\omega}(k_1, k_2), \quad (2.15)$$

в которой снова $1 \leq i, j \leq s$. С геометрической точки зрения зависимость $u_{\nu\omega}(i, j)$ представляет собой фрактальную поверхность.

Далее, нерегулярную зависимость $u_{\nu\omega}(i, j)$ следует отсчитывать от гладкой поверхности $\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j)$, учитывающей тенденцию в изменении исходной функции $u_{\nu\omega}(i, j)$ и называющейся трендом. Мы используем простейший вариант, а именно плоскость:

$$\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j) = ai + bj + c, \quad (2.16)$$

где коэффициенты a, b, c определяются методом наименьших квадратов. При интерполяции тренда можно использовать и более сложные функции $\tilde{u}_{\nu\omega}(i, j)$, однако это лишь незначительно улучшает точность за счет существенных затрат машинного времени. Учет тренда приводит к разностной матрице:

$$\varepsilon_{\nu\omega}(i, j) = u_{\nu\omega}(i, j) - \tilde{u}_{\nu\omega}(i, j), \quad (2.17)$$

использование которой дает удельная дисперсия сегмента:

$$F^2(\nu, \omega, s) = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \varepsilon_{\nu\omega}^2(i, j). \quad (2.18)$$

Полная дисперсия находится с учетом усреднения по всем сегментам:

$$F_q(s) = \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} [F(\nu, \omega, s)]^q \right\}^{1/q}, \quad (2.19)$$

с деформированным параметром q , изменение которого ограничено действительными значениями. Согласно формуле (2.19) отрицательные значения q усиливают вклад сегментов, отвечающих малым флуктуациям, а положительные – выделяют большие значения $F(\nu, \omega, s)$. При $q=0$ определение (2.19) следует заменить выражением:

$$F_0(s) = \exp \left\{ \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} \ln [F(\nu, \omega, s)] \right\}. \quad (2.20)$$

Статистическая достоверность данных обеспечивается, если значения s изменяются в пределах от $s_{\min} \approx 6$ до $s_{\max} \approx \min(M, N)/4$. Самоподобные множества характеризуются скейлинговым соотношением:

$$F_q(s) \sim s^{h(q)}, \quad (2.21)$$

где $h(q)$ – обобщенный показатель Херста.

В двойных логарифмических координатах зависимость (2.21) представляется прямой линией, наклон которой дает показатель $h(q)$ при различных значениях параметра q . По найденной зависимости $h(q)$ определяется массовый показатель:

$$\tau(q) = qh(q) - D_q, \quad (2.22)$$

где D_q – топологическая размерность пространства, содержащего исследуемый объект (для поверхности $D_q = 2$). График $\tau(q)$ хорошо

аппроксимируется прямой, а его поведение при различном параметре деформирования q определяет различия в структуре спектра мультифрактальных размерностей.

Уравнение (2.21) также может быть переписано в соответствии с мультифрактальным формализмом через массовый показатель статистической суммы [148]:

$$Z_q(s) \sim s^{\tau(q)}, \quad (2.23)$$

$$Z_q(s) = \frac{1}{M_s N_s} \sum_{\nu=1}^{M_s} \sum_{\omega=1}^{N_s} [F(\nu, \omega, s)]^q. \quad (2.24)$$

Мультифрактальный спектр $f(\alpha)$ определяется преобразованием Лежандра:

$$f(\alpha) = q(\alpha)\alpha - \tau(q), \quad \alpha = \frac{d\tau}{dq}. \quad (2.25)$$

Равенства (2.22) и (2.25) дают полный набор мультифрактальных характеристик, описывающих самоподобные объекты. В уравнении (2.25) значение $q(\alpha)$ определяется условием $\tau'(q) = \alpha$, где штрих означает дифференцирование по аргументу. Для однородного фрактала $D_q = D = \text{const}$, поэтому $\alpha = \frac{d\tau}{dq} = D$ и

$f(\alpha) = q\alpha - \tau(q) = qD - D(q-1) = D$. В этом случае график функции $f(a)$ на плоскости $(a, f(a))$ состоит всего из одной точки (D, D) . В случае различных a функция $f(a)$ является выпуклой и имеет максимум в интервале (a_{\min}, a_{\max}) . Стоит отметить, что обращение функции $f(a)$ в ноль на этих границах не обязательно, и в ряде случаев $f(a)$ в одной из этих точек (или в обеих) может быть отлична от нуля. Обязательным условием, однако, является обращение в бесконечность производной $f'(a)$ в этих двух точках [138].

Выводы к разделу 2

1. На основании литературных источников определена целесообразность выбора элементов Ti, Hf, V, Nb и Zr в качестве составляющих нитридного покрытия. С учетом особенностей составляющих элементов подобраны оптимальные физические параметры при использовании метода вакуумно-дугового осаждения нитридных покрытий на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb высокоэнтропийного сплава.

2. Выбрана совокупность взаимодополняющих методов исследования, позволяющая проанализировать изменение морфологии поверхности покрытий, элементного состава и его перераспределения по глубине, структурно-фазовых превращений в зависимости от режимов осаждения (изменение потенциала смещения, давления рабочего газа).

3. Для определения физико-механических свойств разработана методика определения микротвердости, а также испытаний защитных покрытий на износостойкость.

4. Определена рациональность использования двумерного мультифрактального детрендрованного флуктуационного анализа в качестве теоретического инструмента, позволяющего в полной мере описать микроскопические неоднородности покрытия в зависимости от режимов осаждения.

РАЗДЕЛ 3

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Обширные исследования показали, что нитридные покрытия на основе многокомпонентных сплавов обладают единой ГЦК-структурой твердого раствора, стабилизация которого обеспечивается высокой энтропией смешения [86 – 93, 95 – 98]. Серьезные искажения решетки, вызванные атомно-размерным несоответствием составляющих элементов, обеспечивают снижение скорости диффузии атомов и, следовательно, снижение темпов роста кристаллитов.

Обзор литературы показал, что наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий [77 – 81]. Нитридные покрытия многокомпонентных сплавов, полученные методом магнетронного распыления, обладают аморфной структурой (в отсутствие азота). С добавлением реакционного газа (Ar+N) структура покрытия изменяется от аморфной к кристаллической (ГЦК-решетка типа NaCl).

Характерной особенностью покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, является наличие предпочтительной ориентации и высоких сжимающих напряжений. Фазовый состав, структурное состояние покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением, изменяются в широких пределах в зависимости от энергии ионов осаждаемого потока и давления рабочего газа. При этом наличие неравновесных условий конденсации (влияние примесей, радиационное воздействие осаждаемого потока и т.д.) обуславливает метастабильность свойств получаемых покрытий [85]. Так, изменение энергии осаждаемых частиц позволяет регулировать уровень остаточных сжимающих напряжений и размеров кристаллитов. Регулировка давления рабочего газа (азота) обеспечивает широкое варьирование микроструктуры путем изменения напряженно-деформированного состояния, размера зерен, кристаллографической ориентации и др.

3.1. Морфология и элементный состав поверхности исследуемых покрытий

Исследование морфологии поверхности покрытия и ее элементного анализа проводилось с помощью растрового электронного микроскопа с ЭДС-анализом JEOL – 7000F. На рис. 3.1 для покрытий 514-й ($U_{см} = 200$ В, $P_N = 0,2$ Па) и 509-й ($U_{см} = 100$ В, $P_N = 0,03$ Па) серий приведена морфология поверхности.

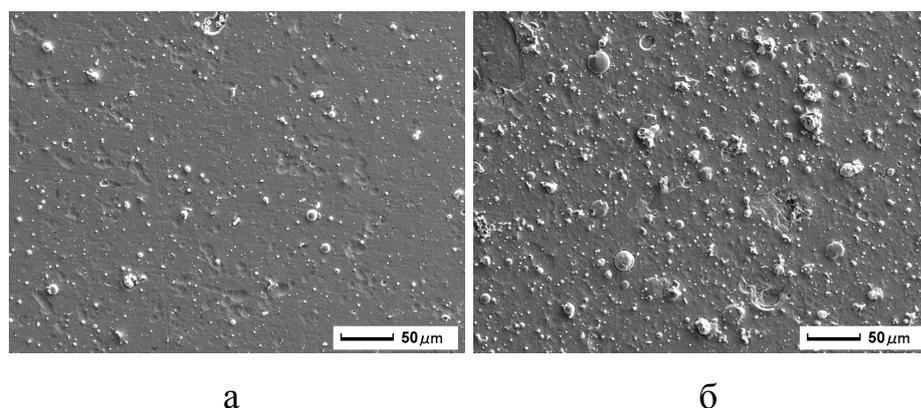


Рис. 3.1. Морфология поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий
(а – № 514; б – № 509)

Литературные данные свидетельствуют о том, что одним из главных недостатков покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением, является наличие капельной фракции [81, 84]. Как показывают морфологические исследования (рис. 3.1.), покрытие (№ 514), полученное при более высоких значениях потенциала смещения и давления рабочего газа, представляет собой достаточно ровную поверхность с минимальным присутствием капель, тогда как применение пониженных значений физических параметров осаждения приводит к формированию на поверхности капель расплавленного материала микронных размеров (№ 509). Согласно работе [99], применение высокого давления рабочего газа способствует активизации процессов образования химических соединений на поверхности катода, а содержание капель в плазменном потоке зависит от теплофизических свойств катода, а именно от температуры плавления. В результате

напуска в камеру химически активного газа происходит формирование на поверхности катода нитридного слоя составляющих элементов (зачастую обладают большой температурой плавления), что приводит к уменьшению его эрозии в капельной фазе. Уменьшения капельной составляющей в покрытии также можно достичь путем повышения энергии напыляемых ионов. Так, с ростом потенциала смещения подложки увеличивается температура поверхности конденсации, что приводит к частичному расплавлению мелких капель. В результате количество капель уменьшается вследствие распыления высокоэнергетическими ионами, а также за счет процессов испарения.

На рис. 3.2 приведено РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия № 515.

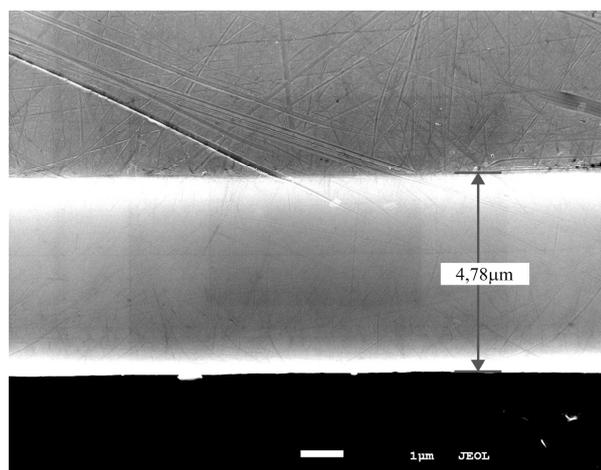


Рис. 3.2. РЭМ-изображение сечения (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия, полученного при $U_{см} = 200$ В, $P_N = 0,03$ Па

Хорошо видно присутствие четкой границы между покрытием и подложкой без переходных слоев. Толщина покрытия составляет $d = 4,78$ мкм, что характерно для нитридных покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

Из представленных в табл. 3.1 обобщенных данных, полученных методами ЭДС и РОР, видно, что основными факторами, влияющими на концентрацию элементов в покрытии, являются давление рабочего газа и потенциал смещения подложки. Так, например, с повышением энергии напыляемых частиц покрытие

обедняется более легкими элементами ввиду процессов вторичного распыления (N, Ti, V) (табл. 2.1). Сравнение концентраций элементов в покрытиях № 510, 506, 514 и 523, осажденные при $P_N = 0,2$ Па и потенциалах смещения $U_{см} = 50, 100, 200, 230$ В, соответственно указывает на прямую зависимость элементов от энергии напыляемых ионов. Так, с повышением потенциала смещения, концентрация ванадия уменьшается от 5,65 % для образца № 510 до 1,45 % – № 523, гафния от 9,64 % до 3,92 %, азота от 49,11 % до 43,44 %. При этом концентрация атомов циркония и ниобия в покрытии возрастает от 7,68 % до 16,39 % и от 8,24 % до 16,99 %.

Следует отметить, что решающим фактором, обуславливающим концентрацию азота, является давление рабочего газа. Так, к примеру, образцы № 509, 506 и 505 ($U_{см} = 50$ В, $P_N = 0,03, 0,2, 0,5$ Па) характеризуются монотонным ростом концентрации атомов азота в покрытиях (от 44,7 % до 49,15 % соответственно). Результаты элементного анализа показывают, что максимальная концентрация азота (51,13 %) была выявлена в образце № 507, полученном при $P_N = 0,5$ Па и $U_{см} = 50$ В, тогда как минимальная концентрация атомов азота была обнаружена в образце № 515 ($P_N = 0,03$ Па и $U_{см} = 200$ В).

Отметим, что при не очень сильном изменении потенциала смещения (100 и 200 В) энергия напыляемых ионов не влияет на уменьшение концентрации азота почти в 1,5 раза (сравнение концентрации азота в образцах № 506 и 515 – от 49,05 % до 36,05 %). Ввиду того, что среди элементов, составляющие нитридные покрытия, есть элементы с меньшей теплотой образования, нежели титан (например, ванадий и ниобий), другими словами у них слабее удержание атомов азота при низких давлениях, давление рабочего газа можно считать основным фактором.

Таким образом, в результате процессов вторичного распыления с повышением энергии напыляемых ионов происходят снижение концентрации атомов ванадия, азота и гафния в покрытии, а также увеличение атомов циркония и ниобия. За счет высокого сродства выбранных элементов к азоту (табл. 2.1 – энтальпия образования бинарных нитридов) при невысоких потенциалах смещения давление рабочего газа имеет наибольшее влияние на концентрацию атомов азота в покрытии.

Элементный анализ (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных при различных параметрах осаждения (* – данные, получены методом POP)

№	U _{см} , В	P _N , Па	Концентрация, %					
			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
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
508*	100	0,1	–	57	5	18	5	13
512	200	0,08	46,65	17,03	2,79	12,01	12,54	8,99
523	230	0,2	43,44	17,80	1,45	16,39	16,99	3,92
504*	200	0,7	–	44	5	30	5	14
513	40	0,08	–	34,66	8,88	19,53	23,16	13,76

Более детальный элементный анализ проведен на образце № 509 с использованием взаимодополняющих методик микроанализа, таких, как энергодисперсионная спектроскопия, резерфордовское обратное рассеяние, вторичная ионная масс-спектрометрия и спектрометрия тлеющего разряда.

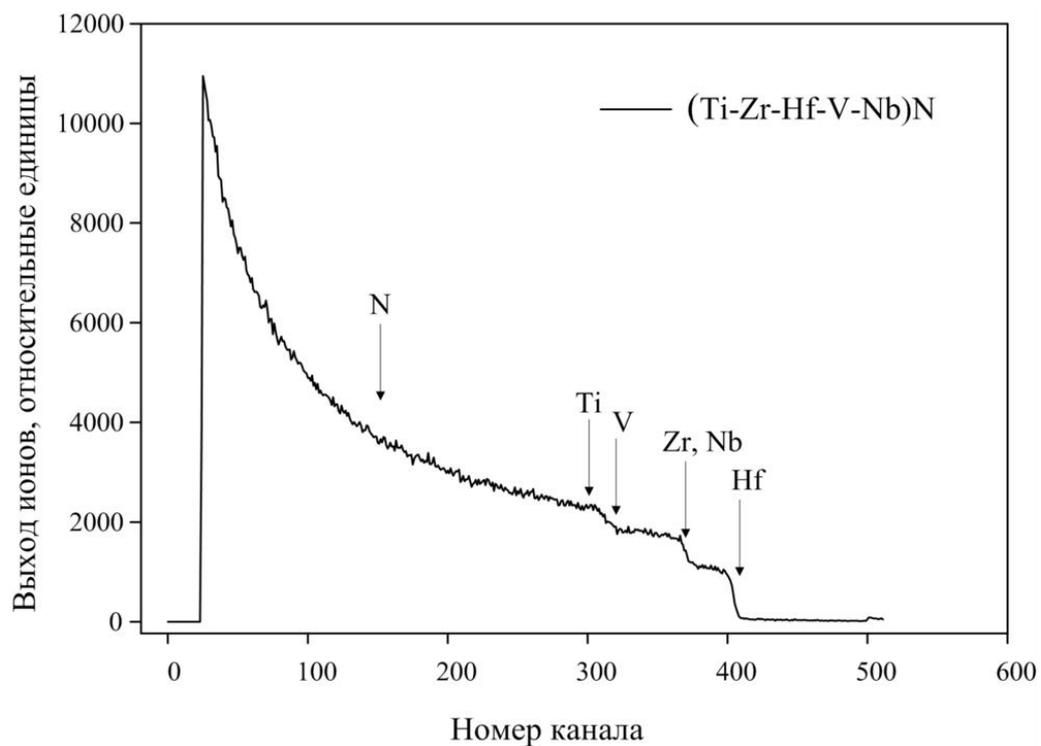
Результаты РОР-анализа для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия (№ 509), показаны на рис. 3.3.

Как видно на рис. 3.3 а, все пики соответствуют всем составляющим элементам покрытия, что соответствует химическому составу распыленных катодов. Из представленных на рис. 3.3 б профилей распределения элементов, можно судить об однородном распределении составляющих элементов в приповерхностном слое, при этом элементы N и Ti обладают наибольшей концентрацией, что хорошо коррелирует с результатами ЭДС-анализа.

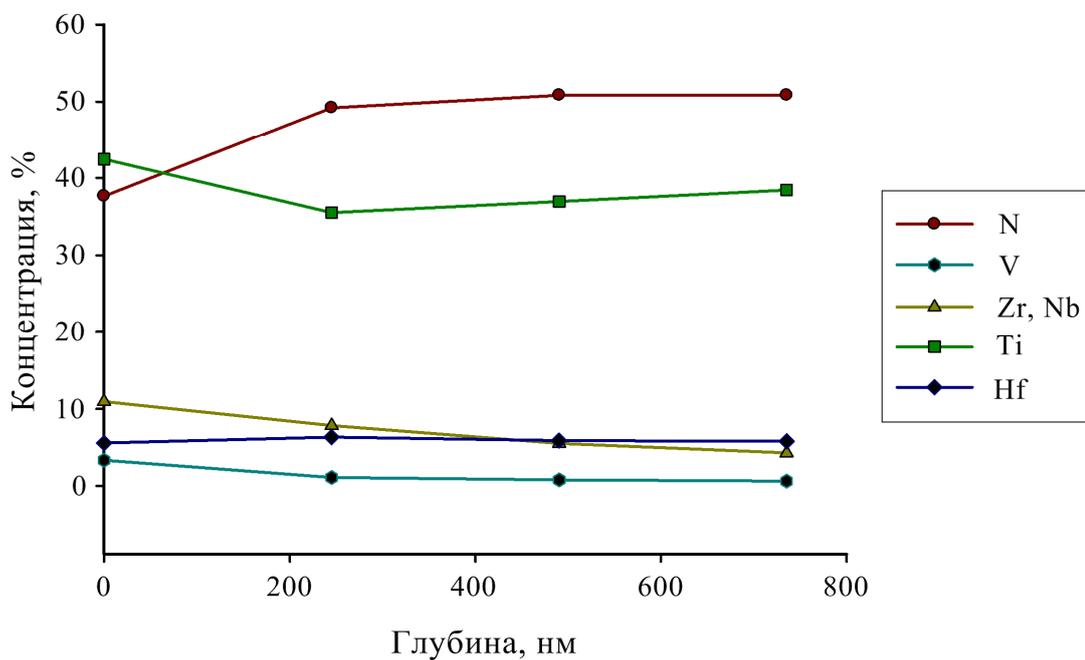
Хорошо известно, что РОР-метод является эталонным при измерении концентрации тяжелых элементов и для определения толщины покрытия с высокой точностью (до 0,1 нм). При этом пики, соответствующие легким элементам (N, C и O), которые имеют существенное влияние на свойства тонких пленок, практически невозможно отделить от общего фона тяжелых элементов из-за большого атомного номера подложки. Кроме того, как видно из рис. 3.3, пики, отвечающие элементам с близким значением атомного радиуса (расположены рядом в таблице Менделеева), налагаются друг на друга (Ti и V, Zr и Nb).

Применение методов, основанных на ионном распылении (вторичная масс-спектрометрия и масс-спектрометрия тлеющего разряда), в совокупности с РОР-анализом позволяет получить реальную картину, касающуюся распределения элементов по глубине (изменение концентрации элементов, однородность и толщина покрытий), наличия загрязнений, окислирования покрытий и др. Необходимо отметить, что метод ВИМС является более чувствительным, нежели РОР (порог обнаружения – 10^{-6} at.%).

На рис. 3.4 изображен образец (№ 509) после проведения ВИМС - и МСТР-анализа.



а



б

Рис. 3.3. а – Энергетический спектр обратного резерфордского рассеяния;
 б – профиль распределения элементов по глубине для наноструктурного покрытия



Рис. 3.4. Вид (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурного покрытия после проведения ВИМС- и МСТР-анализа

Известно, что по своей природе ВИМС и МСТР являются разрушающими методами в отличие от РОР, что отчетливо проявляется присутствием областей разрушения на поверхности (рис. 3.4). Для получения более достоверной информации исследования проводились на разных участках поверхности (о чем свидетельствуют несколько областей разрушения).

На рис. 3.5 приведены спектры (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N наноструктурного покрытия, полученные методом вторичной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии тлеющего разряда.

Следует отметить различные условия распыления в используемых методах. Так, скорость распыления в МСТР-методе составляла 5,7 нм/с, тогда как в ВИМС – 0,046 нм/с, или 2,8 нм/мин. Как видно из рис. 3.5, поверхность нитридного покрытия многокомпонентного сплава покрыта тонкой оксидной пленкой, а именно обнаружены ZrO, NbO, HfO и ZrO₂ окислы, а также элементы Ti и V в высокой концентрации. Наличие неконтролируемых примесей (H, C и O), очевидно, связано с присутствием остаточных газов в рабочей камере.

Необработанные данные из МСТР-анализа (рис. 3.6) указывают на наличие сильного фонового сигнала с массовым показателем 14, что соответствует N⁺. При этом этот сигнал остается высоким и после распыления границы между покрытием и подложкой.

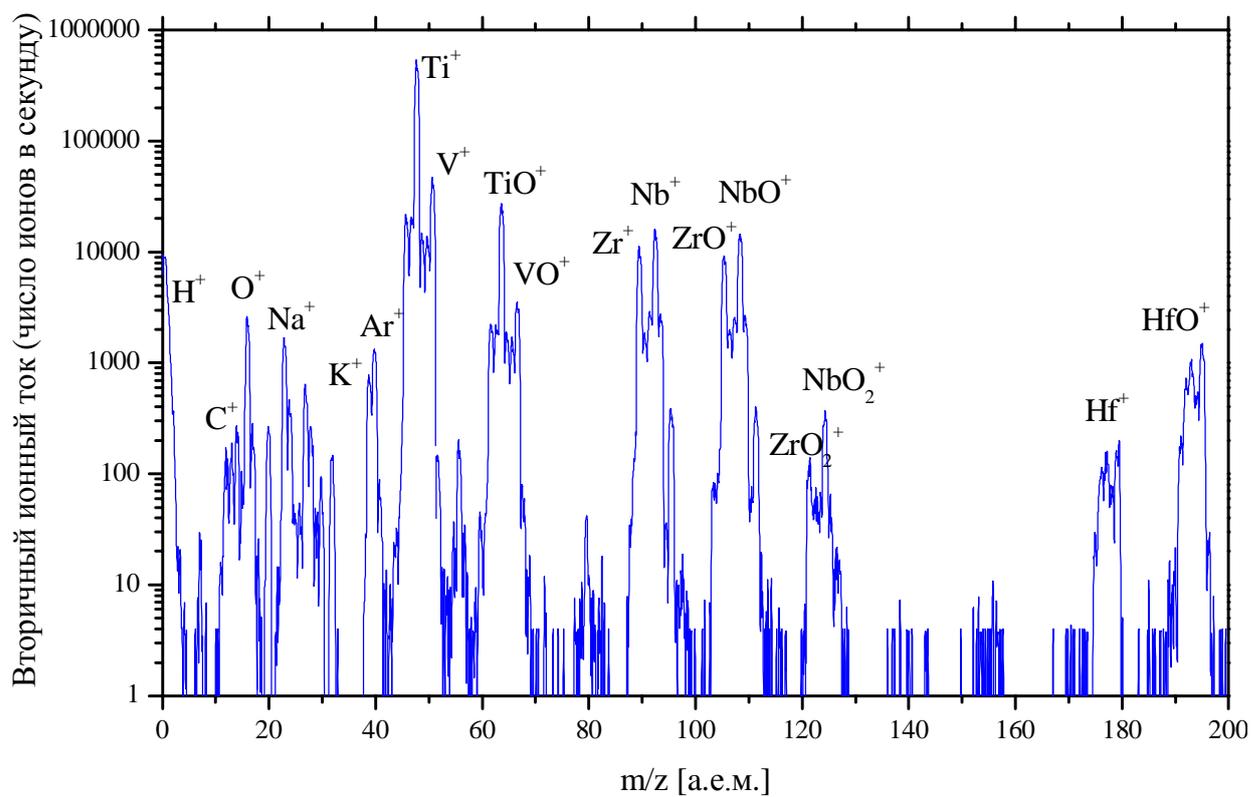
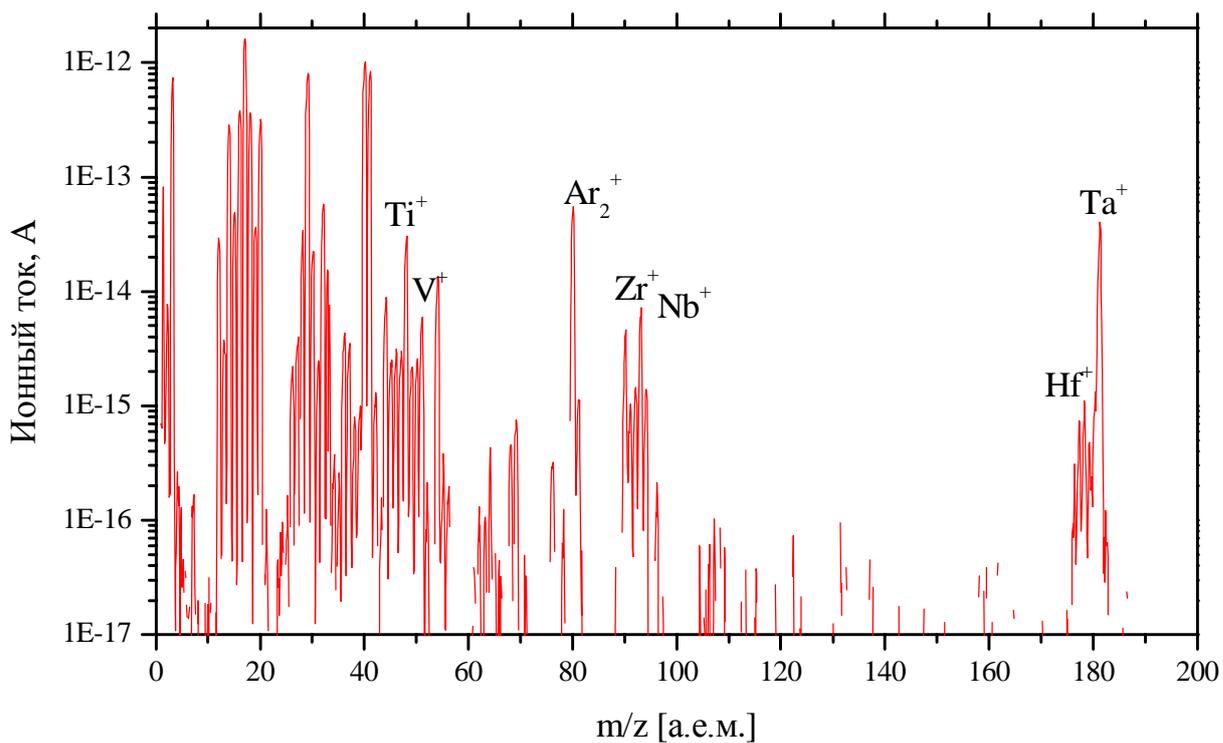


Рис. 3.5. Спектры от (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия, полученные:

а – методом МСТР; б – методом ВИМС

Стоит указать, что ВИМС-анализ показывает уменьшение ионного тока со временем распыления, что, очевидно, связано с распылением поверхностного слоя, включающего кислород. Что касается МСТР анализа, то замечен первоначальный рост ионного тока, что связано с развитием тлеющего разряда постоянного тока.

Исходя из скорости распыления для ВИМС- и МСТР-методов, а также представленных спектров на рис. 3.6, можно сказать, что толщина покрытия составляет от 3 до 4 мкм.

Так, для МСТР-метода после распыления на протяжении 800 секунд отмечаются значительное снижение концентрации составляющих элементов и рост Fe, что указывает на распыление подложки. Для ВИМС-метода это время составляет 21 час.

Основываясь на данных, полученных методом ЭДС (табл. 3.1), (N – 44,7 %, Ti – 25,31 %, V – 4,57 %, Zr – 7,60 %, Nb – 7,99 %, Hf – 9,83 %), проведем нормировку зарегистрированного сигнала, используя следующую формулу: $I_x/\sum I_x$, где I_x – нормированный ионный ток X элемента, а $\sum I_x$ представляет собой сумму нормированных значений тока всех регистрируемых элементов (рис. 3.7).

Следует отметить, что пределы чувствительности в методе ВИМС могут различаться до 2 порядков, в результате соотношение $I_x/\sum I_x$ можно интерпретировать как относительную концентрацию выбранных элементов в предположении равенности матричных эффектов для всех элементов. В случае МСТР-анализа предел чувствительности близок к 1, а соотношение $I_x/\sum I_x$ представляет относительную концентрацию выбранных элементов ввиду отсутствия матричных эффектов как таковых.

Из представленных данных (рис. 3.7) видно, что профили, соответствующие элементам Hf, V, Nb и Zr, одинаковы вне зависимости от метода анализа, тогда как Ti и N профили отличаются. Построенные профили (Ti и N) методом спектроскопии тлеющего разряда указывают на увеличение и уменьшение элементов с глубиной покрытия соответственно, тогда как вторичная ионная масс-спектрометрия указывает на однородное распределение элементов.

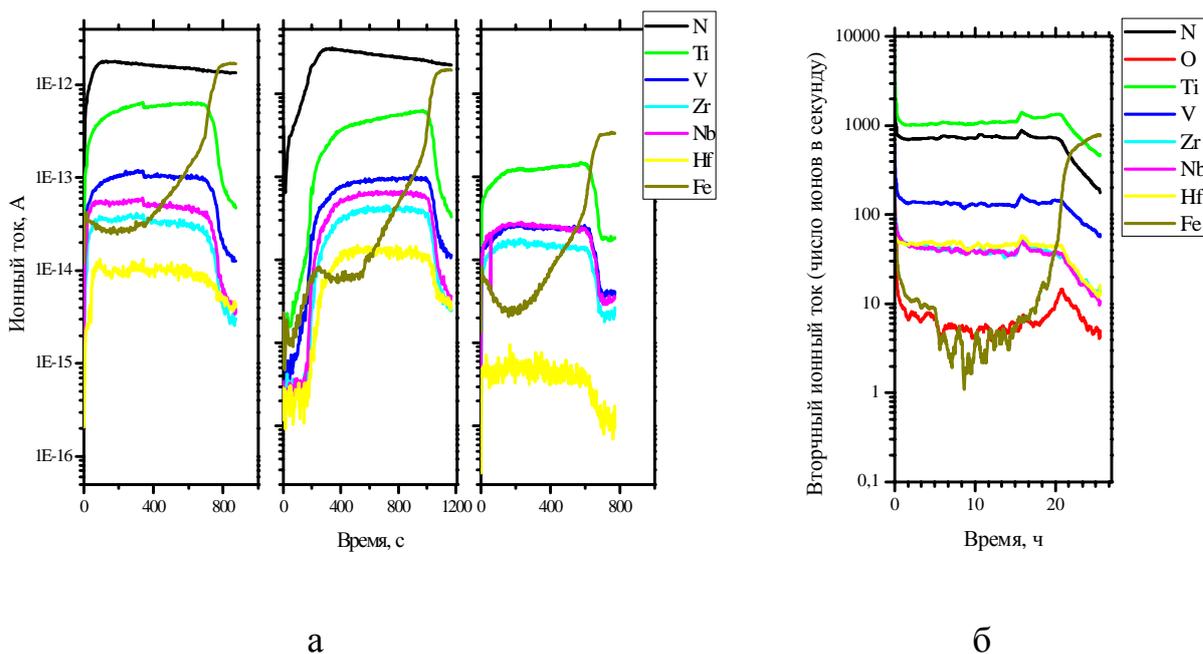


Рис. 3.6. Профили распределения элементов в (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытии:
а – метод МСТР; б – метод ВИМС

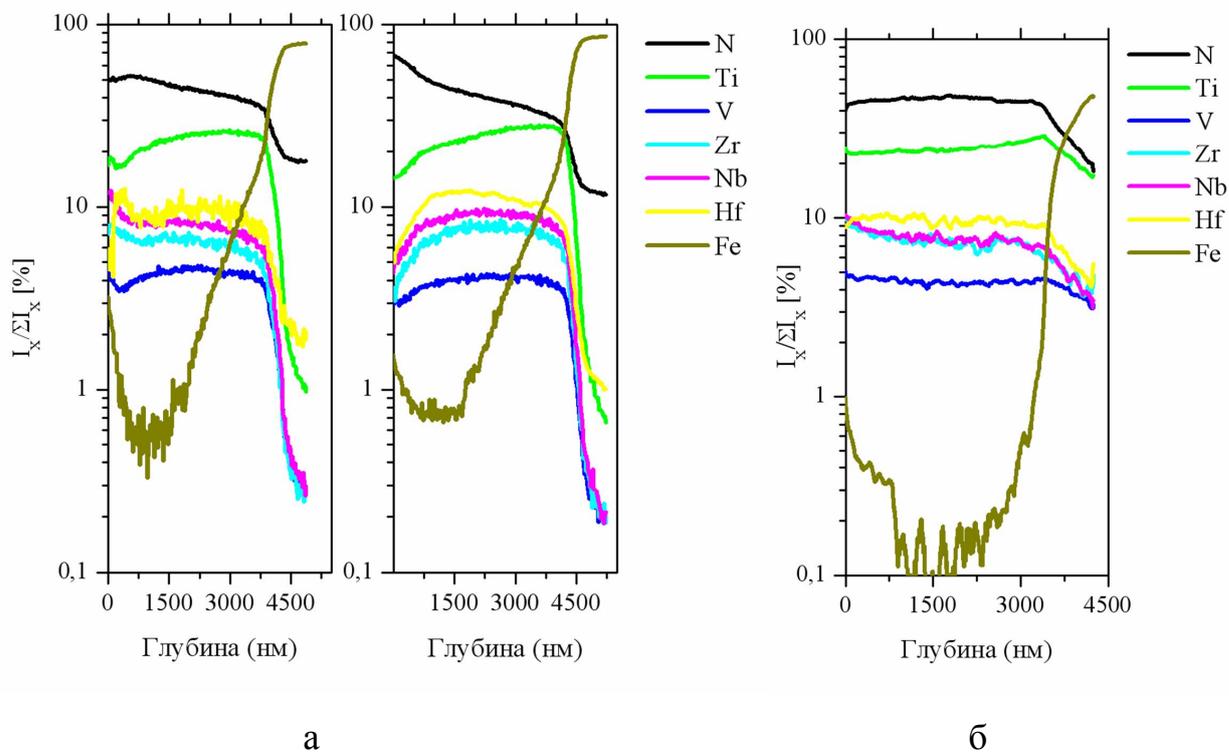


Рис. 3.7. Профили распределения элементов после нормировки, полученные:
а – методом МСТР; б – методом ВИМС

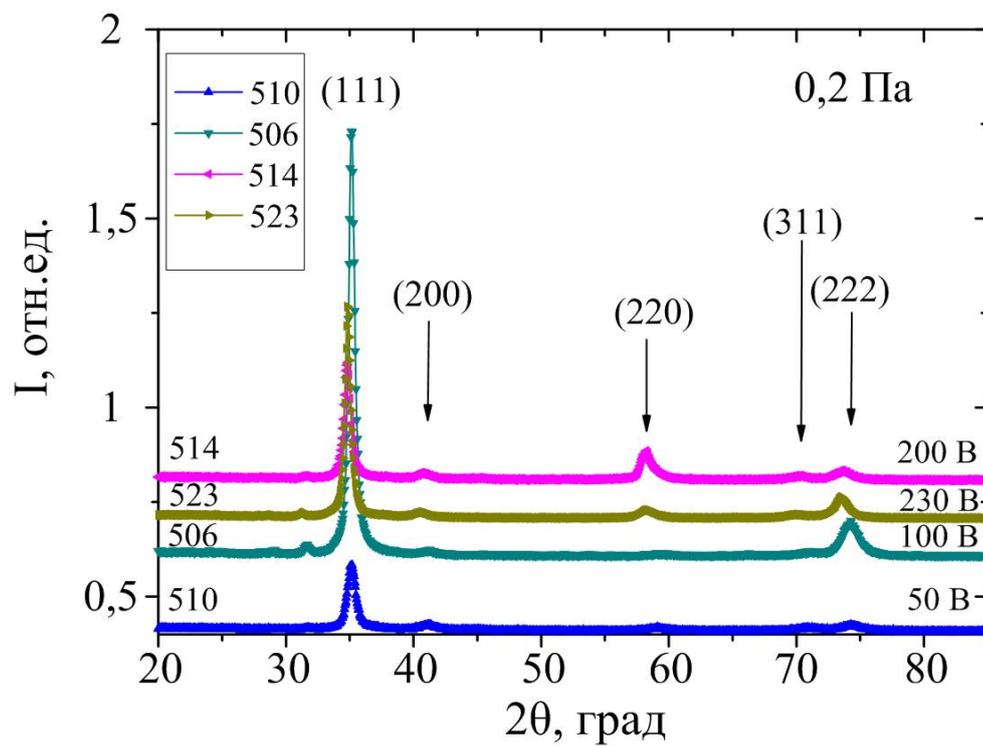
Для элементов Hf, V, Nb и Zr оба метода указывают на монотонное уменьшение их концентрации в покрытии. При этом заметен рост атомов Hf в приповерхностном слое, а в интервале распыления от 0 до 500 нм происходит заметное снижение концентрации Zr, Nb и V.

Таким образом, применение взаимодополняющих методик исследования элементного анализа таких, как ЭДС, РОР, ВИМС и МСТР позволило определить химический состав поверхностного слоя, установить закономерности распределения элементов по глубине, а также определить неконтролируемые примеси.

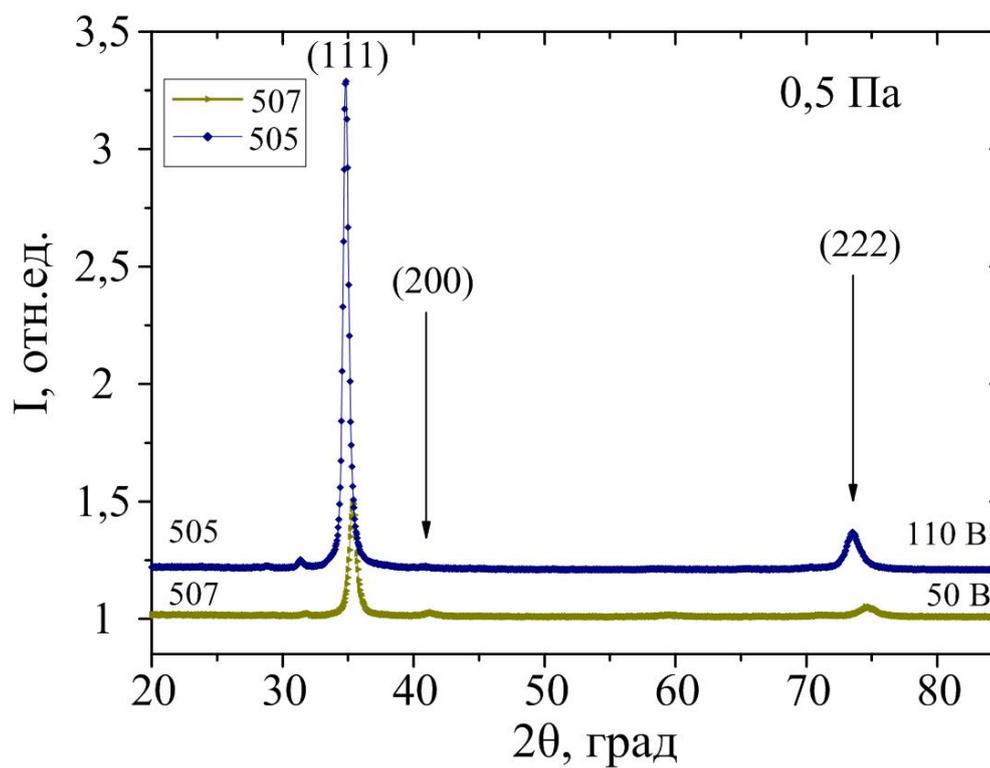
3.2. Фазовый состав нитридных покрытий на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb многокомпонентного сплава

Результаты рентгеноструктурного анализа для всех образцов, полученных при различных условиях осаждения (см. табл. 3.2), показаны на рис. 3.8 и 3.9. Для нитридных покрытий, все рентгеноструктурные линии соответствуют рефлексам (111), (200), (220) и (311) ГЦК кристаллической решетки со структурой по типу NaCl. Никаких других фаз обнаружено не было. Следует отметить, что для нитридных покрытий со структурой по типу NaCl вдоль направления {111} характерно послойное чередование слоев металлических атомов и атомов неметалла (в нашем случае – азота). Такое состояние отвечает минимуму свободной энергии Гиббса и в результате является наиболее встречаемым случаем в конденсатах, полученных ионно-плазменными методами.

Известно, что при получении нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов в них формируется ГЦК кристаллическая решетка, что подтверждено многими литературными источниками [86 – 93, 95 – 98]. Данное обстоятельство указывает на тот факт, что подобным материалам присуще формирование однофазной твердорастворной нитридной фазы, нежели отдельных нитридов переходных металлов, сосуществующих друг с другом (см. табл. 3.3).



а



б

Рис. 3.8. Участок рентгенограммы для образцов в зависимости от потенциала смещения (в соответствии с табл. 3.2):

а – при давлении 0,2 Па; б – при давлении 0,5 Па

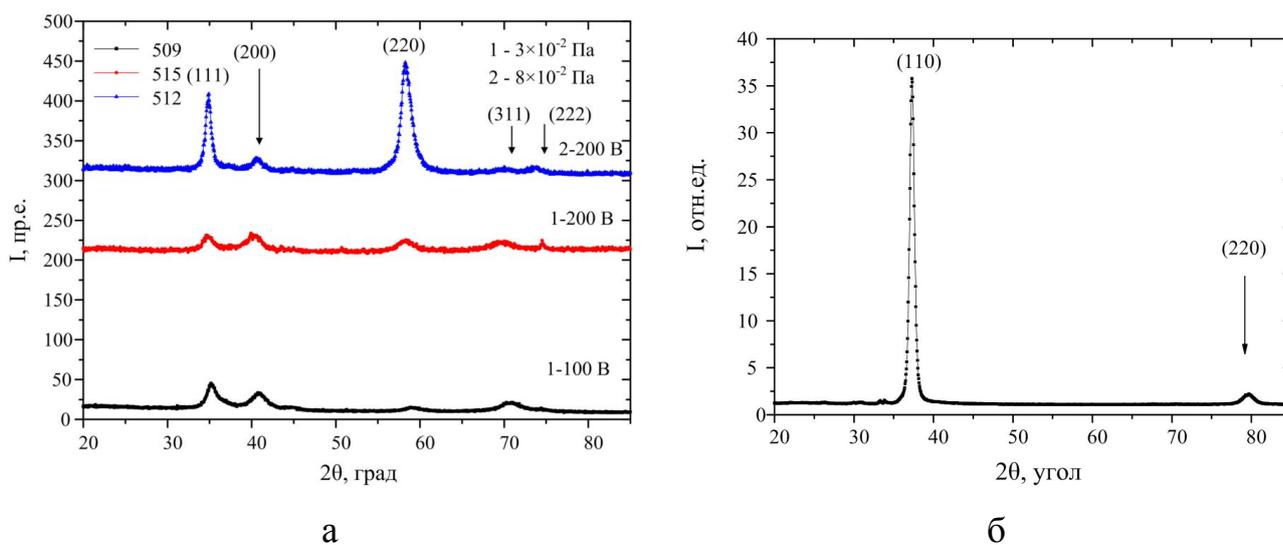


Рис. 3.9. Участок рентгенограммы для образцов (в соответствии с табл. 3.2):

а – при давлении 0,03 Па и 0,08 Па; б – в отсутствие азотной атмосферы

Таблица 3.2

Физические характеристики (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученные при различных условиях осаждения

Номер серии	$U_{см}$, В	P_N , Па	Параметр решетки, а, нм	Размер зерна, нм
509	100	0,03	0,4376	30-35
515	200	0,03	0,4433	50-55
510	50	0,2	0,4395	45-50
506	100	0,2	0,4380	60-65
514	200	0,2	0,4435	70-78
507	50	0,5	0,4362	50-55
505	110	0,5	0,4405	60-85
512	200	0,08	0,4435	35-50
523	230	0,2	0,4408	90
513	40	0,08	0,3371	75-80

Кристаллическая структура бинарных нитридов составных элементов (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия и значение дифракционного угла, отвечающего за отражение от плоскости (111)

Кристаллическая структура	TiN	VN	ZrN	HfN	NbN	(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N
	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
2 θ (град)	35,30	35,50	33,89	33,60	36,00	35,80
Параметр решетки, нм	0,4240	0,4132	0,4580	0,4520	0,4420	0,4402

В исследуемой системе нитриды составляющих элементов (TiN, VN, ZrN, HfN и NbN) представляют собой кубическую фазу типа NaCl (табл. 3.3). На основании этого можно сделать предположение о формировании в полученных нитридных покрытиях однофазного твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой со случайно распределенными атомами составных элементов.

В подтверждение данной гипотезы полезным будет сравнение значений дифракционного угла, отвечающего за отражение от плоскости (111) и параметров решетки для бинарных нитридов и нитридных покрытий по типу $M_{BЭС}N$. Формирование преимущественной ориентации (111) не является неожиданным для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридного покрытия, поскольку согласно приведенным данным в табл. 3.3, бинарные нитридные покрытия составляющих элементов также обладают текстурой роста с плоскостью (111) параллельной поверхности.

Как видно из рис. 3.8 и 3.9 а, среднее положение рефлекса, отвечающее отражению от плоскости (111), соответствует углу 35,8°, что приблизительно равно среднему значению угла, отвечающему рефлексу (111) для бинарных нитридов составных элементов (табл. 3.3). Среднее значение измеренного параметра решетки для всех образцов покрытий (0,4402 нм) также слабо отличается от параметра решетки бинарных нитридов. Таким образом, приведенные данные указывают на формирование однофазного твердого раствора с простой кристаллической решеткой нитридной системы на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb высокоэнтропийного сплава.

Анализ дифракционного спектра для покрытия, полученного в отсутствие азотной составляющей, показал формирование монотекстурного состояния с преимущественной ориентацией (110), параллельной направлению падения частиц, с периодом решетки $a = 0,3371$ нм и размером зерен от 75 – 80 нм. Следует отметить, что плоскость с [110] текстурой (преимущественное ориентирование кристаллитов) является наиболее плотноупакованной для объемно-центрированной кристаллической решетки. При этом данная конфигурация обладает наименьшей свободной поверхностной энергией.

Обзор литературных источников показал, что в случае применения магнетронного распыления в качестве метода получения многоэлементных покрытий в отсутствие реакционного газа формируется аморфная структура [95 – 98]. В нашем случае формирование кристаллической структуры, очевидно, связано с существенным различием условий осаждения при вакуумно-дуговом получении и методом магнетронного распыления. В частности, более высокая энергия напыляемых частиц способствует повышению подвижности атомов на поверхности напыляемого конденсата, что обеспечивает рост зерен в одной кристаллографической ориентации и в результате приводит к формированию кристаллического состояния.

Сопоставление дифракционных спектров покрытий, полученных при разных условиях осаждения, указывает на сильное влияние потенциала смещения подложки на преимущественную ориентацию зерен. Так для покрытий № 510, 506, 514, 523, осажденных $U_{см} = 50, 100, 200, 230$ В наблюдается смещение пиков в сторону малых углов, что свидетельствует об увеличении периода кристаллической решетки, а также рост совершенства текстуры [111] (уменьшение ширины на полувысоте пика) (рис. 3.8 а). При этом необходимо отметить, что с повышением энергии ионов осаждаемого потока происходит не только к усилению текстуры роста с плоскостью (111), но и частичному изменению направления роста кристаллитов, что очевидно связано с влиянием радиационного фактора (образцы № 505 и 507, № 510 и 506). При более низких значениях энергии осаждаемого потока более предпочтительной является [111] текстура. С повышением потенциала смещения появляется вторая

преимущественная ориентация (220) и (200). Стоит отметить, что [220] и [200] текстуры имеют большее количество открытых каналов по сравнению с [111] текстурой.

Отметим, что для покрытия № 507, осажденного при $U_{см} = 100\text{В}$ и $P_N = 0,5\text{ Па}$ характерна наиболее сильная текстура, определяемая наибольшей интенсивностью дифракционного пика от плоскости (111) (см. рис. 3.8 б).

Покрyтия, осажденные при потенциале смещения подложки в 100 В, не были подвержены радиационному воздействию. Практически для всего диапазона давления рабочего газа характерно формирование состояния с преимущественной ориентацией (111), свойственной для этого потенциала смещения при вакуумно-дуговом получении моноситридных покрытий, таких как, например TiN, ZrN (табл. 3.4).

Из данных, приведенных в табл. 3.2, видно, что с повышением энергии осаждаемых ионов происходит увеличение параметра решетки, что, по-видимому, связано с увеличением концентрации дефектов по Френкелю и по Шоттки. Стоит отметить, что применение $U_{см} = 230\text{ В}$ при осаждении покрытия № 523 приводит к уменьшению периода кристаллической решетки до 0,4408 нм, что, очевидно, обусловлено снижением концентрации атомов азота в покрытии.

Анализ полученных дифракционных спектров для покрытий, полученных при различных давлениях рабочего газа, показывает, что с уменьшением P_N усиливается влияние действия радиационного фактора, связанного с бомбардировкой растущего покрытия ионами металлов. При этом происходит формирование [220] и [222] текстур (образцы № 509 и 512).

Стоит отметить, что применение наименьшего давления рабочего газа $P_N = 0,08\text{ Па}$ (№ 512) приводит к ярко выраженному присутствию (220) преимущественной ориентации. Повышение давления рабочего газа приводит к формированию монотекстурного состояния с преимущественной ориентацией (111). Следует отметить не только повышение интенсивности рефлексов, но и их малую ширину при θ -сканировании, указывающем на повышение степени совершенства текстуры.

**Расшифровка дифрактограмм (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных при
разных условиях осаждения**

№ покрытия (условия осаждения)	I, от.ед.	2 θ , град	d, нм	hkl	a, нм
510 ($P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50$ 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, $U_{см} = 100$ В)	1115	35,15	0,255	(111)	0,4380
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	92	74,30	0,127	(222)	
514 ($P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 200$ 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)	
	25	73,40	0,128	(222)	
523 ($P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 230$ В)	555	34,80	0,257	(111)	0,4408
	12	40,60	0,222	(200)	
	23	58,30	0,158	(220)	
	–	–	–	–	
	56	76,17	0,128	(222)	
507 ($P_N = 0,5$ Па, $U_{см} = 50$ 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, $U_{см} = 110$ В)	2072	34,85	0,257	(111)	0,4405
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	–	–	–	–	
	160	73,50	0,128	(222)	

Как видно на рис. 3.8 и 3.9, пики с наиболее сильной интенсивностью, отвечают отражениям от плоскостей (111), (222) и (220). Ранее в работах [149 – 151] отмечалось, что предпочтительная ориентация тонких пленок с NaCl-структурой определяется конкуренцией между поверхностной энергией и энергией деформации (ОЕМ model – overall energy minimization). В соответствии с этой моделью в покрытиях развиваются несколько конкурирующих плоскостей, а именно: плоскость (200) с наименьшей поверхностной энергией; плоскость (111) с наименьшей деформационной энергией; плоскость (220) с низкой тормозящей энергией. Так, к примеру, более толстое покрытие предполагает значимую разницу энергии деформации между разными кристаллографическими плоскостями, и в результате такому состоянию отвечает (111) преимущественная ориентация. Также необходимо указать, что минимизация полной энергии в системе достигается за счет расположения плоскостей (111) с наименьшей деформационной энергией перпендикулярно направлению роста системы [85]. Тем не менее, множество исследований указывает на отсутствие универсального соотношения между ориентацией и внутренними напряжениями, а также изменениями напряженно-деформированного состояния в зависимости от толщины покрытия.

Согласно исследованиям последних работ [152 – 154] кинетические ограничения влияют на преимущественную ориентацию (анизотропия поверхностной диффузии, подвижность адатомов и влияние каскадов столкновений). Следует отметить, что (111) плоскость с наибольшим количеством ближайших соседей имеет наибольшую вероятность сформировать связи, а также более высокий коэффициент роста. Также плоскость (111) является наиболее плотноупакованной в структуре по типу NaCl, в то время как плоскость (220) – более открытой. В результате диффузия металлических адатомов на (111) поверхности более затруднительна в отличие от поверхности (220). Однако за счет быстрого перемещения адатомов к краям плоскости (220) они могут быть включены в плоскость (111). В результате кристаллиты с осью (111) имеют быстрый рост по сравнению с другими зернами, и формируется состояние с преимущественной ориентацией (111). Таким образом, в нитридных покрытиях развитие

преимущественной ориентации кристаллитов обусловлено взаимодействием различных “кинетических эффектов”, связанных с самим процессом роста. При этом стоит отметить, что данная модель может выявить корреляцию только между влиянием высокоэнергетических частиц, бомбардирующих подложку и формировавшейся структурой, такие же параметры осаждения как температура подложки, толщина покрытия и др. в ней не учитываются.

Анализ субструктурных характеристик покрытий, полученных при различных условиях осаждения, показал зависимость размера кристаллитов от потенциала смещения (табл. 3.2). Обзор литературы [85] показал, что влияние приложенного напряжения на размер зерен обусловлен конкуренцией двух механизмов: 1) повышение энергии падающих частиц приводит к увеличению концентрации дефектов в покрытии, что уменьшает подвижность адатомов. В результате протекания данного процесса количество мест преимущественного зарождения увеличивается, что уменьшает средний размер зерна. 2) второй подход обусловлен нагревом поверхности конденсата в результате увеличения энергии частиц, что повышает подвижность адатомов. Исходя из этого, можно предположить, что увеличение среднего размера зерен с повышением потенциала смещения обусловлено действием второго механизма, тогда как изначальное уменьшение – протеканием первого [85].

3.3. Анализ напряженно-деформированного состояния исследуемых образцов

Одним из основных факторов, исполняющих значительную роль при формировании ионно-плазменных покрытий, являются остаточные напряжения. Согласно [155] интерпретация физического механизма возникновения остаточных напряжений заключается в следующем. Предположим, что формирующуюся часть покрытия мы разделяем на бесконечно малые объемы, каждый из которых свободно деформируется вследствие протекающих в нем физико-механических процессов. Эти деформации получили название первоначальных [155]. В реальных условиях из-

за взаимодействия элементарных объемов друг с другом первоначальная деформация проходит стесненно, т.е. приводит к возникновению напряжений (кристаллизационных). При дальнейшей деформации системы в результате снятия всех внешних воздействий в материале останутся напряжения, являющиеся остаточными. Появление напряжений также обусловлено присутствием различных примесей, инородных включений, градиентом температур после окончания процесса формирования покрытий.

Известно, что для нитридных покрытий переходных металлов, полученных ионно-плазменными и вакуумно-дуговыми методами в условиях высокого радиационного воздействия (потенциал смещения подложки), характерно наличие относительно больших сжимающих напряжений [81, 84, 85]. Так, с одной стороны, высокие сжимающие напряжения имеют благоприятное влияние на практически все эксплуатационные свойства, а с другой – могут привести к образованию сколов в покрытии с дальнейшим ее разрушением и отслаиванием от подложки. С учетом вышеизложенного весьма важным является изучение характера изменения величины остаточных напряжений путем варьирования энергии и сорта налетающих ионов, возникающих в процессе формирования ионно-плазменных покрытий.

Используя методику многократных наклонных съемок ($\sin^2\psi$ -метод) были рассчитаны остаточные напряжения и периоды кристаллической решетки, соответствующие ненапряженному состоянию в нетекстурированной фракции. В случае сильной текстуры применялся модифицированный $\sin^2\psi$ -метод, который заключается в измерении межплоскостного расстояния от различных плоскостей при определенных кристаллографически заданных углах ψ . Определение же остаточных напряжений проводилось путем построения $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков.

Характерный вид $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков для нитридных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава в зависимости от потенциала смещения подложки и в отсутствие азотной атмосферы приведен на рис. 3.10.

Воспользовавшись правилом Вегарда для покрытия, осажденного в отсутствие рабочего газа, рассчитаем параметр кристаллической решетки $a_{\Sigma} = 0,3371$ нм. Данной величине параметра решетки, исходя из рис. 3.10 а, соответствует $\sin^2\psi =$

$0,425 = 2\nu/(1+\nu)$, где ν – коэффициент Пуассона. В результате в таком покрытии развиваются сжимающие напряжения, которые приблизительно равны -2,2 ГПа.

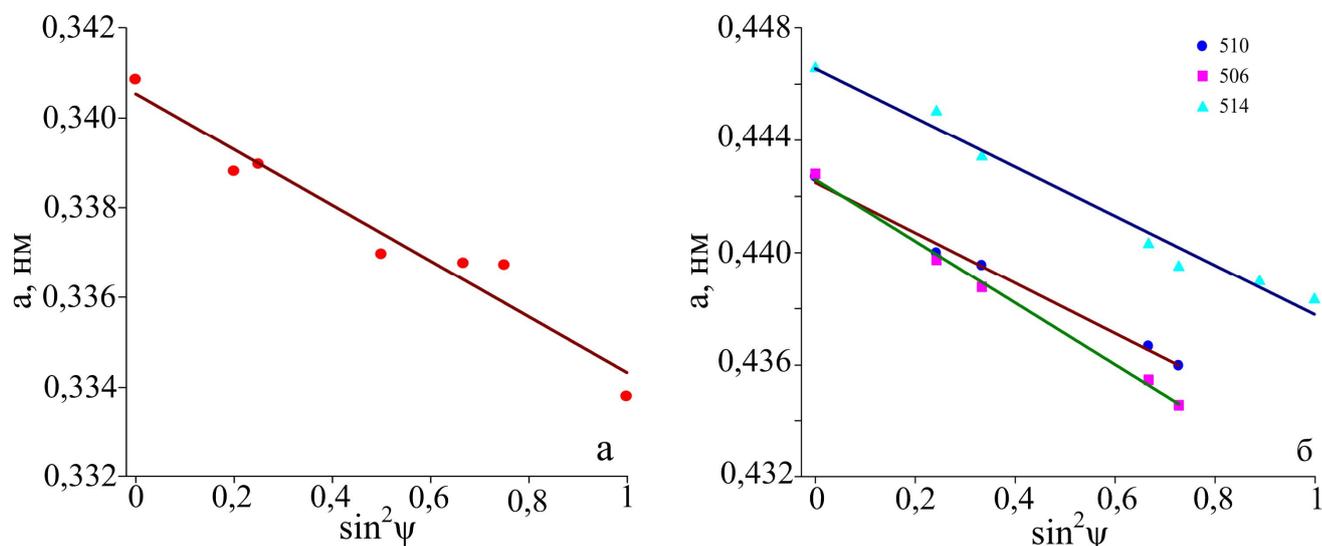


Рис. 3.10. Зависимости « $a-\sin^2 \psi$ » для нитридного покрытия (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N: а – в отсутствие азотной атмосферы (№ 513); б – при $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50, 100, 200$ В (№ 510, 506, 514)

Для расчета макронапряжений, действующих в покрытии, необходимо знание двух упругих характеристик материала: модуля упругости и коэффициента Пуассона. Так, рассчитанный период решетки в ненапряженном состоянии составил $a = 0,4425$ нм, а коэффициент Пуассона равняется 0,27. Модуль Юнга изменялся в диапазоне от 361 до 384 ГПа для покрытий, полученных при $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50, 100, 200$ В (№ 510, 506, 514) соответственно. Необходимо отметить, что расчет остаточных напряжений происходил в первом приближении, так как использовалось усредненное значение модуля Юнга, а не для плоскости (111).

Проведенный анализ напряженно-деформированного состояния для оси текстуры [111] нитридного покрытия высокоэнтропийного сплава Ti-Hf-Zr-V-Nb в зависимости от потенциала смещения показал наличие сжимающих напряжений от -5,08 до 7,95 ГПа. Такое высокое значение напряжений, очевидно, связано с наличием большого количества составляющих элементов, а именно серьезными искажениями решетки, вызванными чрезмерным несоответствием атомных

радиусов. При этом определяющим фактором согласно [156] является так называемый „atomic peening“-эффект, связанный в первую очередь с внедрением собственных междоузельных атомов и примесных атомов рабочей атмосферы.

В соответствии с элементным анализом согласно табл. 3.1 повышение энергии напыляемых ионов приводит к уменьшению азотной составляющей в покрытии ввиду процессов распыления, однако это компенсируется повышением концентрации более тяжелых атомов Zr и Nb (№ 514).

3.4. Термическая стабильность наноструктурных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N

Стойкость и стабильность структуры материалов при высокотемпературном отжиге позволяют спрогнозировать их свойства при высоких температурах, а также определить их ресурс работы. Следует отметить, что одним из недостатков однофазных наноструктурных конденсированных материалов нитридов переходных металлов является их низкая термическая стабильность, что пагубно сказывается как на микроструктуре, так и на физико-химических свойствах. Указанные покрытия содержат зерна, окруженные границами, непосредственно соединяющими поверхность покрытия, подверженного атмосферному окислению, с подложкой. Таким образом, для повышения термической стойкости необходимо добиться устранения взаимодействия зерен со средой через границы, окружающих их, а также более высокой стойкости к разложению металло-нитрида.

Одним из приемов устранения этого недостатка является введение в основной материал легирующих добавок. Так, к примеру, добавление Al в нитридные системы (TiN, ZrN, CrN) позволяет существенным образом повысить их термическую устойчивость за счет формирования на поверхности покрытия защитного слоя Al_2O_3 . Так, к примеру, окисление $Al_xTi_{1-x}N$ происходит за счет диффузии атомов Al наружу с формированием обогащенного алюминием слоя оксида на поверхности, а также диффузии атомов кислорода внутрь покрытия, образующих обогащенный титаном слой. В результате формируется двойной защитный слой (внешний слой –

Al_2O_3 и внутренний – TiO_2). При этом стоит указать, что достижение более высокой термической стабильности возможно путем разработки не только тройных систем, но и четверных. Так, в работе [157] было обнаружено, что введение в покрытия $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ атомов Cr и Y повышает их термическую стабильность до температур выше 950 °С. В результате незначительные изменения фазового состава покрытия препятствуют продвижению атомов кислорода внутрь покрытия и атомов элементов из подложки.

Особое внимание заслуживает новый класс металлических соединений – высокоэнтропийные сплавы, которые содержат не менее 5 составляющих элементов. Главной особенностью таких сплавов является высокая энтропия смешения, обеспечивающая не только сохранение системы в данном состоянии, но и термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, а следовательно, физико-механические свойства нитридных покрытий. В результате пониженная свободная энергия обеспечивает сохранение твердого раствора замещения как после кристаллизации, так и после термической обработки.

С другой стороны наличие широкого выбора составляющих элементов с разными электронными строениями, размерами может приводить к серьезным искажениям кристаллической решетки. Как показал обзор литературы, это приводит к значительному твердорастворному упрочнению и повышению термической стойкости. Так, значительные флуктуации потенциальной энергии, вызванные разнородностью составляющих атомов, а также высокая плотность упаковки значительно уменьшают эффективное диффузионное расстояния. При существенных искажениях решетки значительно повышается свободная энергия, снижается энергия границ зерен, а, следовательно, и движущая сила их укрупнения. В результате термического воздействия для нитридных покрытий высокоэнтропийных сплавов характерный небольшой рост зерен и стабильность структуры.

Согласно литературным данным [116] исследование термической стойкости на воздухе $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ нитридных покрытий высокоэнтропийных сплавов обнаружило нарушение фазовой стабильности при температуре отжига 500 °С. При

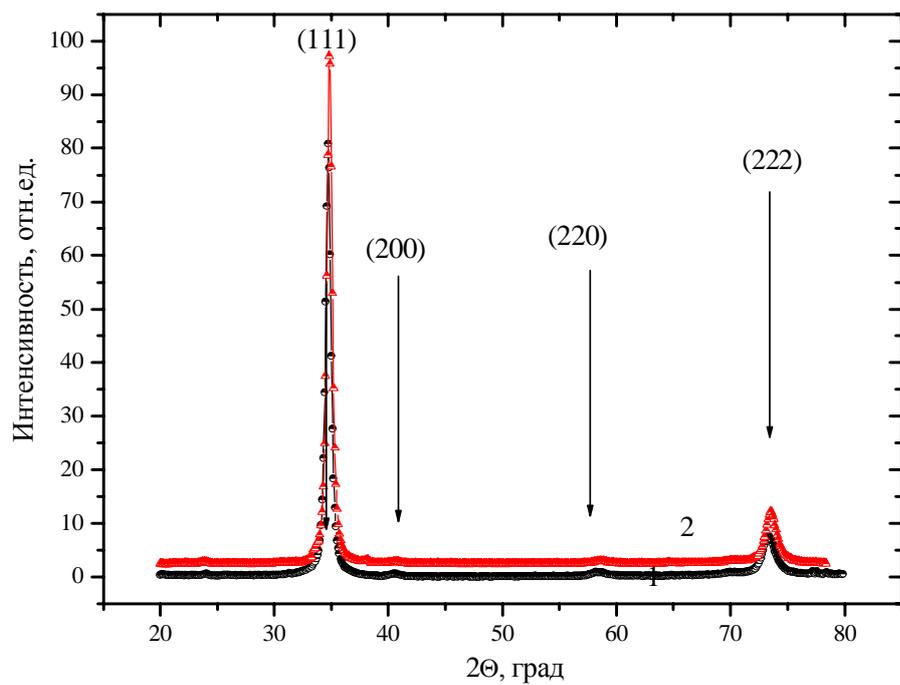
достижении температуры в $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ покрытие полностью окисляется с формированием ZrTiO_4 окисла (толщина составляет 3160 нм). Использование в нашей системе таких тугоплавких элементов, как Nb, Hf, должно благоприятно отразиться на термической стабильности получаемых покрытий.

Термический отжиг покрытий осуществлялся в течение 30 минут в печи Vacutherm-Ceram VT 1200 при температуре 873 К и давлении остаточной атмосферы 100 Па . В качестве образцов были выбраны покрытия, полученные при различных условиях осаждения, а именно при наибольшем и наименьшем давлениях рабочего газа и потенциалах смещения подложки (№ 508 – $P_N = 0,1\text{ Па}$, $U_{cm} = 100\text{ В}$, № 504 – $P_N = 0,7\text{ Па}$, $U_{cm} = 200\text{ В}$). Структурно-фазовое изменение образцов в результате термического отжига показано на рис. 3.11.

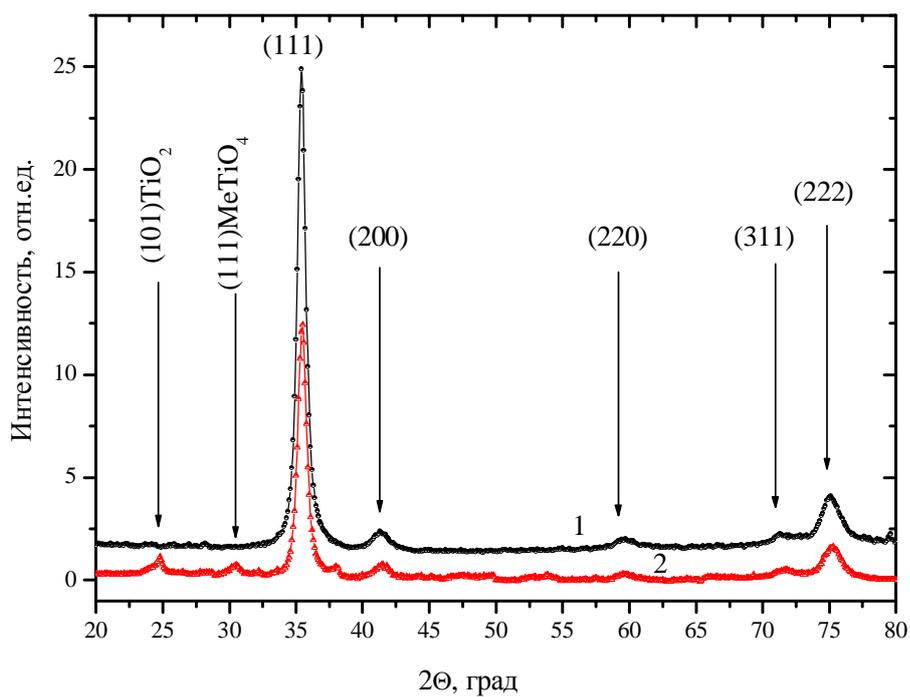
Данные рентгенодифракционного анализа образца 504-й серии показывают, что при однофазном исходном состоянии формируется четкая текстура с осью $[111]$ перпендикулярной плоскости роста (рис. 3.11). По данным рентгеновской тензометрии установлено, что для покрытия 504-й серии характерна максимальная величина периода решетки в ненапряженном сечении ($a = 0,442\text{ нм}$), что хорошо коррелирует с результатами элементного анализа, согласно которым при высоком рабочем давлении в момент получения покрытий наблюдается самая высокая концентрация азота.

Анализ фазового состава конденсатов системы $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$ показал отсутствие существенных изменений структурно-фазового состояния покрытий в результате термического отжига (рис. 3.11 а). Согласно оценке размера ОКР из данных XRD до отжига методом Дебая-Шеррера было установлено, что их размер составляет $(55 - 58)\text{ нм}$.

В покрытии, полученном при меньшем давлении $P_N = 0,1\text{ Па}$, наблюдается уменьшение периода решетки в ненапряженных сечениях до $0,438\text{ нм}$, что можно объяснить меньшим содержанием атомов азота в покрытии. В результате термического отжига этой серии образцов происходит незначительное изменение фазового состава (рис. 3.11 б, кривая 2), а именно появлению новых пиков, соответствующих окислам.



а



б

Рис. 3.11 Участки рентгенодифракционных спектров покрытий, полученных при различных условиях осаждения, до (1) и после термического отжига 873 К (2):

а – образец № 504; б – образец № 508

Хорошо видно уменьшение интенсивности (сравним спектры 1 и 2 на рис. 3.11 б) от текстурированных рефлексов ГЦК металлической кристаллической решетки по типу NaCl (октаэдрические позиции в металлической ГЦК кристаллической решетке заняты атомами азота), а также появление рефлексов на малых углах, соответствующих образованию окислов TiO_2 (JCPDS 01-0562) и окисла типа $MeTiO_4$, где Me соответствует содержанию Zr и Hf элементам. По структурному типу такой окисел подобен изоструктурным $ZrTiO_4$ (JCPDS 07-0290) и $HfTiO_4$ (JCPDS 14-0103). Размер кристаллитов для покрытия данной серии составляет (48 – 55) нм.

Рассмотрение термостойкости с позиции термодинамики возможно путем анализа данных, представленных в табл. 3.5.

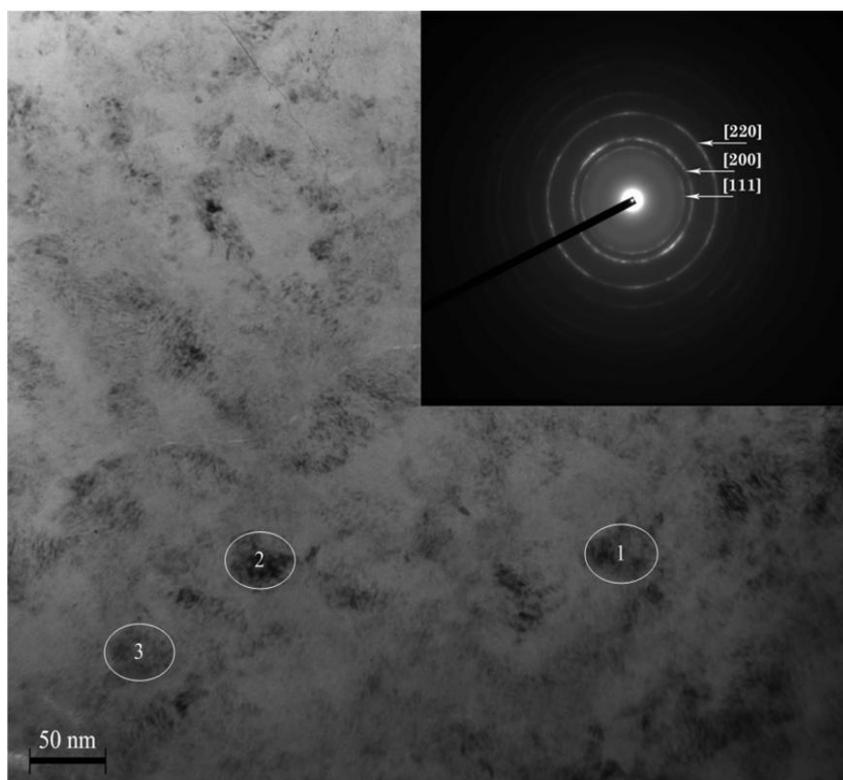
Таблица 3.5

Энтальпия образования оксидов и нитридов составляющих элементов (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридного покрытия

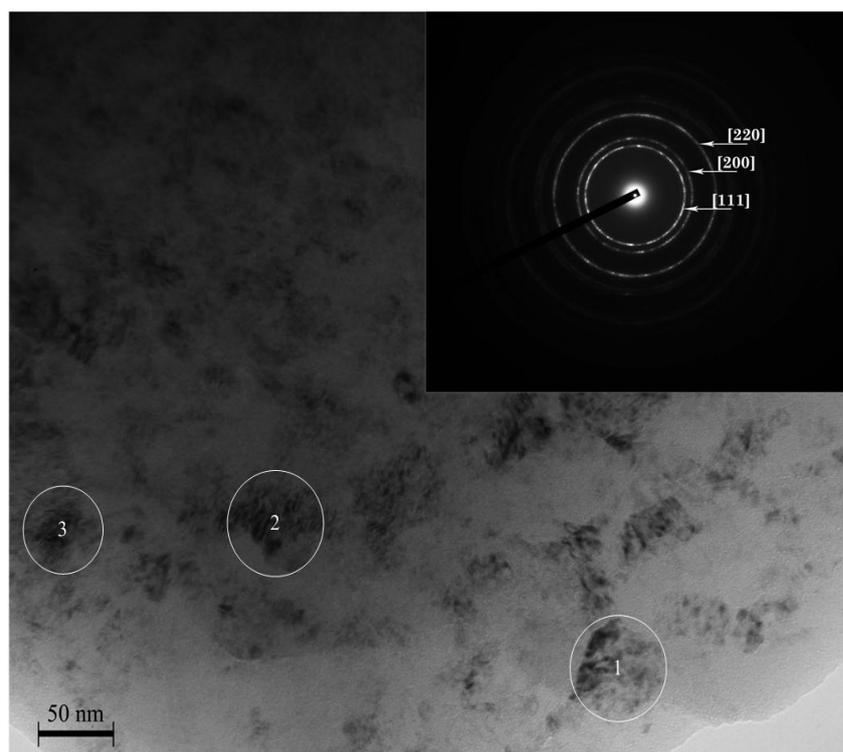
	TiN	TiO ₂	ZrN	ZrO ₂	VN	V ₂ O ₅	HfN	HfO ₂	NbN	NbO
ΔH, кДж/моль	-337	-977	-365	-1100	-217	-775	-373	-1144	-234	-405

Из представленных данных (табл. 3.5) видно, что движущие силы формирования окислов или нитридов для составных элементов отличаются. Так, к примеру, бинарные нитриды TiN, ZrN и HfN более подвержены окислению (наибольшее значение энтальпии смешения), нежели остальные элементы, что объясняет формирование таких окислов, как TiO_2 и $MeTiO_4$, где Me соответствует содержанию Zr и Hf. Учитывая, что элементы Zr и Hf химически схожи друг с другом и обладают приблизительно одинаковыми атомными радиусами, можно сделать предположение, что окисел типа $MeTiO_4$ представляет собой $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ окислы.

Изображение микроструктуры и картины микродифракции покрытий после термического отжига приведено на рис. 3.12.



а



б

Рис. 3.12 Изображение микроструктуры покрытия на основе (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N и картины микродифракции после термического отжига 873 К: а – образец № 504; б – образец № 508

Расчет электронограмм покрытий (табл. 3.6) обнаружил уменьшение периода решетки в соответствии с исходным состоянием (№ 504 – 0,4327 нм, № 508 – 0,4376 нм). Следует отметить, что незначительное уменьшение периода решетки 508-й серии, очевидно, связано с формированием на поверхности покрытия окислов (TiO_2 и MeTiO_4).

Таблица 3.6

Расчет электронограммы (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия после термического отжига

№504								
№ кольца	r, см	d, Å	$Q = r_i^2/r_1^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	a, Å	<a>, Å	Δa , Å
1	1	2,51	1	111	3	4,347448	4,327	0,046
2	1,15	2,182609	1,3225	200	4	4,365217		
3	1,65	1,521212	2,7225	220	8	4,302638		
5	2	1,255	4	222	12	4,347448		
6	2,35	1,068085	5,5225	400	16	4,27234		
№508								
№ кольца	r, см	d, Å	$Q = r_i^2/r_1^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	a, Å	<a>, Å	Δa , Å
1	1	2,51	1	111	3	4,347448	4,375	0,045
2	1,15	2,182609	1,3225	200	4	4,365217		
3	1,6	1,56875	2,56	220	8	4,437095		
4	1,9	1,321053	3,61	311	11	4,381436		
5	2	1,255	4	222	12	4,347448		

Уменьшение периода решетки в результате термического отжига, по-видимому, связано с устранением точечных дефектов, сформированных в процессе напыления конденсата, а также перераспределения элементов. Как показано на микрофотографиях (рис. 3.12), размер зерен составляет 50 – 60 нм (нечеткость границ зерен, очевидно, связана с разным коэффициентом травления для составляющих элементов).

Относительно небольшой рост зерен после термического отжига был также обнаружен во многих работах: (AlCrNbSiTiV)N [158], (AlCrTaTiZr)N [95], (AlCrMoSiTi)N [87]. Причиной такого эффекта является сложная двухуровневая структура зерна: внутренняя структура зерен состоит из субзерен малых размеров, обладающих высокоугловыми границами. В результате термического отжига вместо

коалесценции субзерен происходит их поворот, при этом с увеличением температуры отжига угол между соседними субзернами уменьшается.

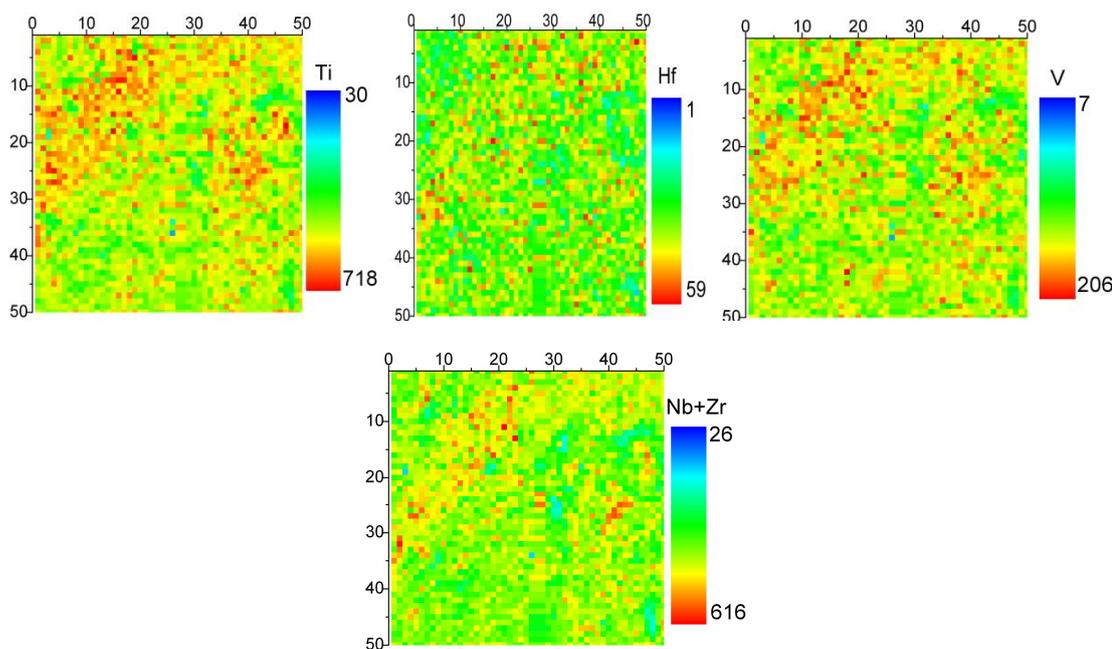
Следует отметить, что слабая диффузия, свойственная высокоэнтропийным сплавам ввиду разнородности составляющих элементов, уменьшающих эффективное диффузионное расстояние, также приводит к более затруднительному росту зерна. Таким образом, на основании литературных данных, а также проведенных экспериментальных исследований можно сделать предположение о формировании зерен размером порядка 45 – 60 нм и фрагментированных нанозерен – от 5 до 10 нм.

Анализ деформированного состояния для 504-й серии показывает частичную релаксацию деформации сжатия от -2,76 % в исходном (постконденсационном состоянии) до значения – -2,59 % после отжига.

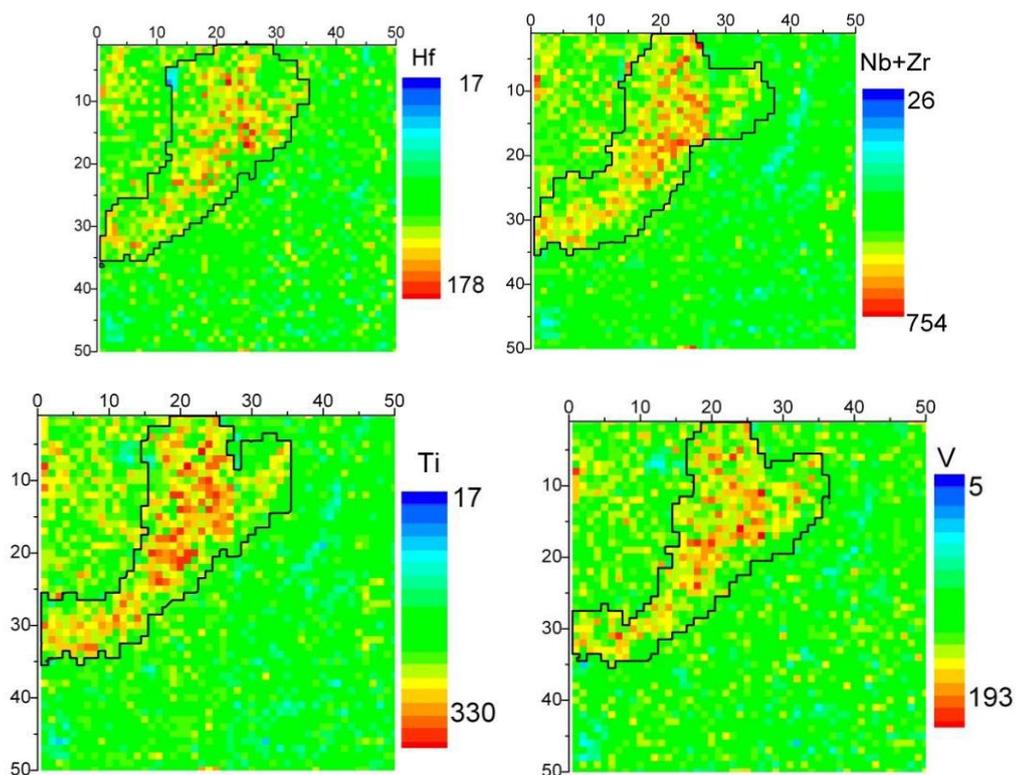
В случае покрытия, полученного при более низких значениях давления рабочего газа и потенциала смещения, термический отжиг приводит к более значительному изменению напряженно-деформированного состояния: от -1,9 % (до отжига) до -0,7 % (после отжига). Следует отметить, что такие достаточно высокие значения деформации сжатия свойственны конденсатам нитридов, полученным в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении (200 В).

Как следует из результатов исследования фазового состава и напряженно-деформированного состояния, сильно текстурированное покрытие серии 504 обладает более высокой стойкостью к формированию окислов, нежели покрытие серии 508. Это обусловлено наличием высокого уровня деформации сжатия в исходном состоянии (-2,76 %) и высокой степенью заполнения октаэдрических междоузлий в ГЦК кристаллической решетке атомами азота, что обеспечивает в достаточной мере плотное состояние покрытия. В результате такое состояние препятствует диффузии атомов кислорода вглубь покрытия.

На рис. 3.13 представлена карта распределения элементов из участка $2,5 \times 2,5$ мкм образца № 504 при шаге сканирования 0,5 мкм до и после термического отжига.



а



б

Рис. 3.14 Карты распределения элементов в покрытии (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N (504-я серия):

а – исходное состояние; б – после термического отжига 873 К

Отличительной чертой высокоэнтропийных сплавов является локальное перераспределение элементов в периодической решетке с необходимостью поддерживать один тип твердого раствора. При этом сильные колебания в химическом составе не могут не отразиться на искажениях кристаллической решетки и физико-механических свойствах покрытия. Так, необходимо отметить, что при термическом воздействии данный процесс происходит более интенсивно. Как видно из карт распределения элементов в 3D-измерении, в исходном состоянии элементы в покрытии расположены практически равномерно по поверхности и по глубине (рис. 3.13 а).

Термическое воздействие при 873 К приводит к сегрегации примеси по границам зерен, и на картах распределений отчетливо вырисовываются эти области (рис. 3.13 б). Следует отметить, что происходит выстраивание почти всех элементов, входящих в состав покрытия, за исключением азота, поскольку метод PIXE не чувствует азот в этих образцах. В результате за счет термостимулированной диффузии формируются области (10 – 20 мкм) с повышенной концентрацией составляющих элементов. Как уже отмечалось выше, ввиду небольшой разницы в атомных радиусах элементов Zr и Nb распределение их трудно различимо.

Как указывалось ранее одним из самых эффективных и чувствительных методов изучения свободных объемов в нанокристаллических покрытиях является аннигиляция позитронов. Чувствительность данного метода составляет от 10^{-6} до 10^{-3} дефектов на 1 атом [159]. Поскольку размер зерен в нанокристаллических материалах составляет значительно меньше, чем длина пробега позитрона в бездефектном кристалле (100 нм), то захват позитронов в основном происходит на границе двух соседних зерен, что позволяет провести анализ границ раздела. Также следует отметить, что позитроны в нанокристаллах также захватываются вакансионными кластерами, дислокациями, вакансиями металлической и неметаллической подрешеток, в стыках трех соседних кристаллитов и др. [159].

На рис. 3.15 приведены результаты позитронной аннигиляции, а именно зависимости S -параметра от энергии для образцов № 504 и № 508 до и после термического отжига при температуре 873 К.

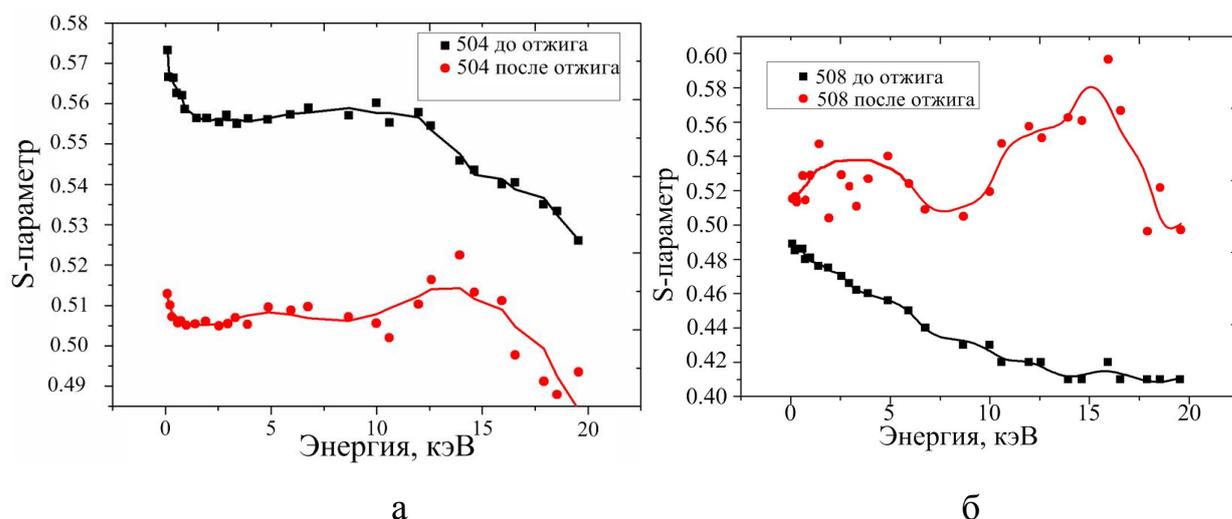


Рис. 3.15 Зависимости S -параметра доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП), измеренного по глубине покрытия (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N (а – № 504, б – № 508), до и после отжига 873 К

Следует подчеркнуть, что S -параметр зависит как от концентрации, так и от типа вакансионных дефектов, на которых происходит захват позитронов с последующей их аннигиляцией в областях с пониженной электронной плотностью, на вакансионных дефектах. В случае бездефектного материала величина S составляет 0,5.

Из приведенных результатов (рис. 3.15) видно, что профили дефектов (S -параметр) существенно отличаются для № 504 и № 508 образцов. Такое отличие с физической точки зрения обусловлено разными параметрами осаждения. Так, образец № 504 подвержен более высокому радиационному воздействию (ввиду применения более высокого потенциала смещения – $U_{см} = 200$ В), определяющему наличие более высокой деформации, тогда как осажденный образец № 504 при потенциале смещения $U_{см} = 200$ В менее деформирован, что выражается в уменьшении концентрации дефектов. Так, для № 504 S -параметр изменяется от (0,58 – 0,53). Для образца № 508 (рис. 3.15 б) из анализа зависимости S -параметра в исходном состоянии (после осаждения) видно, что в покрытии практически нет позитронно-чувствительных дефектов по всей глубине анализа покрытия, т.е.

аннигиляция идет в основном с электронами в бездефектных участках покрытия, поэтому величина S -параметра минимальна и составляет 0,49.

В то же время термический отжиг при температуре 873 К в камере с достаточно высоким остаточным атмосферным давлением (100 Па) приводит к еще большим изменениям S -параметра по глубине покрытия. Для образца № 504 величина S -параметра после отжига уменьшается от (0,58 – 0,56) до (0,52 – 0,51), и увеличение величины S -параметра до значения 0,53 наблюдается только тогда, когда энергия анализирующих позитронов приближается к (12,5 – 15) кэВ. Очевидное уменьшение S -параметра после отжига по сравнению с исходным состоянием связано с релаксацией дефектов путем перераспределения элементов в покрытии (рис. 3.14).

В случае образца № 508 термический отжиг приводит к увеличению величины S -параметра до 0,53 в области приповерхностного слоя покрытия, а затем при увеличении глубины анализа. При повышении энергии позитронов от 14 до 17 кэВ величина S -параметра еще больше возрастает и приближается к максимально возможному значению 0,59. Наличие такого пика, очевидно, обусловлено усилением процессов диффузии атомов кислорода вглубь покрытия и появлением окислов типа $MeTiO_4$, что представляют собой $ZrTiO_4$ и $HfTiO_4$ соединения, а также окисла типа TiO_2 .

Выводы к разделу 3

1. Применение взаимодополняющих методик элементного анализа (РОР, ЭДС, ВИМС и МСТР) позволило установить наличие неконтролируемых примесей (Н, С, О) в покрытии, однородное распределение элементов по глубине с повышенной концентраций атомов титана и азота в приповерхностной слое.

2. Определена взаимосвязь элементного анализа с изменением условий осаждения, а именно: повышение энергии напыляемых частиц ($U_{cm} = 100 - 200$ В) приводит к обеднению в покрытии более легкими элементами в результате баллистического распыления. Давление рабочего газа имеет решающее влияние на

концентрацию азота в покрытии за счет высокого сродства составляющих элементов.

3. Показано, что во всем интервале физических параметров осаждения (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридные наноструктурные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов включают только одну фазу твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой типа NaCl с преимущественной ориентацией (111).

4. В отсутствие активного газа происходит формирование ОЦК-кристаллической решетки Ti-Hf-Zr-V-Nb с плоскостью текстуры (110). Размер кристаллитов составляет от 75 – 80 нм.

5. Осаждение конденсатов при потенциале смещения от $U_{см} = 50 - 200$ В приводит к развитию в покрытии сжимающих напряжений от -5,08 до -7,95 ГПа.

6. Термический отжиг при 873 К приводит к незначительному изменению фазового состава покрытия ($P_N = 0,1$ Па, $U_{см} = 100$ В), а именно формированию окислов TiO_2 и окисла типа $MeTiO_4$, где Me соответствует содержанию Zr и Hf.

7. Отжиг приводит к незначительному изменению кристаллитов (50 – 60 нм). Высокая микродеформация в покрытии ($P_N = 0,7$ Па, $U_{см} = 200$ В) частично релаксирует от -2,76 % в исходном (постконденсационном состоянии) до значения – -2,59 %, тогда как для покрытия ($P_N = 0,1$ Па, $U_{см} = 100$ В) – от -1,9 % до -0,7 %.

РАЗДЕЛ 4

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Hf, Zr, V И Nb

Исследование и развитие наноструктурных материалов представляет собой перспективное направление материаловедения, обещающее создание принципиально новых защитных покрытий с превосходными физико-механическими свойствами. Уникальность таких материалов заключается в наличии структурных элементов с размером менее чем 100 нм, что позволяет им приобретать отличные от объемных тел физико-механические свойства. Особого внимания заслуживают нанокристаллические многокомпонентные покрытия на основе нитридов, боридов, оксидов и т.д. Особенность таких покрытий заключается в формировании зеренной структуры за счет фазовой сегрегации, в которой нанокристаллиты (твердая фаза) разделены прослойкой аморфной фазы. Как показывают исследования, покрытия с подобной структурой обладают великолепными эксплуатационными характеристиками (сверхтвердость > 40 ГПа, упругое восстановление > 70 % и др.) [160 – 162].

Обзор литературы показал, что основными факторами, повышающими твердость покрытий, являются: силы сцепления между атомами, сжимающие напряжения, пластическая деформация с доминирующей ролью дислокаций, наноструктура. Максимальную твердость можно получить при размерах зерна $d_c \sim 10$ нм. Область вблизи H_{max} соответствует непрерывному переходу от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций при $d > d_c$, описываемых известным законом Холла-Петча ($H \sim d^{-1/2}$) для обычных поликристаллических материалов, к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз при $d < d_c$ [162]. Повышение твердости покрытия обусловлено взаимодействием всех факторов, что сильно усложняет определение реального происхождения твердости. Литературный обзор показал существование двух способов повышения прочности покрытия, а именно: энергетическая ионная бомбардировка и создание нанокомпозитных покрытий. Так,

в случае повышения энергии напыляемых ионов происходят уплотнение границ зерен, уменьшение размера зерен и формирование высоких сжимающих напряжений. Создание нанокompозитной структуры в покрытии приводит к торможению распространения деформаций типа трещин и дислокаций, что благотворно отражается на прочностных характеристиках.

В случае нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов особое внимание необходимо уделить твердорастворному упрочнению. Широкий выбор составляющих элементов покрытия может привести к серьезным искажениям кристаллической решетки ввиду несоответствия атомных радиусов. Согласно дислокационной теории повышение прочности происходит за счет торможения дислокаций в полях упругих напряжений, вызванных искажениями кристаллической решетки. В результате дислокации оказываются как бы заблокированными атомами растворенного вещества.

Анализ периодической литературы [87, 90, 91, 93, 96, 109, 112, 113] посвященной исследованию механических характеристик нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов, показал, что основными факторами, влияющими на значение твердости, являются: количество нитридообразующих составляющих элементов, а также параметры условия осаждения.

В данном разделе исследовалась взаимосвязь механических свойств и параметров осаждения нитридных покрытий на основе Ti-Hf-Zr-V-Nb высокоэнтропийного сплава, а также проанализированы трибологические характеристики.

4.1. Механические свойства (Ti-Hf-Zr-V-Nb)_N нитридных покрытий

Исследование механических характеристик нитридных покрытий, осажденных при различных параметрах осаждения, проводилось с помощью микротвердомера производства компании “CSM Systems AG” (Швейцария). Результаты измерений представлены в табл. 4.1 и на рис. 4.1.

Результаты индентирования для образцов, полученных при различных параметрах осаждения

№ серии	Нагрузка, мН	Глубина проникновения, нм	Твердость (H), ГПа	Модуль Юнга (E), ГПа	Индекс вязкопластичности, 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	0,091

Анализ литературных источников [160 – 163] показал, что одним из способов улучшения физико-механических свойств (в том числе и твердости) является применение в процессе напыления конденсата высокоэнергетических ионов. При этом сам процесс улучшения заключается во взаимодействии нескольких эффектов, а именно уменьшении зерна, уплотнении границ зерен, возникновении радиационных дефектов, а также появлении биаксиальных сжимающих напряжений [162].

Результаты индентирования (табл. 4.1) показали, что образец № 506 ($N = 49,05 \%$, $Ti = 22,92 \%$, $V = 5,04 \%$, $Zr = 6,84 \%$, $Nb = 7,47 \%$, $Hf = 8,68 \%$), полученный при $U_{см} = 100$ В и $P_N = 0,2$ Па обладает твердостью в 28,7 ГПа и модулем Юнга в 361 ГПа при нагрузке в 500 мН. Увеличение энергии ионов осаждаемого потока в результате применения потенциала смещения в 200 В приводит к незначительному повышению прочности покрытий $H = 29,5$ ГПа и $E = 373$ ГПа. (№ 514 – $N = 47,69 \%$, $Ti = 16,41 \%$, $V = 1,93 \%$, $Zr = 13,34 \%$, $Nb = 13,90 \%$, $Hf = 6,72 \%$), что, очевидно, связано с увеличением размеров кристаллитов (от 65 до 78 нм). Также стоит отметить, что вклад в повышение прочности покрытия обеспечивает увеличение концентрации атомов Nb.

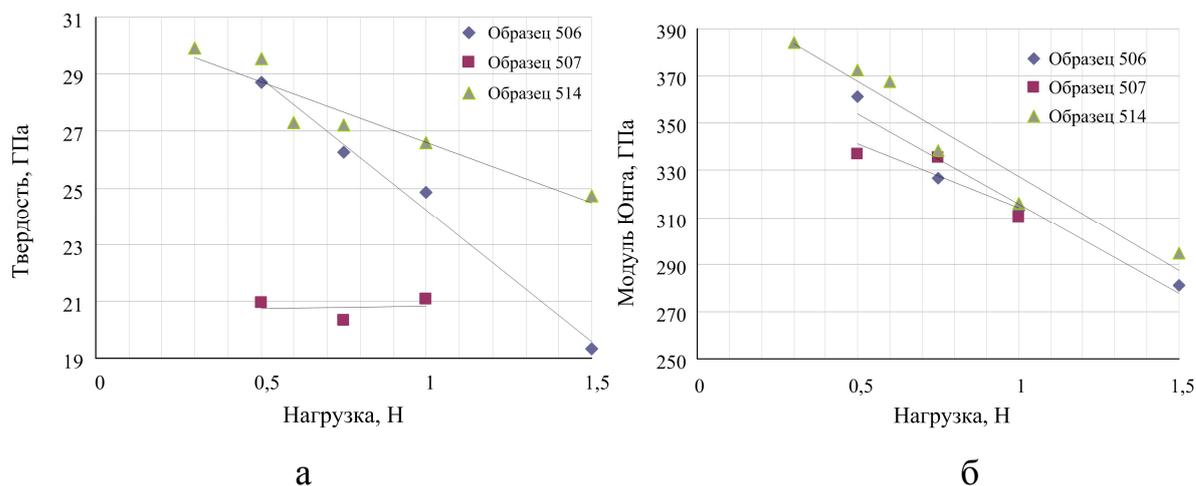


Рис. 4.1. Зависимости твердости (а) и модуля упругости (б) от нагрузки индентора для № 506, 507 и 514 образцов

Покрытие (№ 507 – N = 51,13 %, Ti = 25,31 %, V = 4,72 %, Zr = 5,70 %, Nb = 6,31 %, Hf = 6,84 %), полученное при низком потенциале смещения (50 В), обладает значительно худшими механическими характеристиками ($H = 21$ ГПа и $E = 337$ ГПа). Ухудшение механических характеристик, очевидно, обусловлено малой энергией напыляемых ионов (незначительная концентрация радиационных дефектов и сжимающих напряжений), что обеспечивается: 1) небольшим ускорением электрического поля ввиду малого потенциала смещения подложки $U_{см} = 50$ В; 2) потерей энергии в результате столкновений с атомами рабочего газа $P_N = 0,5$ Па при перемещении ионов от катода к подложке. Необходимо отметить, что низкая твердость обусловлена также наименьшей концентрацией атомов ниобия, а также формированием структуры со слабой текстурой роста (111).

Таким образом, анализ приведенных выше результатов свидетельствует о тенденции к повышению прочностных характеристик в зависимости от энергии напыляемых частиц.

Анализ данных, приведенных в табл. 4.1 и на рис. 4.1, показал, что с увеличением нагрузки индентора и в результате глубины его проникновения, твердость покрытия снижается от 29 до 25 ГПа (для № 506) и от 30 до 26 ГПа (для № 514).

Одной из важных характеристик материала является величина H/E , представляющая собой отношение твердости к модулю Юнга. Величина H/E (индекс пластичности материала) служит качественной сравнительной характеристикой сопротивлению материала к деформированию при механической нагрузки. По сути, данная величина отражает структурное состояние материала. Также данная величина отражает способность материалов к износу при трении, а именно отражает деформационные свойства грубой поверхности при контакте с гладкой поверхностью [164].

Согласно литературным данным [165] в зависимости от значения индекса пластичности материалы могут быть разделены на 3 группы: 1) крупнокристаллические ($H/E < 0,04$); мелкокристаллические и наноматериалы ($H/E \sim 0,05 - 0,09$); материалы в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии ($H/E > 0,01$). Исходя из представленных данных (см. табл. 4.1), видно, что индекс пластичности для всех образцов варьируется от 0,0656 до 0,091, что соответствует наноструктурному состоянию.

Результаты экспериментов по измерению микротвердости по Виккерсу представлены в табл. 4.2. Видно, что твердость покрытий в зависимости от физических параметров осаждения находится в диапазоне от 36 до 43 ГПа. Следует отметить, что значительная разность между измерениями, проведенными на микротвердомере производства компании “CSM Systems AG” (Швейцария), очевидно, связано с большой глубиной проникновений (до 1,5 мкм), которая не должна превышать 15 % толщины покрытия во избежание влияния подложки, а также с попаданием индентора в центр капли, лежащей на поверхности. Исходя из литературных источников [161, 162], покрытия с твердостью свыше 40 ГПа принято считать сверхтвердыми материалами.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение потенциала смещения в 230 В приводит к значительному уменьшению прочности покрытия (до 36 ГПа), что обусловлено релаксацией ионно-индуцированных дефектов (в результате нагрева поверхности).

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу

№ измерения	H, HV
$U_{cm}=110 \text{ В}, P_N=0,5 \text{ Па (№505)}$	
Среднее значение	4316 HV 0,1
$U_{cm}=100 \text{ В}, P_N=0,03 \text{ Па (№509)}$	
1	4316 HV 0,1
2	4316 HV 0,1
3	3856 HV 0,1
4	4150 HV 0,1
5	4150 HV 0,1
Среднее значение	4158 HV 0,1
$U_{cm}=200 \text{ В}, P_N=0,08 \text{ Па (№512)}$	
1	4863 HV 0,1
2	3720 HV 0,1
3	3856 HV 0,1
4	4150 HV 0,1
5	3999 HV 0,1
Среднее значение	4118 HV 0,1
$U_{cm}=230 \text{ В}, P_N=0,2 \text{ Па (№523)}$	
1	3240 HV 0,1
2	3587 HV 0,1
3	3587 HV 0,1
4	3720 HV 0,1
5	3856 HV 0,1
Среднее значение	3598 HV 0,1

Стоит указать, что максимальное значение твердости (43 ГПа) присуще покрытию, для которого характерна наиболее сильная текстура роста (111). Отметим, что плоскость с (111) текстурой является наиболее плотноупакованной для грани-центрированной кристаллической решетки.

Обзор литературы показал, что в случае использования составляющих элементов с низкой теплотой образования нитридов, полученные покрытия обладают низкой твердостью, например: $(\text{FeCoNiCrCuAlMn})\text{N}$ (12 ГПа), $(\text{FeCoNiCrCuAl}_{0,5})\text{N}$ (10 ГПа), $(\text{SiNiCrTiAl})\text{N}$ (15 ГПа), $(\text{TiVCrZrY})\text{N}$ (18 ГПа), тогда как использование таких элементов, как Ti, Hf, Nb, Zr, Al, Ta, приводит к значительному улучшению механических свойств: $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$ (41 ГПа), $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})\text{N}$ (37 ГПа), $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$ (36 ГПа). Необходимо отметить, что покрытия $(\text{Ti-Hf-Zr-V-Nb})\text{N}$, полученные вакуумно-дуговым осаждением, обладают более высокими значениями твердости, нежели покрытия, полученные магнетронным распылением. В первую очередь, это связано с более высокой температурой подложки, а также с выбранным химическим составом.

4.2. Трибологические характеристики покрытия на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb элементов

Одной из задач материаловедения и промышленности является решение проблем износа деталей машин, инструмента, механизмов и т. д. Так, концепция создания трибологических покрытий стремится к оптимизации двух основных характеристик наноструктурных покрытий, а именно увеличение твердости H с одновременным уменьшением модуля упругости E , другими словами необходимо добиться повышения отношения H/E . Данное отношение играет ключевую роль для поверхностей покрытий, так как поведение последних под нагрузкой должно согласовываться с характеристиками подложки. Из этого следует, что модули упругости подложки и пленки должны быть максимально близкими по значению, это позволяет снизить пиковые значения напряжения в точках контакта, а также

уменьшить значения напряжений на поверхности раздела между твердым покрытием и подложкой [166, 167].

Развитие общих представлений и идей создания износостойких покрытий в первую очередь связано с работами Холмберга [168 – 170], где приведена классификация взаимодействий в процессе трения поверхностей, а именно: а) макромеханическое; б) микромеханическое; в) процессы переноса вещества; г) трибомеханические; д) наномеханические. К первому классу (макромеханике) относятся макроскопические процессы, возникающие под действием макроскопических нагрузок, вызывающих напряжения и деформации в приповерхностном слое [171]. Механизмы процессов на микроуровне прежде всего связаны с зарождением и развитием трещин, образованием осколков и др. Перенос вещества и трибомеханические реакции поверхности связаны с характеристиками материалов и их фазовым составом.

Одним из основных методов нанесения защитных покрытий на внутреннюю сторону деталей является вакуумно-дуговое осаждение. Специфические особенности такого метода позволяют получать покрытия, которые превосходят керамические по многим показателям (адгезия, твердость, вязкость разрушения и др.) [171]. Покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением, зачастую представляют собой соединение типа фаз внедрения, однако применение легирующих элементов с низкой растворимостью может привести к формированию фаз замещения, что является ключевым условием для создания нанокристаллической фазы, а также стеклообразных пленок.

Прежде всего, подбор составляющих элементов для создания износостойких покрытий исходит из способности элементов образовывать нитриды. В нашем случае Ti, Hf, Zr, V, Nb элементы обладают высокой теплотой нитридообразования (см. табл. 2.1). При этом температура упомянутых элементов превышает 1700 °С, что позволяет их отнести к тугоплавким материалам. Стоит также отметить, что атомы выбранных элементов обладают близкими геометрическими размерами и электронной совместимостью, что существенно расширяет область их взаимной растворимости. В результате движущие термодинамические силы кристаллизации

из расплава являются более сильными, нежели аморфизации. Таким образом, применение материалов, которые обладают собственной высокой термостойкостью, должны представлять собою основу для создания износостойких покрытий.

Известно, что основным недостатком вакуумно-дугового осаждения является наличие капельной фракции микронных размеров, что существенно отражается на степени износа защитного покрытия.

В качестве образца для трибологических испытаний было выбрано (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридное покрытие, осажденное при потенциале смещения $U_{см} = 230$ В и давлении рабочего газа $P_N = 0,2$ Па. Согласно [99] высокие значения технологических параметров осаждения способствуют снижению капельной фракции на поверхности покрытий. Морфология поверхности, испытываемого образца, показана на рис. 4.2.

Как видно из рис. 4.2, покрытие имеет однородную поверхность с минимальным включением макрочастиц. Присутствие небольших кратеров, очевидно, связано с процессами распыления ввиду высокой энергии напыляемых ионов.

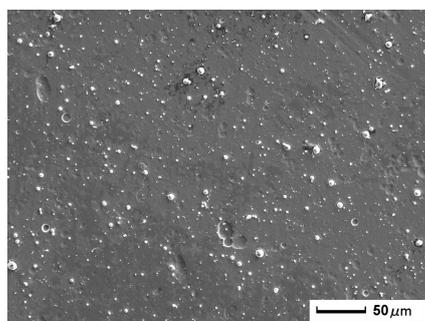


Рис. 4.2. Морфология (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридного покрытия, полученного при $U_{см} = 230$ В и $P_N = 0,2$ Па

Трибологические испытания проводились на автоматизированной машине трения марки «Tribometer» CSM Instruments на воздухе по схеме «шарик-диск» при температуре 20 °С. Диски, на которые наносились покрытия, изготавливались из стали 45 (HRC = 55) диаметром 50 мм, толщиной 5 мм. Профилограммы поверхности стального диска перед и после испытания приведены на рис. 4.3 и 4.4.

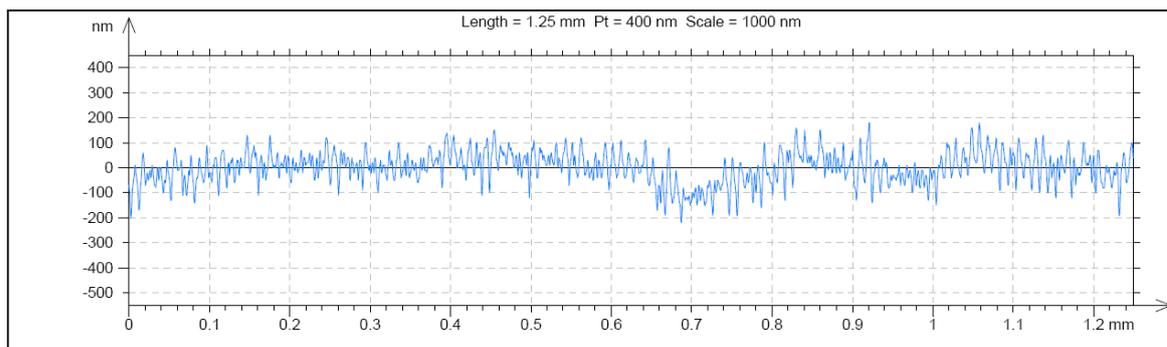


Рис. 4.3. Профиль шероховатости поверхности стального диска после полировки

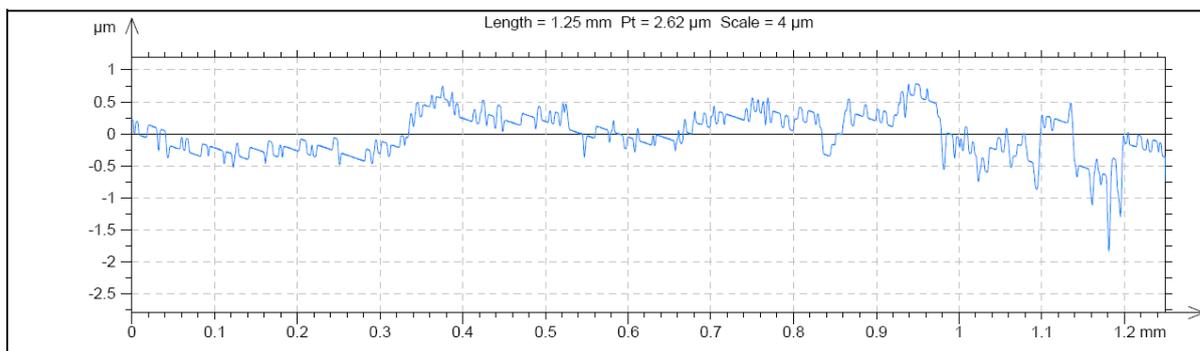


Рис. 4.4. Профиль шероховатости поверхности стального диска после нанесения (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия

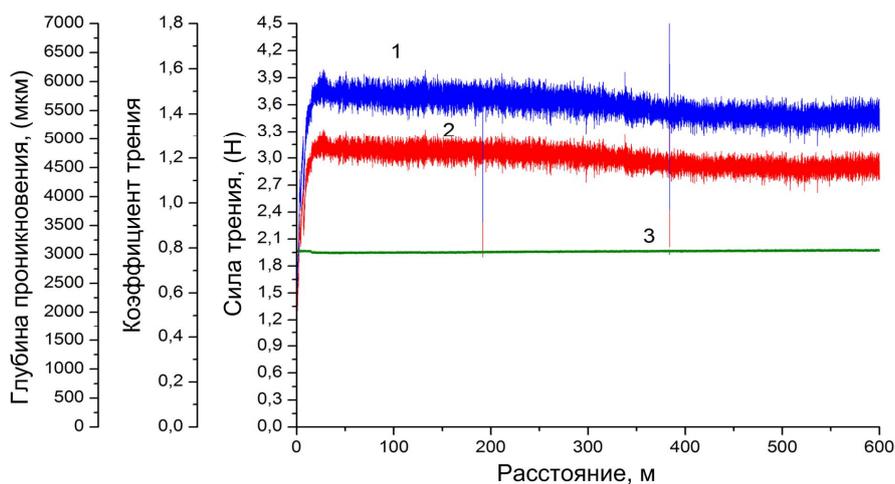


Рис. 4.5. Результаты трибологических испытаний стального диска после нанесения (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия: 1 – глубина проникновения, 2 – коэффициент трения, 3 – сила трения

В отсутствие покрытия шероховатость диска составляет $R_a = 0,088$ мкм. Нанесение покрытия (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N (толщиной 4,0 мкм) в среде реакционного газа азота методом вакуумно-дугового осаждения на полированную поверхность стального диска приводит к повышению шероховатости (рис. 4.4) до 0,36 мкм.

Заметное повышение шероховатости стального диска, очевидно, связано как с наличием потока макрочастиц, так и с формированием кратеров при осаждении покрытия. Результаты трибологических испытаний стального диска после нанесения покрытия представлены на рис. 4.5 и в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Трибологические характеристики испытываемых систем

Образец	Коэффициент трения, μ		Фактор износа, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Начальный	При испытаниях	контртела ($\times 10^{-5}$)	образца ($\times 10^{-5}$)
Покрытие (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N	0,469	1,19	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

Из данных, представленных на рис. 4.4 и в табл. 4.3, видно, что нанесение (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридного покрытия на сталь 45 приводит к повышению коэффициента трения от 0,674 до 1,193, что согласуется с результатами исследования шероховатости поверхности стального диска.

Необходимо отметить, что (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытие обладает сравнительно меньшим коэффициентом трения по сравнению с другими нитридными покрытиями на основе высокоэнтропийных сплавов, например: 0,76 для (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N [172] покрытия, 0,96 – (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)N [88], 0,8 – (Al-Cr-Mo-Ta-Ti-Zr)N [97]. По нашему мнению, более низкий коэффициент трения представленных покрытий, очевидно, обусловлен наличием более устойчивых к истиранию химических элементов (Cr, Ta, Mo).

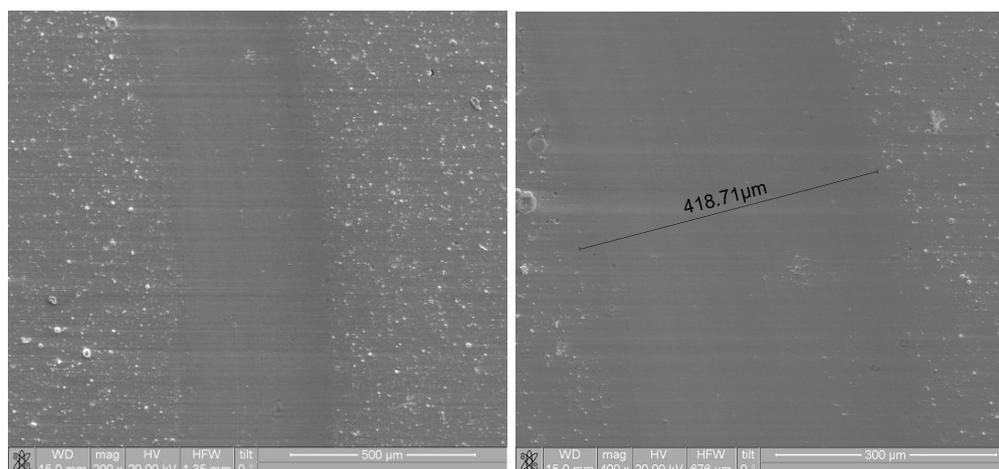
Исследование износостойкости (фактора износа) анализируемого покрытия показало заметное повышение стойкости образца к износу ($0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ и $35,36 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ (табл. 4.3)). Сравнение с другими многокомпонентными нитридными покрытиями, например: $3,66 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ для ((Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытия [172]), $2,9 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ – ((Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)N [88]), $2,9 \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ – ((Al-Cr-Mo-Ta-Ti-Zr)N [97]), указывает на слабое повышение фактора износа стали 45 после нанесения (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия, что, очевидно, связано со сравнительно низкой твердостью в 36 ГПа.

Несмотря на проведенный сравнительный анализ, (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридные покрытия могут использоваться в качестве материалов, обеспечивающих повышение ресурса работы и надежности узлов трения.

Значительный интерес представляет исследование дорожек трения, в результате которого можно сделать вывод о механизме изнашивания. Известно, что основными механизмами износа покрытий при трении являются: 1) адгезивный износ, при котором происходит налипание материала покрытия на контртело; 2) абразивный износ, при котором происходит формирование более твердым материалом контртела бороздок на поверхности материала; 3) усталостный износ – процесс удаления частиц покрытия; 4) пластическая деформация материала покрытия.

На рис. 4.6 приведены фотографии дорожек трения покрытия (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, полученного методом вакуумно-дугового осаждения. Анализируя изображения дорожек трения исследуемого покрытия, можно сделать вывод о том, что наличие следов царапин, а также частицеподобных продуктов износа (см. рис. 4.6) свидетельствуют об абразивном характере изнашивания покрытия. Из приведенных рисунков (рис. 4.6) видно, что канавка имеет гладкую поверхность. Наличие подобной канавки, очевидно, связано с большим количеством дефектов в покрытии. Ширина дорожки составляет 418,71 мкм.

На рис. 4.7 приведены результаты анализа продуктов износа вдоль сформированной канавки. Из микроснимка продуктов износа отчетливо видно наличие материала контртела на поверхности.



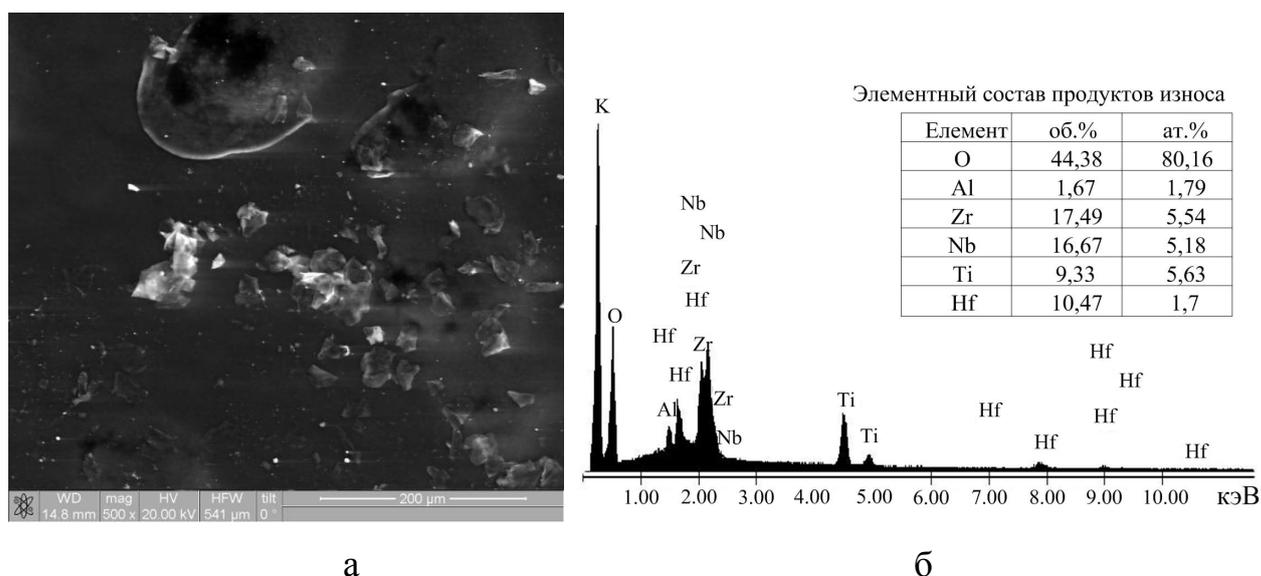
а

б

Рис. 4.6 Фотоснимки поверхности трения:

а – общий вид; б – увеличенное изображение поверхности дорожки

Энергодисперсионный спектр (рис. 4.7 б) свидетельствует о наличии окисла алюминия на поверхности покрытия, что, очевидно, связано с переносом материала контртела. Данное обстоятельство подтверждается данными, представленными в табл. 4.3, а именно путем сравнения факторов износа контртела и исследуемого образца.



а

б

Рис. 4.7 а – Микроснимок продуктов износа (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридного покрытия; б – энергодисперсионный спектр рассматриваемого участка дорожки трения

Исследование элементного анализа продуктов износа указывает на наличие кроме окисла алюминия, также атомов составляющих элементов, а именно: Ti, Hf, Nb и Zr. Отсутствие атомов V, очевидно, связано с низкой концентрацией его в покрытии ввиду высокого потенциала смещения подложки, приводящего к процессу вторичного распыления.

Выводы к разделу 4

1. Исследована взаимосвязь структурно-фазового состояния и механических характеристик покрытий. Установлено, что твердость (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий варьируется от 20 до 30 ГПа.

2. Анализ экспериментов относительно измерения микротвердости по Виккерсу указывает на то, что твердость покрытий в зависимости от физических параметров осаждения находится в диапазоне от 36 до 43 ГПа.

3. Исследованы трибологические характеристики наноструктурного покрытия, полученного при потенциале смещения $U_{см} = 230$ В и давлении рабочего газа $P_N = 0,2$ Па по сравнению со сталью 45.

4. Показано, что нанесение (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия на стальной диск приводит к повышению коэффициента трения от 0,674 до 1,193. Исследование износостойкости (фактора износа) анализируемого покрытия показало заметное повышение стойкости образца к износу ($0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ и $35,36 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$).

РАЗДЕЛ 5

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОГЕОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

На современном этапе развития техники к качеству поверхностей деталей машин предъявляются повышенные требования: низкое изнашивание, стойкость к тепловому разрушению, увеличенный срок службы при интенсивном использовании и др. Одним из путей достижения высокого уровня эксплуатационных характеристик является нанесение на поверхность деталей машин наноструктурных покрытий. Анализ литературных источников показал, что ощутимое повышение физико-механических свойств наноструктурных материалов достигается за счет применения вакуумно-дугового осаждения в качестве метода получения. Однако присутствие капельной фракции микронных размеров в конденсируемой плазме пагубно сказывается на рабочих характеристиках защитного покрытия. Очевидно, количественное и качественное исследование морфологии покрытий позволит определить взаимосвязь структурных неоднородностей на поверхности с физическими и химическими свойствами.

На сегодняшний день существует множество методов исследования поверхности покрытия. При этом в последнее время особое внимание уделяется альтернативному подходу к описанию геометрии поверхности, а именно мультифрактальному формализму. Используя инвариантно-масштабные топологические параметры, такой инструмент позволяет качественно изучать структурные неоднородности поверхности покрытия. Обзор литературы показал большое количество методов, использующих данный формализм, а именно: флуктуационный анализ (DFA) [143], обобщенный флуктуационный анализ [144], двумерный мультифрактальный флуктуационный анализ [173], метод максимумов модулей вейвлет-преобразования [174], R/S анализ [175] и др.

Флуктуационный анализ предназначался для исследования дальних корреляций в нестационарных процессах. Данный метод позволял вычислить $F(n)$ функцию, которая в случае наличия корреляций имела линейный вид в

логарифмических координатах. Для исследования мультифрактальных свойств временных рядов применялась методика мультифрактального флуктуационного анализа (MF DFA). В дальнейшем метод MF DFA также использовался для исследования ландшафта различных участков Марса и поверхности разрушения образца пенополиуретана [143], поверхностей разрушения смесей полипропилена/полиэтилена при различных температурах [173], мультифрактальных поверхностей тонких пленок углерода, полученных магнетронным осаждением [176] и др.

В данном разделе, применяя методику 2D-MF DFA (двумерного мультифрактального флуктуационного анализа), проведено качественное исследование топографии поверхности нитридных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, полученных при различных параметрах осаждения, а также изменение морфологии TiN/Al₂O₃ покрытия в результате облучения низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП).

5.1. Анализ морфологии поверхностей (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридных покрытий в зависимости от условий осаждения

5.1.1. Исследуемые поверхности образцов

В качестве исследуемых поверхностей были выбраны (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нитридные покрытия, полученные при $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 200$ В (№ 514), $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50$ В (№ 510), $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 100$ В (№ 506) и $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 230$ В (№ 523). Электронно-микроскопические изображения поверхностей анализируемых конденсатов представлены на рис. 3.1 б, 4.1 б и 5.1 а, б.

Известно [84, 177], что в процессе вакуумно-дугового осаждения в плазменном потоке характерно наличие макрочастиц (капли или осколки катодного материала), пагубно сказывающееся на качестве получаемого покрытия. Так, чрезмерное количество капельной фракции в покрытии (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 [177]. Анализ литературной периодики [99] показал, что одним из способов устранить данную проблему является повышение энергии напыляемых ионов.

Исходя из рис. 5.1 можно заключить, что повышение потенциала смещения приводит не только к уменьшению размеров капельной фракции, но и их количества. 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 заряжается и может испытывать торможение и отталкиваться металлической поверхностью [177].

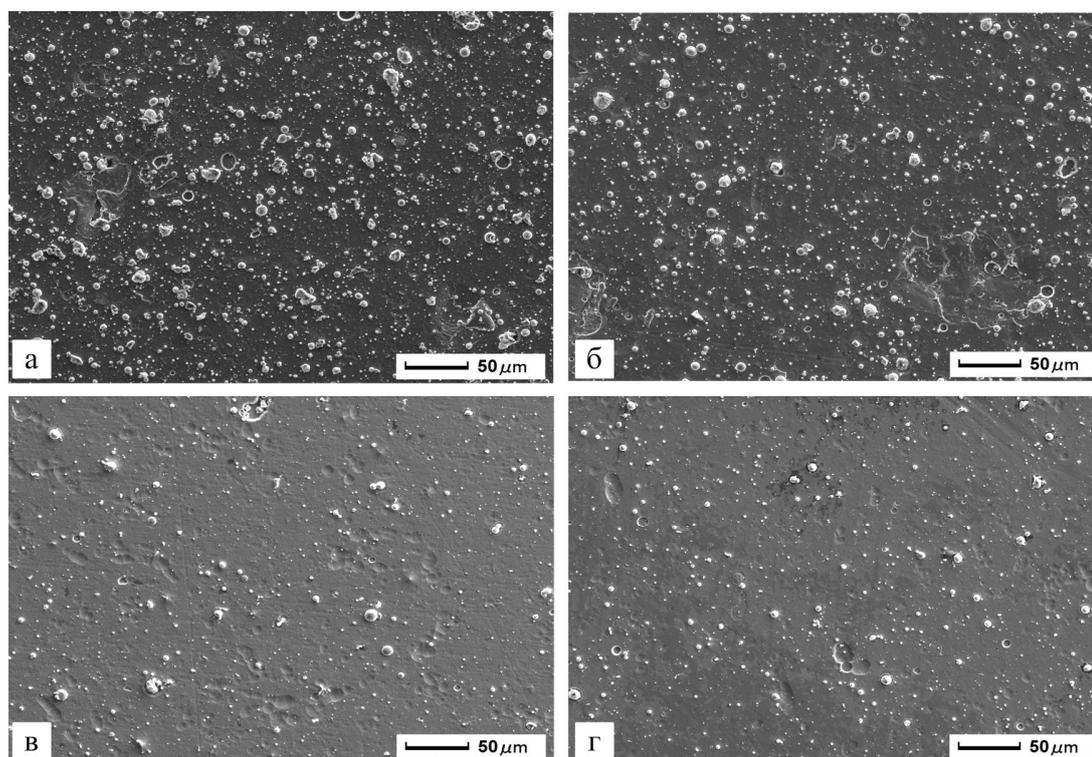


Рис. 5.1. Электронно-микроскопические изображения поверхности (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных при различных условиях осаждения:

а – $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50$ В; б – $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 100$ В, в – $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 200$ В; г – $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 230$ В

При $U_{cm} > 200$ В (образец № 523) наряду с отражением происходит нагрев приповерхностного слоя, что сопровождается плавлением мелких капель. Вследствие их испарения поверхность покрытия становится гладкой.

Согласно методике, описанной в подразделе 2.3, каждое изображение (рис. 5.1) представляется двумерным массивом 655×655 , а номера пикселей задается координатой точки изображения с яркостью в диапазоне от 0 до 256. С физической стороны, каждый элемент матрицы содержит величину высоты топографии в соответствующей точке. В результате высота рельефа отражается в тональности серого цвета: чем выше, тем светлее и наоборот. Следовательно, положению макрочастиц на поверхности покрытия соответствует светлые области на более темном фоне.

5.1.2. Мультифрактальный анализ экспериментальных данных

Согласно работе [143] о фрактальности объекта можно судить по поведению флуктуационной функции $F_q(s)$. В случае самоподобной структуры данная функция хорошо аппроксимируется прямой в большом диапазоне временных приращений. Для мультифрактальных структур характер функции $F_q(s)$ будет различным для разных значений параметра деформирования q . Иными словами, при различном масштабировании мультифрактальная структура будет «изображаться» по-разному, а следовательно иметь разный характер поведения с той или иной степенью фрактальности. В результате проведенных расчетов были построены графики зависимости дисперсии $F_q(s)$ от масштаба s при различных значениях параметра деформирования q для покрытия (рис. 5.1 а).

Из приведенной на рис. 5.2 зависимости видно наличие линейного участка, что указывает на самоподобное состояние. При этом необходимо 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.

На рис. 5.3 приведены 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.

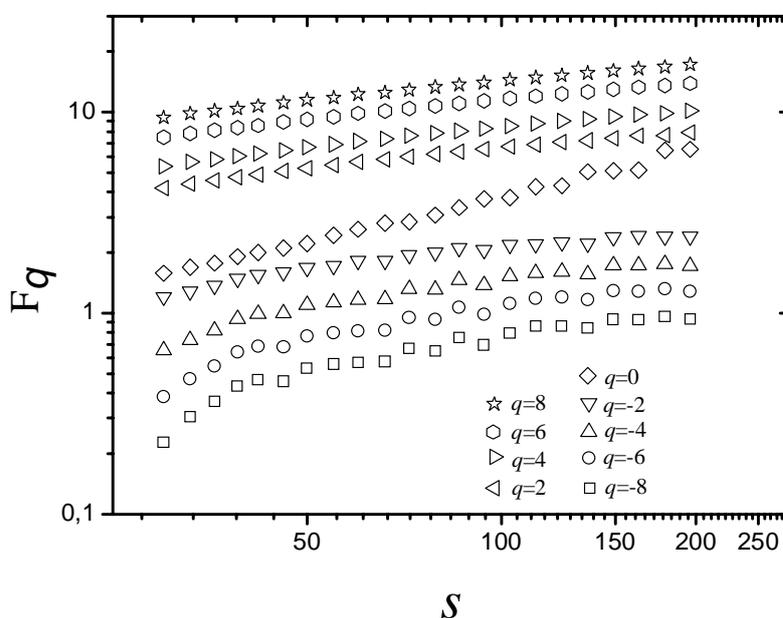


Рис. 5.2. Зависимость дисперсии (2.20) от масштаба s при различных значениях q для покрытия, полученного при $P_N = 0,2$ Па, $U_{см} = 50$ В (№ 510)

Для более точной оценки анализируемых геометрических поверхностей используют функцию мультифрактального спектра $f(\alpha)$. 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 однородности исследуемых поверхностей.

Как уже отмечалось выше, одной из основных характеристик мультифракталов является зависимость вероятности P_i от размера ячейки ε . При этом эта зависимость задается соотношением:

$$P_i(\varepsilon) \approx \varepsilon^{\alpha_i}$$

где α_i представляет собой некоторый показатель степени (показатель сингулярности). Стоит указать, что минимальное и максимальное значения α являются важными статистическими параметрами, позволяющие в достаточной мере описать мультифрактальную природу сложных поверхностей.

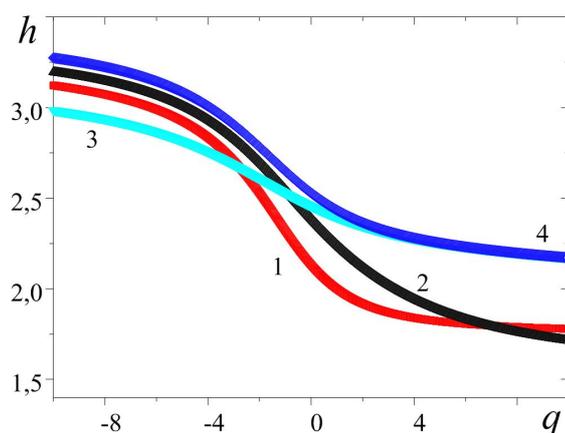


Рис. 5.3. Зависимость обобщенного показателя Херста от параметра деформирования q для различных покрытий: 1 – №506; 2 – №510; 3 – №514; 4 – №523

В случае однородного фрактала все показатели степени α_i равны фрактальной размерности. Для мультифрактала вследствие неравномерного заполнения ячеек показатель степени α_i может принимать разные значения. При этом, чем меньше α_i , тем более сингулярней становится мера.

Согласно мультифрактальному формализму, α_{min} представляет собой максимальную вероятность заполнения ячейки $P_{max} \sim \varepsilon^{\alpha_{min}}$, тогда как α_{max} — минимальную вероятность $P_{min} \sim \varepsilon^{\alpha_{max}}$. Ширина $\Delta\alpha$ же может описывать набор вероятностных мер

$$\frac{P_{max}}{P_{min}} \sim \varepsilon^{-\Delta\alpha}.$$

Таким образом, чем выше значение $\Delta\alpha$, тем шире становится распределение вероятностей. На практике определить $f(\alpha)$ вышеизложенным методом очень затруднительно, поэтому предпочитают использовать подход, основанный на расчете обобщенных фрактальных размерностей. В этом случае используются уравнения (2.22) и (2.25). Так, для мультифрактальных процессов обобщенная фрактальная размерность D_q будет уменьшаться с ростом параметра деформирования q . Вследствие этого (см. форм. 2.22) скейлинговый показатель τ_q будет представлять собой линейную функцию для монофрактальных структур и нелинейную для мультифрактальных, соответственно. Расчет же мультифрактального спектра $f(\alpha)$ производится на основе скейлингового показателя τ_q по форм. 2.25. Необходимо отметить, что одним из недостатков преобразования Лежандра является не способность оценки значения мультифрактального спектра при произвольном значении α .

Как уже упоминалось, вид функции мультифрактального спектра имеет колоколообразный вид. В случае монофрактальных процессов левый наклон спектра ближе к вертикальной линии, тогда как для мультифракталов нет. Еще одним существенным различием в спектрах для моно- и мультифрактальных структур является ширина спектра, в 1-м случае она значительно меньше.

Зависимости $f(\alpha)$ для различных покрытий приведены на рис. 5.4. Как видно из сравнения мультифрактальных спектров повышение потенциала смещения подложки приводит к изменению ее ширины и формы. Ширина мультифрактального спектра представляет собой разность фрактальных размерностей максимальной вероятности ($\alpha = \alpha_{min}$) и минимальной ($\alpha = \alpha_{max}$). Так, уменьшение ширины спектра (510 – $\Delta\alpha = 1,565$, 506 – $\Delta\alpha = 1,7563$, 514 – $\Delta\alpha = 1,161$, 523 – $\Delta\alpha = 1,461$) свидетельствует о снижении степени неравномерности покрытия, а именно уменьшении количества макрочастиц на поверхности.

Следует отметить, что минимальная ширина мультифрактального спектра характерна для потенциала смещения 200 В, в случае дальнейшего повышения энергии ионов мультифрактальный спектр $f(\alpha)$ приобретает более широкий интервал, что согласовывается с изменением показателя Херста (№ 514 и № 523). С

физической точки зрения это может быть обусловлено баллистическим распылением более легких элементов с формированием кратеров на поверхности.

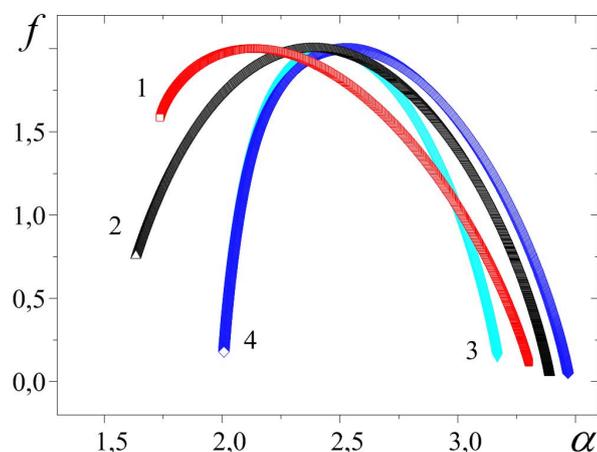


Рис. 5.4. Зависимость функции мультифрактального спектра $f(\alpha)$ для различных покрытий: 1 – №506; 2 – №510; 3 – №514; 4 – №523

Проведенное исследование показывает, что поверхность нитридных покрытий (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, обладает самоподобной структурой. Такое утверждение полностью подтверждается рассчитанными мультифрактальными статистическими характеристиками, а именно уменьшением разброса обобщенного параметра Херста и ширины мультифрактального спектра. Анализ микрогеометрии поверхности нитридных покрытий в зависимости от энергии напыляемых ионов полностью указывает на соответствие теоретических расчетов и экспериментальных исследований.

5.2. Исследование поверхностей TiN/Al₂O₃ покрытий в результате облучения низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком

Для подтверждения правомерности использования двумерного мультифрактального флуктуационного анализа для исследования микрогеометрии поверхности различных конденсатов в качестве объектов исследования было

выбрано двухслойное покрытие TiN/Al_2O_3 , нанесенное комбинированным способом на подложку из нержавеющей стали типа AISI 321. Под термином «комбинированные методы обработки» подразумевается последовательное применение плазменно-детонационного и вакуумно-дугового осаждения покрытий с оплавлением поверхности низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) [178] (см. рис. 5.5).

Применение плазменно-детонационного осаждения позволяет получать металлокерамические покрытия с определенным химическим составом и точностью толщиной в условиях серийного производства. Использование дальнейшего электронно-лучевого оплавления поверхности позволяет частично или полностью переплавить области «покрытие-подложка», а также усилить процессы направленного массопереноса элементов покрытия в матрицу подложки и наоборот. Результат модификации поверхности определяет её эксплуатационные характеристики, которые в первую очередь зависят от её рельефа, а также элементного и фазового состава [178].

5.2.1. Получение исследуемых конденсатов

Защитное гибридное покрытие TiN/Al_2O_3 наносилось на подложку аустенитной нержавеющей стали типа AISI 321 (18 вес. % Cr, 9 вес. % Ni, 1 вес. % Ti, остальное Fe, 0,3 мм и 2 мм толщиной), которая является аналогом стали 12X18H9T (17-19 вес. % Cr, 8-9,5 вес. % Ni, 0,8 вес. % Ti, 0,12 вес. % C, до 2 вес. % Mn, до 0,3 вес. % Cu, до 0,8 вес. % Si, до 0,02 вес. % S, основа Fe). Алюминиевое оксидное покрытие было создано высокоскоростной плазменной струей на установке «Импульс-5». Данная установка состоит из камеры сгорания, внутреннего конического электрода, катода, реакционной камеры, источника высокого напряжения, эродирующего электрода, трубопровода для вдувания порошка, ствола. Осаждался порошковый слой оксида алюминия при следующих режимах работы плазмотрона: расход электрической энергии на каждый плазменный импульс составлял $(2,5-3,5) \times 10^3$ Дж; емкость конденсаторной батареи – 400–500 мкФ;

частота инициирования детонации - 4–6 Гц; дистанция от среза сопла плазмотрона до подложки – 0,4–0,5 м; расход компонентов горючей газовой смеси (в качестве горючих и плазмообразующих газов использовались пропан, кислород и воздух) – 2 м³/ч [178].

В качестве исходного материала для напыления использовался порошок α -Al₂O₃ с размером частиц от 27 до 56 мкм. Стоит отметить, что частицы размером от 44 до 56 мкм обеспечивали высокую адгезию покрытия к подложке посредством механического сцепления порошка с её микровыступами в местах разрушения оксидной пленки [178]. Качество покрытия (мелкая пористость) и низкая газопроницаемость в защитный слой составляющих элементов достигалось путем применение более мелкой фракции от 27 до 44 мкм. В процессе импульсно-плазменного осаждения покрытий при скорости перемещения образца 6 мм/с за 1 проход на стальной подложке формировался металлокерамический слой толщиной от 45 до 65 мкм.

С помощью установки “Булат-3Т” с вакуумно-дуговым источником (Киев, Украина) был нанесен слой TiN (толщина 1,5-2 мкм) на подслой Al₂O₃ с целью увеличения износостойкости защитных керамических покрытий и, чтобы избежать недостатков порошкового осаждения, то есть пористости и шероховатости. Напыление конденсатов выполнялось в течение 20 минут (напряжение на подложке составляло 180 В, ток дуги на испарителях равнялся 100 А) при температуре 700 К и давлении рабочего газа (азот) 10⁻¹ – 10⁻² Па.

Одним из перспективных направлений повышения адгезии тонкопленочных покрытий является термическая обработка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП). Процесс оплавления сопровождается активацией диффузионных процессов, исчезновением четких границ между подложкой и покрытием и др. В результате в зависимости от энергетических параметров пучков электронов, применяемых при оплавлении поверхности, можно достигать различных структурно-фазовых изменений покрытий, сопровождающихся изменением технических характеристик защитных слоев.

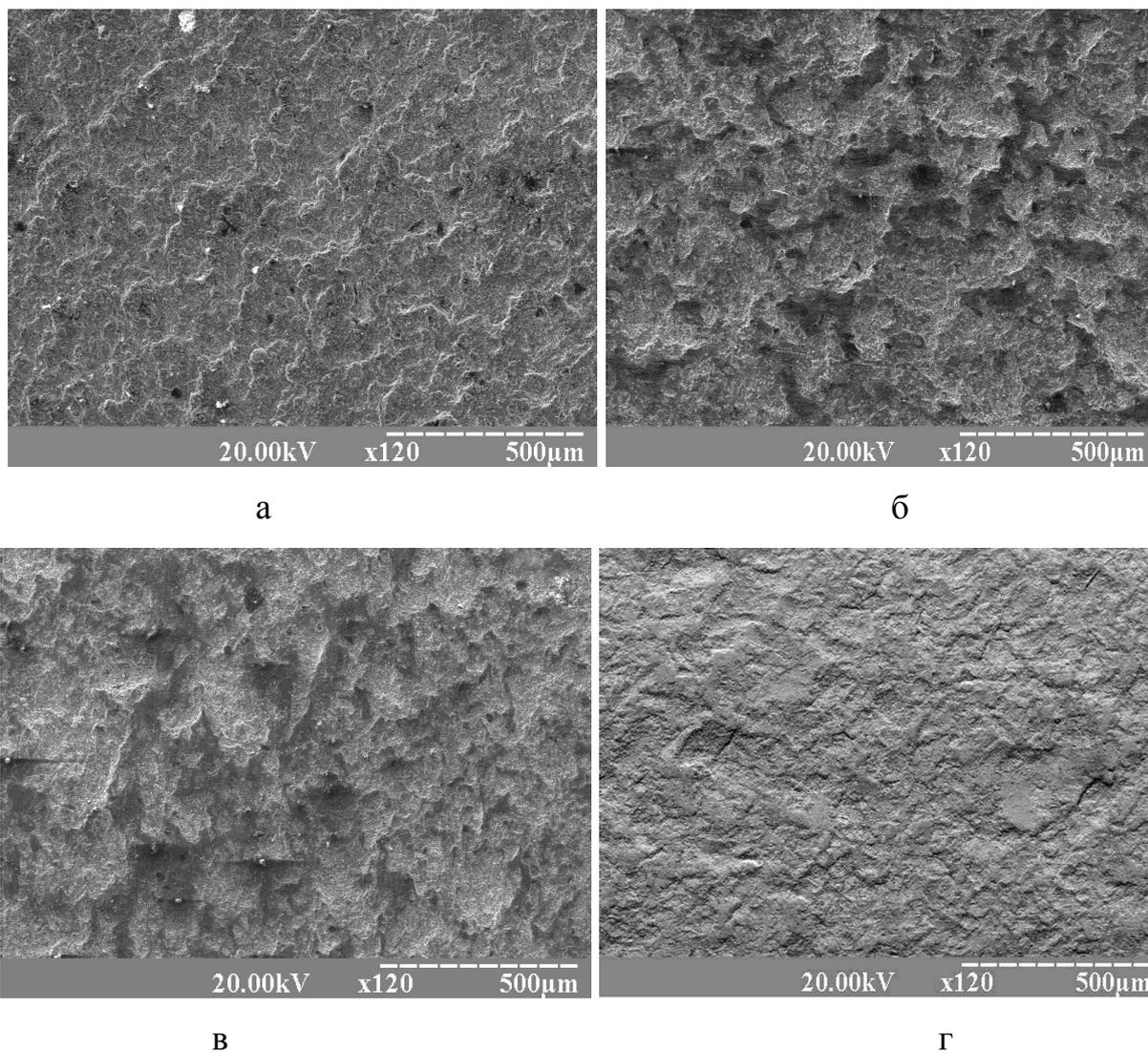


Рис. 5.5 РЭМ изображения поверхности покрытия TiN/Al₂O₃ после обработки НСЭП в зависимости от тока электронного пучка: а – 20 мА; б – 20+15 мА; в – 20+25 мА; г – 20+35 мА

Для сглаживания неоднородностей поверхности, усиления процессов диффузии и массопереноса в переходной области «покрытие-подложка» проводилась обработка поверхности НСЭП на ускорителе, снабженном электронной пушкой “У-212” со следующими техническими характеристиками: максимальная мощность луча $4,5 \times 10^{-3}$ Вт, ускоряющее напряжение 4×10^4 В, сила тока пучка от 0 до 0,45 А, угол расходимости пучка 10^{-3} рад. Модификация НСЭП заключалась в начальном оплавлении поверхности TiN/Al₂O₃ покрытия с током электронного пучка в 20 мА, напряжением $2,8 \times 10^4$ В. Также была проделана повторная обработка покрытия низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком с током электронного пучка от 15 до 35 мА и напряжением 3×10^4 В

Для исследования морфологии поверхности применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ-103-01) с использованием отраженных и вторичных электронов.

Каждому изображению сопоставляется численная модель, согласно которой номера пикселей, представляющие двумерный массив размером 655×655 , определяют координаты точек изображения, а его яркость задаётся по шкале из 256 значений. Анализ массива путем вычисления мультифрактальных характеристик (рис. 5.6 – 5.8) выполняется с помощью численного метода, а именно двумерного мультифрактального флуктуационного анализа, поэтапное описание которого находится в разделе 2 (пункт 2.3).

5.2.2. Результаты двумерного мультифрактального флуктуационного анализа

Как показано на рис. 5.5, повторная обработка поверхности TiN/Al₂O₃ покрытия НСЭП приводит к заметным изменениям в морфологии поверхности. Наблюдается увеличенная видимая площадь заплавленных участков, что характеризуется низким значением шероховатости. Повышение тока электронного пучка до 25 мА приводит к появлению неравномерно распределенных расплавленных участков (см. рис. 5.5 г). Однако при этом не происходит плавления

слоя TiN, о чем свидетельствует наличие темных впадин на поверхности покрытия, основным составляющим которых является алюминий.

Термическое воздействие более мощным электронным пучком (до 35 мА) существенно видоизменяет морфологию покрытия, а именно приводит к полному сплавлению материала вблизи поверхности. В результате поверхность покрытия представляет собой равномерную структуру в виде чередующихся впадин и возвышенностей, которая характеризуется заметно пониженным значением шероховатости [179].

Анализ зависимости дисперсии $F_q(s)$ от масштаба s при различных значениях параметра деформирования q для покрытия (рис. 5.5 а) приведен на рис. 5.6.

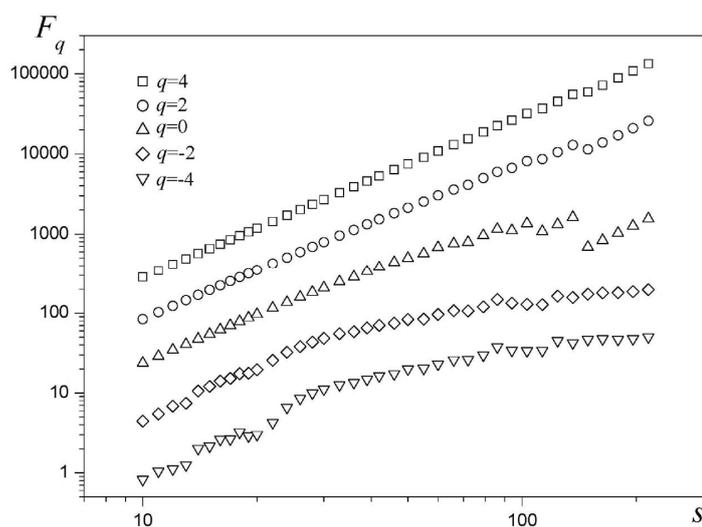


Рис. 5.6. Зависимость дисперсии (2.20) от масштаба s при различных значениях q для покрытия, модифицированного электронным пучком $I = 20$ мА

Из представленных зависимостей видно, что для исследуемых образцов реализуется самоподобное поведение. Более строгая линейная зависимость присуща положительным значениям q , тогда как при отрицательных значениях проявляются отклонения.

Из приведенной зависимости обобщенного показателя Херста от параметра деформирования q (рис. 5.7 а) видно, что все поверхности покрытий проявляют

мультифрактальное поведение. Следует отметить, что наибольшей зависимостью от q обладает покрытие, модифицированное током пучка в 20 мА, что свидетельствует о ярко выраженной мультифрактальной природе объекта. С повышением тока пучка покрытия приобретают более равномерную поверхность, что подтверждается уменьшением диапазона разброса показателя Херста. Для максимального значения тока пучка в 20 + 35 мА параметр $h(q)$ практически не меняется с изменением q , что свидетельствует о приближении к монофрактальной структуре.

Использование двумерного мультифрактального флуктуационного анализа позволяет рассчитать массовый показатель (рис. 5.7 б) и функцию мультифрактального спектра (рис. 5.8) для TiN/Al₂O₃ покрытия в зависимости от тока электронного пучка. Нелинейная зависимость $\tau(q)$ указывает на мультифрактальную природу поверхности покрытий.

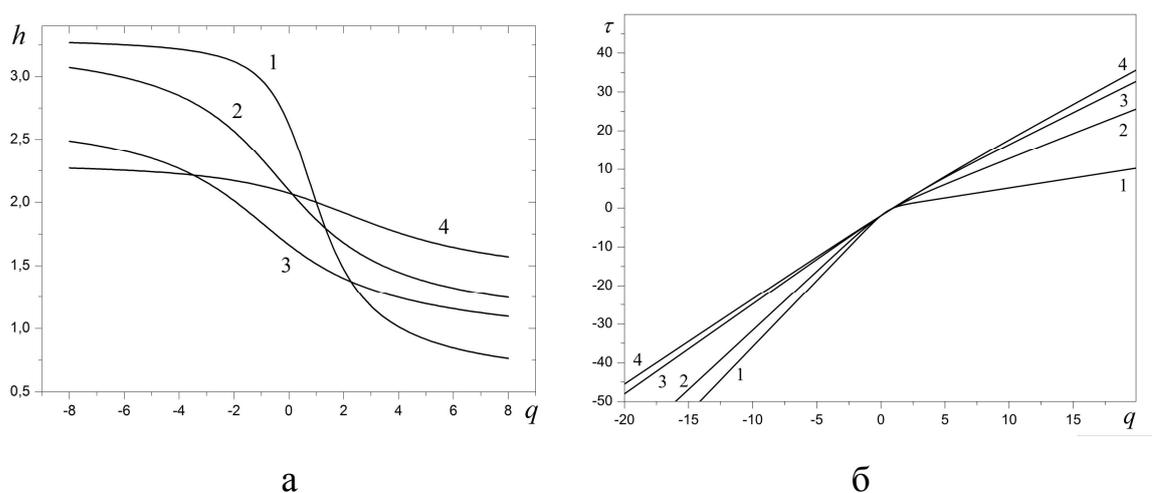


Рис. 5.7. Зависимость обобщенного показателя Херста (а) и массового показателя $\tau(q)$ (б) от параметра деформирования q при разном токе пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА; 3 – 20 + 25 мА; 4 – 20 + 35 мА

Для описания микроскопических неоднородностей необходим мультифрактальный спектр $f(\alpha)$, а не значение фрактальной размерности α . Ввиду того, что значения фрактальной размерности α связаны с различными сегментами поверхности, описываемыми флуктуационными функциями $F_q(s)$, мультифрактальный спектр $f(\alpha)$ можно считать количественной мерой

шероховатости покрытия. Показано, что ширина $f(\alpha)$ отличается для образцов, модифицированных электронным пучком различной плотности. При этом более ограниченный спектр $f(\alpha)$ отвечает более равномерной поверхности, что свидетельствует об четкой зависимости геометрии поверхностных слоев гибридного покрытия TiN/Al₂O₃ от тока электронного пучка.

На рис. 5.9 и 5.10 приведены зависимости ширины мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ от величины тока электронного пучка и фазового состава TiN/Al₂O₃ покрытия. На рис. 5.9 видно, что ширина мультифрактального спектра уменьшается с ростом тока электронного пучка. Изменение рельефа поверхности (рис. 5.5) в сторону более равномерного с ростом тока пучка указывает на соответствие теоретических расчетов и экспериментальных исследований.

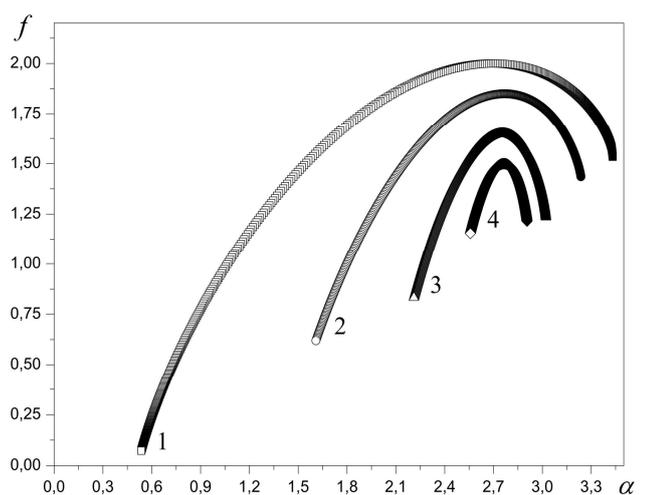


Рис. 5.8. Зависимость функции мультифрактального спектра $f(\alpha)$ при разном токе пучка: 1 – 20 мА; 2 – 20 + 15 мА; 3 – 20 + 25 мА; 4 – 20 + 35 мА

Необходимо отметить, что значительное уменьшение ширины мультифрактального спектра при токе пучка в 25 мА обусловлено сглаживанием кратеров, полученных в результате процессов дегазации. Дальнейшее повышение тока пучка приводит лишь к повышению однородности структуры, а также к активизации процессов массопереноса между слоями покрытия.

На рис. 5.10 приведена зависимость фазового состава покрытия TiN/Al₂O₃ от ширины мультифрактального спектра $\Delta\alpha$ в результате 2-кратной обработки НСЭП.

Можно заметить, что повышение плотности тока сопровождается незначительным уменьшением α - Al_2O_3 (от 58 до 50 мас. %), тогда как содержание γ - Al_2O_3 фазы увеличивается от 25 до 34 мас. %. Концентрация же других фаз претерпела незначительные изменения в процессе модификации.

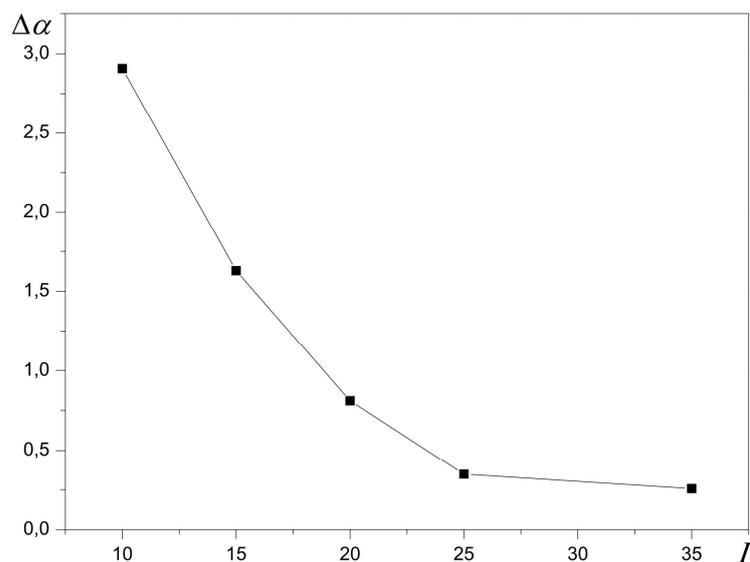


Рис. 5.9. Зависимость ширины мультifrактального спектра $\Delta\alpha$ от величины тока электронного пучка

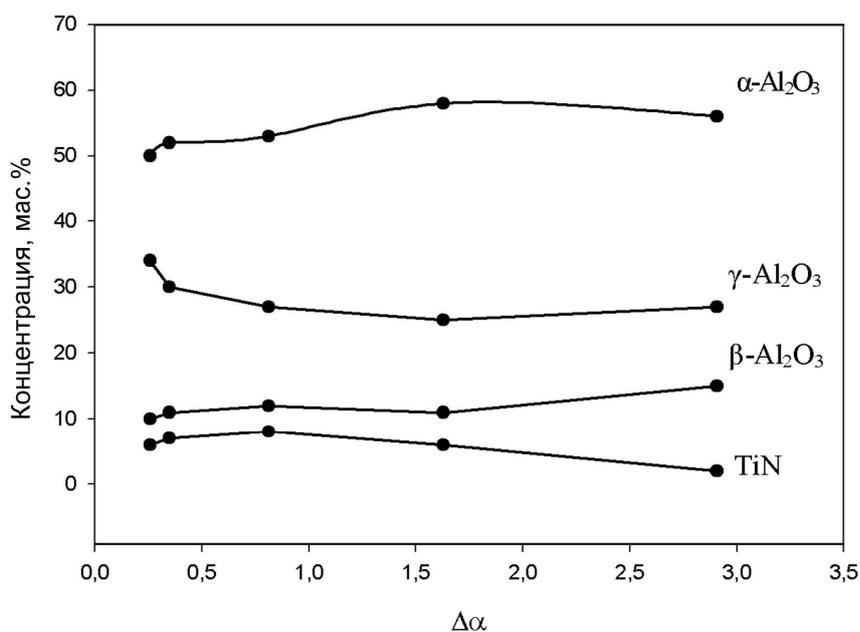


Рис. 5.10. Зависимость фазового состава покрытия $\text{TiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от ширины мультifrактального спектра $\Delta\alpha$

Выводы к разделу 5

1. Использование двумерного мультифрактального флуктуационного анализа при исследовании конденсатов (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N показало, что для исследуемых образцов реализуется самоподобное поведение. Осаждение высокоэнергетическими ионами приводит к повышению степени равномерности поверхности, характеризующейся уменьшением ширины мультифрактального спектра.

2. Показано, что обработка поверхностей защитных покрытий TiN/Al₂O₃ высокоточным электронным пучком позволяет значительно улучшить характеристики материала. Количественные параметры структуры поверхности, полученные с помощью численной процедуры анализа, могут быть использованы для характеристики модификации поверхности материалов. Как показывает приведенный численный анализ, микроскопические шероховатости поверхности сглаживаются при постепенном повышении плотности тока электронного пучка.

ВЫВОДЫ

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. В результате исследования элементного, структурно-фазового и напряженно-деформированного состояния (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытий, полученных при различных параметрах осаждения, впервые установлены следующие закономерности:

– использование взаимодополняющих методик микроанализа (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия, таких как: ЭДС, РОР, ВИМС и МСТР позволило обнаружить однородное распределение составляющих элементов в поверхностном слое, наличие тонкой оксидной пленки (ZrO, NbO, HfO и ZrO₂) на поверхности, а также технологических добавок (Н, С и О), концентрация которых не превышает 1-2 ат.%;

– показано, что независимо от условий осаждения в покрытиях происходит формирование твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой типа NaCl с преимущественной ориентацией (111) параллельной подложке;

– анализ напряженно-деформированного состояния выявил наличие сжимающих напряжений от -5 до -8 ГПа в зависимости от потенциала смещения подложки.

2. В результате термообработки при 873 К покрытий впервые установлено, что:

– использование режима с высоким радиационным воздействием и давлением рабочего газа ($U_{см} = 200$ В, $P_N = 0,7$ Па) не влияет на структурно-фазовое состояние и приводит к частичной релаксации микродеформации от -2,76 % до -2,59 %;

– в случае образца, осажденного при $P_N = 0,1$ Па, $U_{см} = 100$ В наблюдается формирование окислов TiO₂ и типа MeTiO₄, где Me соответствует содержанию Zr и Hf-элементов и релаксации микродеформации от -1,9 % до -0,7 %.

3. В результате исследования механических характеристик (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия выявлено, что увеличение потенциала смещения подложки приводит к повышению твердости и модуля Юнга. Установлено, что максимальное

значение твердости (43 ГПа) свойственно покрытию, для которого характерна наиболее сильная текстура росту (111).

4. В результате проведения трибологических исследований выявлено, что нанесение (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покрытия на стальной диск повышает коэффициент трения от 0,67 до 1,19 и заметно увеличивает фактор износа с $0,039 \times 10^{-5}$ до $35,36 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$.

5. На основе электронно-микроскопических изображений поверхности покрытий методом двумерного мультифрактального флуктуационного анализа впервые установлено, что уменьшение ширины мультифрактального спектра и диапазона разброса показателя Херста отвечает формированию более равномерной поверхности покрытия с минимальной концентрацией микрочастиц.

ПРИМЕЧАНИЯ

В заключение хочу выразить глубокую благодарность своему научному руководителю, заведующему кафедрой наноэлектроники, доктору физико-математических наук, профессору Александру Дмитриевичу Погребняку за руководство в аспирантуре, оказанную помощь в выполнении исследований, обсуждении результатов диссертационной работы. Автор также признателен докторанту кафедры наноэлектроники, кандидату физико-математических наук Борисюку Вадиму Николаевичу за всестороннюю помощь в написании диссертации, а также обсуждении результатов, касающихся численных методов решения.

Автор благодарен научной группе под руководством д.т.н. В.Ф. Горбаня и академика НАН Украины С.А. Фирстова за помощь в получении образцов, доктору тех. наук В.М. Бересневу за исследование механических и трибологических свойств, доктору физ.-мат. наук А.Д. Погребняку и кандидату физ.-мат. наук А.В. Бондарю за рентгеноструктурный анализ и исследование термической стабильности покрытий, профессору П. Конарски за проведение исследований элементного анализа методами ВИМС и МСТР, доктору физ.-мат. наук О.В. Соболю за ценные замечания в обсуждении результатов касательно напряженно-деформированного состояния, а также К. Oyoshi, Y. Takeda, (National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan) и G. Abadias (Institut P0, University of Poitiers, Chasseneuil-Futuroscope, France) за помощь в проведении и интерпретации исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan [et al.] // *Mat. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 147. – P.1079-1091.
2. Погребняк А.Д. 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 [et al.] // *JNEP.* – 2014. – Vol. 6. – №2. – P.02028(1)-02028(5).
4. 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.
5. Pogrebnyak A.D. Numerical analysis of the morphological and phase changes in the TiN/Al₂O₃ coating under high current electron beam modification / A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisyuk, A.A. Bagdasaryan // *Cond. Matt. Phys.* – 2013. – Vol. 16. – №3. – P.33803(1)-33803(8).
6. Погребняк А.Д. Исследование самоподобной структуры поверхности Al₂O₃/TiN гибридного покрытия / А.Д. Погребняк, В.Н. Борисюк, А.А. Багдасарян // 22-я Международная Крымская конференция “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”. – Севастополь, Украина, 10-14 сентября, 2012. – С. 697-698.
7. Pogrebnyak A.D. Multifractal analysis of the TiN/Al₂O₃ coating surface under HCEB modification / A.D. Pogrebnyak, V.N. Borisyuk, A.A. Bagdasaryan // *Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and Properties.* – Alushta, Ukraine, 17-22 September, 2012. – P. 02NFC27(1)- 02NFC27(3).
8. Изменение напряженно-деформированного состояния в многокомпонентных (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N наноструктурных покрытиях при отжиге 600°C/ В.М. Береснев, А.В. Бондар, А.А. Багдасарян [и др.] // 23-я Международная Крымская конференция “СВЧ-

техника и телекоммуникационные технологии”. – Севастополь, Украина, 9-13 сентября, 2013. – С. 798-799.

9. Pogrebnyak A.D. Structure and Morphology of Nitride Coating (TiHfZrVNb)N After Thermal Annealing 600°C / A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, V.N. Borisjuk, J. Partyka // Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and Properties. – Alushta, Ukraine, 16-21 September, 2013. – P. 02FNC25(1)- 02FNC25(2).

10. Багдасарян А.А. Анализ распределения элементов по глубине нитридного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Hf-V-Nb-Zr / А.А. Багдасарян, П. Конарски, М. Міśnik, Ф.Ф. Комаров // 24-я Международная Крымская конференция “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”. – Севастополь, Украина, 7-13 сентября, 2014. – С. 779-780.

11. Багдасарян А.А. 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 Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент». – Тамбов, Украина, 29-31 октября, 2014. – С. 168-170.

12. The growth of Sb_2S_3 crystals with the bend lattice during amorphous films annealing and condensation / Bagmut A.G., Grigorov S.N., Kolosov V.Yu. [et al.] // Func. Mater. – 2005. – V.12, № 3. – P. 461-466.

13. Bagmut A.G. Coherent Crystallization of Amorphous Films According to *In Situ* Transmission Electron Microscopy Data / A. G. Bagmut, A.V. Taran // J. Adv. Microsc. Res. – 2013. – Vol. 8, No.1. – P. 57-60.

14. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов – К: Наукова думка, 1969. – 380 с.

15. Hauert R. From Alloying to Nanocomposites – Improved Performance of Hard Coatings / R. Hauert, J. Patscheider // Adv. Eng. Mater. – 2000. – Vol.2. – P. 247-259.

16. PalDey S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review / S. PalDey, S.C. Deevi // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 58-79.

17. Zhang S. Recent advances of superhard nanocomposite: a review / S. Zhang, D. Sun, Y.Q. Fu, H.J. Du // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 167. – P. 113-119.
18. Microstructure and mechanical properties of hard Ti-Si-C-N films deposited by dc magnetron sputtering of multicomponent Ti/C/Si target / A.A. Onoprienko, V.I. Ivashchenko, I.A. Podchernyaeva [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol. 205. – P. 5068-5072.
19. Abadias G. Structure, phase stability and elastic properties in the $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin-film system: Experimental and computational studies / G. Abadias, V.I. Ivashchenko, L. Belliard, Ph. Djemia // *Acta Mater.* – 2012. – Vol. 60. – P. 5601-5614.
20. Growth of single crystal TiN/VN strained layer superlattice with extremely high mechanical hardness / U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 62. – P.481-484.
21. Sobol O.V. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings / O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // *Physi. Met. Metall.* – 2011. – Vol. 112. – P. 188-195.
22. Влияние параметров осаждения на сверхтвёрдость и стехиометрию наноструктурных плёнок Ti-Hf-Si-N / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.П. Шпак [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2011. – Т. 54, №11. – С. 38-45.
23. Формирование многослойного сверхтвёрдого покрытия Ti-Hf-Si-N/NbN/ Al_2O_3 для высокоэффективной защиты / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.Ш. Каверина [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2013. – Т. 39, №. 4. – С. 9-16.
24. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами / А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2009. – Т. 35. № 19. – С. 103–110.
25. Sandu C.S. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties / C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – P. 2897-2903.

26. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition / C.S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – p. 4083-4089.
27. Yeh J.W. High-entropy alloys — A new era of exploitation / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen // *Mater.Sci. For.* – 2007. – Vol. 560. – P. 1-9.
28. Microstructure and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang [et al.] // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 61. – P. 1-93.
29. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin [et al.] // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – Vol. 6. – P. 299-303.
30. Zhang Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou // *Mater.Sci. For.* – 2007. – Vol. 561-565. – P. 1337-1339.
31. Tsai K.Y. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys / K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh // *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61. – P. 4887-4897.
32. Grain growth and the Hall-Petch relationship in high-entropy FeCrNiCoMn alloy / W.H. Liu, Y. Wu, J.Y. He [et al.] // *Scripta Mater.* – 2013. – Vol. 68. – P. 526-529.
33. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5} high-entropy alloys / C.Y. Hsu, C.C. Juan, W.R. Wang [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – Vol. 528. – P. 3581-3588.
34. Senkov O.N. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19. – P. 698-706.
35. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.J. Tong, S.K. Chen, J.W. Yeh [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2005. – Vol. 36. – P. 881-893.
36. Shun T.T. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys / T.T. Shun, C.H. Hung, C.F. Lee // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 493. – P. 105-109.

37. Morphology, structure and composition of precipitates in $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ high-entropy alloy / M.H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng [et al.] // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 32. – 329-336.
38. Cahn R.W. *Physical Metallurgy*. 4th Ed. / R.W. Cahn, P. Haasen // Amsterdam: North Holland, 1996. – P. 669.
39. Yang J.Y. Solid Solution Formation Criteria in the Multi- component Alloys with High Entropy of Mixing / J.Y. Yang, Y.J. Zhou, Y. Zhang // *Chinese Materials Science Technology & Equipment*. – 2007. – Vol. 5. – P. 61-63.
40. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin [et al.] // *Adv. Eng. Mat.* – 2008. – Vol. 6. – P. 534-538.
41. Yang X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys / X. Yang, Y. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 132. – p. 233-238.
42. Zhang Y. Mechanical properties and structures of high entropy alloys and bulk metallic glasses composites / Y. Zhang // *Mat. Sci. For.* – 2010. – Vol. 654-656. – P. 1058-1061.
43. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty [et al.] // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 182-190.
44. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle [et al.] // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – P. 1758-1765.
45. Li C. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys / C. Li, J.C. Li, M. Zhao, Q. Jiang // *J. Alloy Compd.* – 2009. – Vol. 475. – P. 752-757.
46. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ y high-entropy alloys / M.H. Chuang, M.H. Tsai, W.R. Wang [et al.] // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 59. – P. 6308-6317.
47. Qiu X.W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloys prepared by powder metallurgy / X.W. Qiu // *J. Alloy Compd.* – 2013. – Vol. 555. – P. 246-249.

48. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloys / N.H. Tariq, M. Naeem, B.A. Hasan [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2013. – Vol. 556. – p. 79-85.
49. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaisultanov [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2014. – Vol. 591. – P. 11-21.
50. Cantor B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – Vol. 375-377. – P. 213-218.
51. Deformation and annelaing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi / C.W. Tsai, Y.L. Chen, M.H. Tsai [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2009. – Vol. 486. – P. 427-435.
52. Lin C.M. Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy / C.M. Lin, H.L. Tsai // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19. – 288-294.
53. Melt separation phenomena in CoNiCuAlCr high entropy alloy containing silver / A. Munitz, M.J. Kaufman, J.P. Chandler [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2013. – Vol. 560. – P. 633-642.
54. Kao Y.F. Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized, and deformed Al_xCoCrFeNi ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys / Y.F. Kao, T.J. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh // *J. Alloy Compd.* – 2009. – Vol. 488. – P. 57-64.
55. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys / C.M. Liu, H.M. Wang, S.Q. Zhang [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2014. – Vol. 583. – P. 162-169.
56. Praveen S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys / S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada // *Mater. Sci. Eng.* – 2012. – Vol. 534. – P. 83-89.
57. Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy using atom probe tomography / K.G. Pradeep, N. Wanderka, P. Choi [et al.] // *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61. – P. 4696-4706.

58. Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti-Mo during mechanical alloying / Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.W. Tsai [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2009. – Vol. – 477. – P. 696-705.
59. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying / K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang [et al.] // *J. Alloy Compd.* – Vol. 495. – P. 33-38.
60. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system / Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.A. Hsieh [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2009. – Vol. 481. – P. 768-775.
61. Fabrication and properties of nanocrystalline $\text{Co}_{0.5}\text{FeNiCrTi}_{0.5}$ high entropy alloy by MA-SPS technique / Z. Fu, W. Chen, H. Xiao [et al.] // *Mater. Design.* – 2013. – Vol. 44. – P. 535-539.
62. Varalakshmi S. Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying / S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, B.S. Murty // *J. Mater. Sci.* – 2010. – Vol. 45. – P. 5158-5163.
63. Fang S. Microstructure and mechanical properties of twinned AlCrFeNiCoC high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering / S. Fang, W. Chen, Z. Fu // *Mater. Design.* – 2014. – Vol. 54. – P. 973-979.
64. Microstructure of NiCoAlFeCuCr multi-components system synthesized by mechanical alloying / C.D. Gómez-Esparza, R.A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2011. – Vol. 509S. – P. S279-S283.
65. Structural evolution during mechanical milling and subsequent annealing of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti alloys / Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.W. Tsai [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 118. – P. 354-361.
66. Varalakshmi S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty // *J. Alloy Compd.* – 2008. – Vol. 460. – P. 253-257.

67. Qiu X.W. Effect of Ti content on structure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeNiCoCuTi}_x$ high-entropy alloy coatings / X.W. Qiu, Y.P. Zhang, C.G. Liu // *J. Alloy Compd.* – 2014. – Vol. 585. – P. 282-286.
68. Qiu X.W. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ high-entropy alloys prepared by laser cladding / X.W. Qiu, C.G. Liu // *J. Alloy Compd.* – 2013. – Vol. 553. – P. 216-220.
69. Solidification behavior in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates / T.M. Yue, H. Xie, X. Lin [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2014. – Vol. 587. – P. 588-593.
70. Nature of interfaces between the constituent phases in the high entropy alloy CoCrCuFeNiAl / B.A. Welk, R.E.A. Williams, G.B. Viswanathan // *Ultramicroscopy.* – 2013. – Vol. 134. – P. 193-199.
71. Kuncce I. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) / I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki // *J. Hydr. Ener.* – 2013. – Vol. 38. – P. 12180-12189.
72. Wang L.M. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ high-entropy alloys / L.M. Wang, C.C. Chen, J.W. Yeh, S.T. Ke // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 126. – P. 880-885.
73. Yang H.H. Solid/liquid interaction between a multicomponent FeCrNiCoMnAl high entropy alloy and molten aluminum / H.H. Yang, W.T. Tsai, J.C. Kuo, C.C. Yang // *J. Alloy Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 8176-8182.
74. Zhou Y.J. Microstructure and compressive properties of multicomponent $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$ high-entropy alloys / Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – Vol. 454-455. – P. 260-265.
75. Microstructure and properties of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}_x$ ($x=0-2.0$) high-entropy alloys / M.R. Chen, S.J. Lin, J.W. Yeh [et al.] // *Mater. Trans.* – 2006. – Vol. 47. – P. 1395-1401.
76. Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys / L. Liu, J.B. Zhu, C. Zhang [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2012. – Vol. 548. – P. 64-68.

77. Thornton J.A. Deposition technologies for films and coating / edited by Thornton J.A. – Noyes Publications, New Jersey, 1982. – 489 p.
78. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления / М.М. Никитин. – М.: Металлургия, 1992. – 92 с.
79. Майселл Л. Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – М.: Сов. Радио, 1970. Т.1. – 664 с., Т.2. – 768 с.
80. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник– М.: Атомиздат, 1979. – 374 с.
81. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А.А. Андреев, В.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. – 278 с.
82. Береснев В.М. Экологически безопасное вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий / В.М. Береснев, Д.Л. Перлов, А.Д. Федоренко. – Харьков: ХИСП, 2003. – 292 с.
83. Данилин Б. С. Магнетронные распыленные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 287 с.
84. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
85. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография / [Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д. и др.]. – С. Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.
86. Huang P.K. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings / P.K. Huang, J.W. Yeh // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 518. – P. 180-184.
87. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings / H.W. Chang, P.K. Huang, J.W. Yeh [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 3360–3366.

88. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and TiZrNbHfTa)C hard coatings / V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 211. – P. 117–121.
89. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications / V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic [et al.] // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2012. – Vol. 10. – P. 197–205.
90. Huang P.K. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating / P.K. Huang, J.W. Yeh // Surf. Coat. Technol. – 2009. – Vol. 203. – P. 1891–1896.
91. Chen T.K. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T.K. Chen, M.S. Wong, T.T. Shun, J.W. Yeh // Surf. Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1361–1365.
92. Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering / H.W. Chang, P.K. Huang, A. Davison [et al.] // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6402–6408.
93. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / S.C. Liang, Z.C. Chang, D.C. Tsai [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257. – P. 7709–7713.
94. Chang S.Y. (AlCrTaTiZr)N/(AlCrTaTiZr)N 0.7 bilayer structure of high resistance to the interdiffusion of Cu and Si at 900°C / S.Y. Chang, D.S. Chen // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 125. – P. 5-8.
95. Lai C.H. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C.H. Lai, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.Y. Chang // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 3275-3280.
96. Lin C.H. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter/ C.H. Lin, J.G. Duh, J.W. Yeh // Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6304–6308.

97. Cheng K.H. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering / K.H. Cheng, C.H. Lai, S.J. Lin, J.W. Yeh // *Thin solid films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 3185–3190.
98. Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi) N coating deposited via magnetron sputtering / D.C. Tsai, Z.C. Chang, B.H. Kuo [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 282. – P. 789-797.
99. Boxman R.L. Vacuum arc deposition devices / R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky // *Rev. Sci. Inst.* – 2006. – Vol. 77. – P. 1-15 (021101).
100. Буров И.В. Современное состояние и перспективы развития технологии вакуумного дугового нанесения износостойких покрытий / И.В. Буров, А.А. Лисенков // *Вакуумная техника и технология*. – 2002. – Т. 12, № 1. – С. 55-60.
101. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы / И.В. Блинков, А.О. Волхонский, В.Н. Аникин [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – №4. – С. 37-43.
102. Miao W.F. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022 / W.F. Miao, D.E. Laughlin // *Scripta Mater.* – 1999. – Vol. 40. – P. 873-878.
103. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption / D.D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas [et al.] // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22. – P. 1241–1251.
104. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys / J.W. Yeh // *Ann. Chim. Sci. Mater.* – 2006. – Vol. 31. – P. 633-648.
105. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys / W.R. Wang, W.L. Wang, S.C. Wang [et al.] // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 26. – P. 44-51.
106. Zhang H. Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB0.5 high-entropy alloy by martensite strengthening / H. Zhang, Y. He, Y. Pan // *Scripta Mater.* – 2013. – Vol. 69. – P. 342-345.

107. Aluminum alloying effects on lattice type, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloy systems / Z. Tang, M.C. Gao, H. Diao [et al.] // *JOM*. – 2013. – Vol. 65. – P. 1848-1858.
108. Дробышевская А.А. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / А.А. Дробышевская, Г.А. Сердюк, Е.В. Фурсова, В.М. Береснев // *Физическая инженерия поверхности*. – 2008. – Т.6, № 1-2. – С. 81-88.
109. Chen T.K. Nanostructured nitride films of multi-elements high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T.K. Chen, T.T. Shun, J.W. Yeh, M.S. Wong // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 188-189. – P. 193-200.
110. Sundgren J.E. Structure and properties of TiN coatings / J.E. Sundgren // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 128. – P. 21-44.
111. Lai C.H. Influence of substrate temperature on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / C.H. Lai, M.H. Tsai, S.J. Lin, J.W. Yeh // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – Vol. 201. – P. 6993-6998
112. Tsai M.H. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr) N_x coatings / M.H. Tsai, C.H. Lai, J.W. Yeh, J.Y. Gan // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41. – P. 1-7(235402).
113. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering / D.C. Tsai, Y.L. Huang, S.R. Lin [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257. – P. 1361–1367.
114. Yamamoto K. Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode / K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, K. Hanaguri // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174–175. – P. 620-626.
115. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – Vol. 246. – p. 1-11.
116. Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings / D.C. Tsai, Z.C. Chang, L.Y. Kuo [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 544. – P. 580–587.

117. Huang P.K. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings / P.K. Huang, J.W. Yeh // Scripta Mater. – 2010. – Vol. 62. – P. 105-108.
118. Hsieh M.H. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings / M.H. Hsieh, M.H. Tsai, W.J. Shen, J.W. Yeh // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol. 221. – P. 118–123.
119. Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества / Г.В. Самсонов. – К.: Наукова думка. 1971. – 230 с.
120. Шулаев В.М. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения / В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко // ФИП. – 2006. – Т. 4, №3-4. – С. 136-142.
121. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / [Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин В.Н.]. – М.: МИФИ, 2008. – 260 с.
122. Энгель Л. Растровая электронная микроскопия / Л. Энгель. – М.: Metallurgia. – 1986. – 232 с.
123. Углов В.В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: учебное пособие / В.В. Углов, Н.Н. Черета, В.М. Анищик. – Минск: Белорусский госуниверситет, 2007. – 164 с.
124. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / [Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., и др.]; под. ред. И.В. Петрова. [2-й том]. – М.: Мир, 1984. – 348 с.
125. Simnra.com
126. Ганеев А.А. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом / А.А. Ганеев, А.Р. Губаль, К.Н. Усков, С.В. Потапов // Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2012. – №4. – с. 1-17.
127. Погребняк А.Д. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанообъектов / А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий // УФН. – 2012. – т. 182, №3. – С. 287-321.

128. Анищик В.М. Дифракционный анализ / В.М. Анищик, В.В. Понарядов, В.В. Углов. – Минск: Выш. Шк., 2011. – 215 с.
129. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / [Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
130. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
131. Гладких А.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент: Учебное пособие / А.И.Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 304 с.
132. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов / [Волков Н.В., Скрытный В.И., Филиппов В.П., Яльцев В.Н.]. – М.: МИФИ, 2008. – 808 с.
133. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – No. 7. – P. 1564-1583.
134. Геллер Ю.А. Материаловеденье. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахшадт. – Москва: Металлургия, 1989. – 456 с.
135. Федер Е.Н. Фракталы / Е.Н. Федер. – М: Мир, 1991. – 254 с.
136. Олемской А.И. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / А.И. Олемской, А.Я. Флат // УФН. – 1993. – №12. – С. 1-50.
137. Олемской А.И. Синергетика сложных систем: феноменология и статистическая теория / А.И. Олемской. – М.: Едиториал УРСС, 2009. – 225 с.
138. Короленко П.В. Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике. Фрактальные и мультифрактальные методы, вейвлет-преобразования / П.В. Короленко, М.С. Маганова, А.В. Меснякин. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 2004. – 82 с.

139. Multifractal analysis of fracture morphology of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black conductive composite / Y.H. Zhang, B.F. Bai, J.B. Chen [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 7151-7155.
140. Raoufi D. Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method / D. Raoufi, H.R. Fallah, A. Kiasatpour, A.S.H. Rozatian // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 2168-2173.
141. Moktadir Z. Multifractal properties of Pyrex and silicon surfaces blasted with sharp particles / Z. Moktadir, M. Kraft, H. Wensink // *Physica A.* – 2008. – Vol. 287. – P. 2083-2090.
142. Chen Z.W. Multifractal spectra of scanning electron microscope images of SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition / Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek // *Phys. Lett. A.* – 2005. – Vol. 345. – P. 218-223.
143. Gu G.F. Detrended fluctuation analysis for fractals and multifractals in higher dimensions / G.F. Gu, W.X. Zhou // *Phys. Rev. E.* – 2006. . – Vol. 74. – P. 1-7 (061104).
144. Multifractal detrended fluctuation analysis of combustion flames in four-burner impinging entrained-flow gasifier / M.R. Niu, W.X. Zhou, Z.Y. Yan [et al.] // *Chem. Eng. Jour.* – 2008. – Vol. 143. – P. 230-235.
145. Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface / R.P. Yadav, S .Dwivedi, A.K. Mittal [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 261. – P. 547-553.
146. Jeng Y.R. Nanomeasurement and fractal analysis of PZT ferroelectric thin films by atomic force microscopy / Y.R. Jeng, P.C. Tsai, T.H. Fang // *Microelectronic Engineering.* – 2003. – Vol. 65. – P. 406-415.
147. Pfeifer P. Multilayer adsorption on a fractally rough surface / P. Pfeifer, Y. J. Wu, M. W. Cole, J. Krim // *Phys. Rev. Let.* – 1989. – Vol. 62. – P. 1997-2000.
148. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series / J.W. Kantelhardt, S.A. Zschiegner, E. Koscielny-Bunde [et al.] // *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* – 2002. – Vol. 316. – P. 87-114.

149. Mahieu S. Reactive sputter deposition of TiN layers: modeling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate / S. Mahieu, D. Depla // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 1-16 (053002).
150. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo // Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 197. – P. 117-128.
151. Je J.H. Preferred orientation of TiN films studied by a real time synchrotron x-ray scattering / J.H. Je, D.Y. Noh, H.K. Kim, K.S. Liang // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81. – P. 6126-6133.
152. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings / G. Abadias // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 2223-2235.
153. Patsalas P. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films / P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 6234-6246.
154. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: an *ab initio* study / D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall [et al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 9086-9094.
155. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В.А. Барвинок. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
156. Hoang N.H. Properties of TiN films deposited at low temperature in a new plasma-based deposition system / N.H. Hoang, D.R. McKenzie, W.D. McFall, Y. Yin // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80. – P. 6279-6285.
157. Microstructure and oxidation resistance of $Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN$ layers grown by combined steered-arc/unbalanced-magnetron-sputter deposition / L.A. Donohue, I.J. Smith, W.-D. Munz [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1997. – Vol. 94-95. – P. 226-231.
158. Huang P. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings / P. Huang, J.W. Yeh // Scripta Mater. – 2010. – Vol. 62. – P. 105-108.
159. Гусев А.И. Наноматериали, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

160. Veprek S. Recent search of new superhard materials: Go nano! / S. Veprek // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2013. – Vol. 31. – P. 050822-1-050822-33.
161. Погребняк А.Д. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев // *УФН*. – 2009. – №179. – С. 35-64.
162. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия, структура и свойства / В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков [и др.] // *ФИП*. – 2007. – №1-2. – С. 4-27.
163. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, Maritza G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
164. Фирстов Н.А. Уравнения идентификации / Н.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н.А. Мамека // *Доповіді національної академії наук України*. – 2007. – №12. – С. 100-106.
165. Cheng Y.T. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation // Y.T. Cheng, C.M. Cheng // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73. – P. 614-618.
166. Godet M. Hard coatings for tribological applications: A pluridisciplinary approach // M. Godet, Y. Berthier, L. Vincent, L. Flamand // *Surf. Coat. Technol.* – 1991. – Vol. 45. – P. 1-8.
167. Ramalingam S. Film-substrate interface stresses and their role in the tribological performance on surface coatings / S. Ramalingam, L. Zheng // *Tribol. Int.* – 1995. – Vol. 28. – P. 145-161.
168. Holmberg K. Coatings tribology: A concept, critical aspects and future directions / K. Holmberg, A. Matthews // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 253. – P. 173-178.
169. Holmberg K. Coatings tribology – Contact mechanisms and surface design / K. Holmberg, A. Matthews, H. Ronkainen // *Tribol. Int.* – 1998. – Vol. 31. – P. 107-120.

170. Matthews A. Design aspects for advanced tribological coatings / A. Matthews, A. Leyland, K. Holmberg, H. Ronkainen // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – Vol. 100-101. – P. 1-6.
171. Nanostructured Coating // [Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson]. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 340 p.
172. Lai C.H. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // C.H. Lai, K.H. Cheng, S.J. Lin, J.W. Yeh // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 202. – P. 3732-3738.
173. Multifractal analysis of fracture surfaces of foamed polypropylene/polyethylene blends / L. Chuang, X.L. Jiang, T. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 4239-4245.
174. Decoster N. A wavelet-based method for multifractal image analysis. II. Applications to synthetic multifractal rough surface // N. Decoster, S.G. Roux, A. Arneodo // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – Vol. 15. – P. 739-764.
175. Hurst H.E. Long-term storage capacity of reservoirs . H.E. Hurst // *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* – 1951. – Vol. 116. – P. 770-808.
176. Borisyuk V.N. Generalized Hurst exponent of the carbon thin film surface / V.N. Borisyuk, J. Kassi, A.I. Holovchenko // *JNEP.* – 2011. – Vol. 3. – №4. – P. 20-26.
177. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование / [Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А. и др.]; под ред. И.И. Аксенова. – К: Наукова думка, 2012. – 727 с.
178. Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий / [Погребняк А., Лозован А., Кирик Г., и др.]. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 344 с.
179. TiN/Cr/Al₂O₃ and TiN/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment / A.D. Pogrebnyak, Yu. A. Kravchenko, S.B. Kislitsyn [et al.]. – *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 201. – P. 2621-2632.