

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



Якущенко Іван Володимирович

УДК 621.793, 539.216.2

**СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ
ДО І ПІСЛЯ ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті Міністерства освіти і науки України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри наноелектроніки;

доктор наук, професор
Йошихіко Такеда,
Національний інститут матеріалознавства,
(м. Цукуба, Японія), лідер наукової групи
«Фізична група фотонних та іонних пучків».

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пономарьов Олександр Георгійович,
Інститут прикладної фізики НАН України,
завідувач відділу фізики пучків заряджених частинок;

доктор фізико-математичних наук, професор
Зубарев Євгеній Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», старший науковий співробітник
кафедри фізики металів та напівпровідників.

Захист відбудеться «27» квітня 2018 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, ауд. ЕТ-236.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу : <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/65174>.

Автореферат розіслано «21» березня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Технічний прогрес постійно піднімає планку до вимог, що висуваються до конструкційних матеріалів, зокрема, до захисних покриттів. В умовах жорсткої конкуренції різних виробників більш економічно вигідним вважається інструмент, що є не лише дуже ефективним, а й може використовуватися значно довше, ніж інші його аналоги. Досягти збільшення терміну використання інструменту можна багатьма способами, але найбільш вигідним і надійним є його модифікація за допомогою нанесення захисного покриття, яке повинне мати низку унікальних експлуатаційних характеристик.

У свою чергу, характеристики захисних покриттів залежать від властивостей елементів, з яких вони складаються, фазово-структурного стану, дефектного стану покриттів, що робить проблему пошуку нових, функціональних матеріалів комплексним і багатогранним завданням, тому що можливі шляхи вирішення проблеми можуть перебувати зовсім у різних площинах. І, як наслідок, концепція високоентропійних сплавів є одним із напрямків, що дозволяє вирішити поставлене перед ученими завдання: створення захисних покриттів, що мають ряд властивостей, які дозволяють успішно застосовувати покриття в різних агресивних середовищах за рахунок таких їх особливостей, як вплив високої ентропії змішування, викривлення кристалічної ґратки, впливу уповільненої дифузії та ефекту перемішування.

Таким чином, дослідження високоентропійних сплавів і нітридів на їх основі є актуальним завданням, оскільки різноманітне комбінування складових елементів високоентропійних сплавів, зміна параметрів осадження, модифікації їх фазового, структурного і дефектного станів та застосування різних видів подальшого оброблення (такого як іонна імплантація) дозволяє в широких межах варіювати властивості отримуваних покриттів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких наведені в дисертаційній роботі, виконані відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри наноелектроніки Сумського державного університету та пов'язані з виконанням завдань держбюджетних НДР «Розробка основ формування надтвердих наноструктурних багатокомпонентних покриттів із високими фізико-механічними властивостями» (2012–2014 рр., № 0112U001382) і «Фізичні засади плазмової технології для комплексної обробки багатокомпонентних матеріалів і покриттів» (2013–2015 рр., № 0113U000137с), в яких дисертант брав участь як виконавець. Також здобувач брав участь у бюджетній програмі Міністерства освіти і науки України 2201250 «Навчання, стажування, підвищення кваліфікації студентів, аспірантів, науково-педагогічних та педагогічних працівників за кордоном» у рамках якої проходив стажування в Національному інституті матеріалознавства (м. Цукуба, Японія).

Мета роботи та основні завдання дослідження. Основною метою дисертаційної роботи є встановлення впливу процесів імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стан, механічні та трибологічні властивості п'яти- й шестиеlementних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$ та впливу на них фізико-технологічних умов осадження – тиску робочого газу і потенціалу зсуву підкладки.

Для досягнення поставленої мети вирішували такі завдання:

- отримання методом вакуумно-дугового осадження багатокомпонентних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$;
- встановлення впливу зміни умов осадження на елементний та фазово-структурний стан покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$;
- виявлення напружено-деформованого стану покриттів модифікованим методом кристалічних груп, кількісний розрахунок макродеформації та величини напруження в покриттях;
- дослідження впливу іонної імплантації Au^- дозою $8 \cdot 10^{20}$ і $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$, а також фізичних процесів що відбуваються при іонній імплантації на зміну їх фазового, структурного, напруженого й дефектного станів у поверхневому та приповерхневому шарі;
- визначення взаємозв'язку між змінами фазово-структурного, дефектного станів і механічними, трибологічними властивостями покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ та $(TiZrHfVNbTa)N_x$, а саме механічної твердості й зносостійкості покриттів.

Об'єкт дослідження – процеси фазово-структурних перетворень у багатокомпонентних нітридних покриттях під впливом імплантації та їх взаємозв'язок із фізико-механічними властивостями.

Предмет дослідження – елементний і фазовий склад, структурно-напружений та дефектний стан, механічні й трибологічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів $(TiZrAlYNb)N_x$ і $(TiZrHfVNbTa)N_x$, отриманих за різних умов осадження, до та після іонної імплантації іонами Au^- .

Для виконання поставлених завдань використовували такі методи дослідження: вакуумно-дугове осадження покриттів, растрову електронну мікроскопію (РЕМ), просвічувальну електронну мікроскопію високої роздільної здатності (ПЕМ), атомно-силову мікроскопію (АСМ), метод тривимірної скануювальної лазерної мікроскопії, рентгенівський мікроаналіз із сепарацією за енергіями, метод резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР), вторинну іонну мас-спектрометрію (ВІМС), метод іонно-індукованого характеристичного випромінювання, рентгеноструктурний аналіз, метод наноіндентування, модифікований розрахунковий метод « $a\text{-sin}^2\psi$ », метод моделювання процесу іонної імплантації в програмному середовищі «SRIM».

Наукова новизна одержаних результатів

1. Було показано, що в багатокомпонентних покриттях $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ збільшення тиску робочого газу під час осадження приводить до зростання напружень стиснення від $-0,25$ ГПа до $-3,14$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, та від $-2,97$ ГПа до $-3,86$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

2. Уперше в результаті встановлення впливу процесів іонної імплантації негативних іонів Au^- на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стани багатокомпонентних $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ покриттів, отриманих за різних умов осадження, було показано, що така імплантація приводить до формування дрібнозернистого шару в зоні імплантації зі збільшенням об'ємної частки ОЦК-фази з розміром нанозерен $0,8\text{--}1$ нм та формування дефектної структури по всьому об'єму в разі покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, що складається з вакансій, дислокацій і меж зерен.

3. Уперше визначені закономірності впливу зміни фазово-структурного стану покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ під впливом іонної імплантації негативними іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² на їх механічну твердість. Було показано, що за рахунок зміни мікроструктури та дефектного стану максимальна твердість покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ після проведення іонної імплантації збільшується з $32,83$ до $39,05$ ГПа при зменшенні значення модуля Юнга з $313,67$ до $296,85$ ГПа.

4. Уперше було показано, що процеси іонної імплантації іонами Au^- з дозою $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² шестиелементних нітридів покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ приводять до підвищення індексу в'язкопластичності H/E_r до значення $0,123$, а коефіцієнт зношування зменшується з $5,12 \cdot 10^{-5}$ у вихідному стані до $2,12 \cdot 10^{-5}$ мм³·Н⁻¹·мм⁻¹.

Практичне значення одержаних результатів. Результати прикладних досліджень можуть бути використані для прогнозування властивостей нітридних багатокомпонентних покриттів на основі перехідних металів при модифікації їх властивостей за допомогою іонної імплантації іонами золота. Прикладне застосування результатів полягає в їх використанні під час розроблення фізичних і технологічних основ одержання та методів оброблення багатоелементних покриттів із необхідним фазово-структурним станом, твердістю й корозійною стійкістю. Покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ є перспективними у використанні в таких галузях, як важка промисловість (як захисних покриттів оброблювальних інструментів), хімічна та ядерна промисловості (за рахунок підвищеної радіаційної стійкості).

Фундаментальним значенням наукових результатів дисертаційної роботи є розширення уявлення про закономірності формування фазового складу, напружено-деформованого стану, дефектної структури, механічних і трибологічних властивостей покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ при використанні різних режимів одержання та модифікації за допомогою методу іонної імплантації.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у пошуку й аналізуванні літератури, присвяченій темі дисертаційного дослідження, а саме нітридним покриттям на основі високоентропійних сплавів, іонній імплантації. Разом із науковим керівником проф. О.Д. Погребняком були визначені та сформульовані мета й завдання дисертаційного дослідження, обрані методи дослідження покриттів. Участь автора полягає в інтерпретації основних результатів (розшифрування дифрактограм та електронограм покриттів, спектрів РЗР, часопролітної ВІМС, аналіз результатів ПЕМ-досліджень). У рамках стажування в Національному інституті матеріалознавства (м. Цукуба, Японія) дисертант під керівництвом проф. Й. Такеди одержав результати сканувальної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, рентгенівської дифракції, а також була проведена іонна імплантація зразків. Особисто автор підготував статті [3, 10] і тези [11–17], статті [1, 2, 4–9] підготовлені в співавторстві. Основні результати дисертаційної роботи були одержані дисертантом самостійно та в співпраці зі співавторами. Основна частина результатів була представлена на конференціях. Обговорення результатів досліджень та формулювання висновків на їх основі проведені спільно з науковими керівниками та співавторами опублікованих праць.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на 23-й Міжнародній конференції «СВЧ-техніка й телекомунікаційні технології» (Севастополь, 2013 р.), 1-й, 2-й і 3-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Application & Properties» (м. Алушта, 2011 – 2013 рр.), міжнародних конференціях «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET)» (м. Закопане, Польща, 2013, 2015 рр.) та «European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS)» (м. Ліль, Франція, 2015 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 15 наукових працях, серед яких 3 статті [1, 2, 8] у фахових виданнях України, 6 статей [3–7, 9] в іноземних високореєтингових профільних наукових журналах, 1 стаття в матеріалах конференції [10], зокрема 11 праць у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, і 5 тез доповідей на наукових конференціях [11–15].

Структура й зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел. У цілому дисертаційна робота містить 138 друкованих сторінок, з яких 90 – основного тексту, 42 рисунки і 12 таблиць. Додаток А вміщує список літератури та відомості про апробації. Список використаної літератури налічує 131 джерело, що безпосередньо було використане під час аналізу теоретичних основ та інтерпретації експериментальних результатів роботи.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ дисертаційної роботи містить загальну характеристику роботи, обґрунтування актуальності вибраної теми дисертації, мету й завдання роботи, предмет, об'єкт і методи дослідження, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів. Також був визначений особистий внесок здобувача і наведена інформація про апробацію результатів роботи та публікації в наукових виданнях за темою дисертації.

У **першому розділі** «Властивості високоентропійних сплавів і методи їх модифікації» проведено літературний огляд сучасних наукових праць, присвячених вивченню структурних та функціональних властивостей високоентропійних сплавів, модифікації властивостей покриттів у цілому за допомогою іонної імплантації та її впливу на дефектний стан покриттів і їх механічні властивості. У *першому підрозділі* стисло висвітлені основні особливості високоентропійних сплавів із точки зору термодинаміки. *Другий підрозділ* присвячений огляду основних методів отримання нітридів високоентропійних сплавів. Більш детально розглянуті метод вакуумно-дугового осадження, вплив умов осадження (тиску робочих газів, потенціалу зсуву підкладки, її температури) на процеси формування покриттів, а також на фазовий склад, морфологію, дефектну структуру тощо.

У *третьому підрозділі* розглянуто вплив іонної імплантації на дефектну структуру покриттів, а також їх механічні властивості. Розглянуті процеси розпилення поверхні покриття, кінетична взаємодія бомбардувальних іонів із атомами мішені, вплив цих процесів на утворення радіаційних дефектів. Наведені приклади досліджень механічних властивостей покриттів після проведення іонної імплантації.

У **другому розділі** «Обладнання для нанесення покриттів, матеріали і методи дослідження властивостей покриттів» детально розглянуті методи отримання та дослідження $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$ покриттів.

У *підрозділі 2.1.1* наведене обґрунтування вибору матеріалу для виготовлення Ti-Zr-Al-Y-Nb і Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta катодів методом вакуумно-дугового плавлення в атмосфері аргону.

Метод отримання покриттів нітридів високоентропійних сплавів описаний у *підрозділі 2.1.2*. Отримувалися покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$ методом вакуумно-дугового осадження в установці «Булат-3Т». Як підкладки використовували диски і пластини з нержавіючої сталі 12X18H9T діаметром 45 мм і товщиною 4 мм. Для проведення трибологічних досліджень використовували диски зі сталі 45. Основними параметрами осадження були такі: струм дуги ≤ 85 А, потенціал зсуву підкладки (від -70 до -150) В, тиск робочого газу $0,093 - 0,53$ Па. Було

отримано 8 серій покриттів (3 серії покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ та 5 серій покриттів $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$).

У *другому підрозділі* детально описані основні методики експериментальних досліджень. Дослідження елементного складу покриттів проводили за допомогою рентгенівського мікроаналізу (прилад «JSM 6010 LA»). Також використовували метод резерфордівського зворотного розсіювання для дослідження розподілу елементів по глибині покриттів разом із методом часопротіної вторинно-іонної мас-спектрометрії (установка «PHI TRIFT V nanoTOF»).

Морфологію поверхні покриттів досліджували методами растрової електронної мікроскопії (прилад «JSM-6010 LA»), атомно-силової мікроскопії (прилад «SPI 3800N») і лазерної сканувальної мікроскопії (прилад «VK-200»). Фазово-структурний стан покриттів вивчався методом рентгенівської дифрактометрії (дифрактометри «ДРОН-3М» і «RINT-2500 V»). Мікроструктуру покриттів досліджували за допомогою високороздільної просвічувальної електронної мікроскопії (прилад «JEOL JEM-2100F»). Вимірювання твердості й наведеного модуля пружності були проведені за допомогою методу наноінденування на приладі «Hysitron TriboIndenter 950» за схемою «навантаження (3 с) – витримка (0,5 с) – розвантаження (3 с)» при зростаючому навантаженню від 0,05 до 10 мкН. Вивчення трибологічних властивостей проводили за допомогою автоматизованої машини тертя «Tribometer CSM Instruments», а для вивчення канавок зношування матеріалу використовували методи оптичної і растрової мікроскопії (прилад «Nanoscan 450»).

У *третьому підрозділі* наведений опис установки для іонної імплантації. За імплантер використовували джерело негативних іонів плазморозпилювального типу із багатосекторними магнітними полями. Матеріалом мішені були катоди золота. Параметри пучка іонів: енергія іонів – 60 кеВ, струм пучка іонів не перевищував 4 мА і доза імплантації становила $8 \cdot 10^{20}$ іон/м² та $1 \cdot 10^{21}$ іон/м².

У *третьому розділі* «Вплив умов осадження на елементний і фазовий склад, структурний стан багатоконпонентних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$ » наведені результати дослідження впливу параметрів осадження (тиску робочого газу) на елементний склад, морфологію поверхні (детальна увага приділена крапельним фракціям), фазовий і напружено-деформований стан покриттів.

У *першому підрозділі* подані результати дослідження елементного складу та морфології поверхні покриттів. Фізико-технологічні параметри одержання покриттів та елементний склад покриттів наведено в табл. 1. Установлено, що підвищення тиску робочого газу в робочій камері при

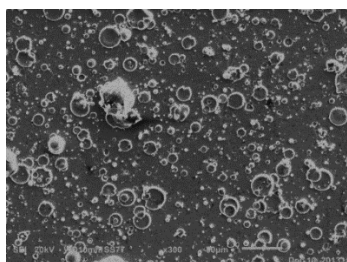
Таблиця 1

Параметри осадження та елементний склад покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$

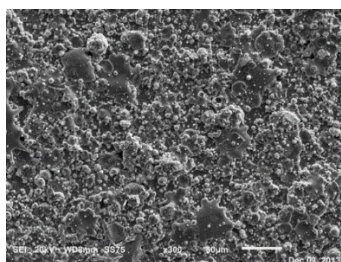
№ серії	Покриття	U_{sc} , В	P , Па	Концентрація, ат. %						
				N	Ti	Zr	Al	Y	Nb	
1	$(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$	-150	0,16	46,0	15,5	11,5	10,3	10,7	6,0	
2			0,053	35,3	18,9	12,9	15,2	10,9	6,8	
3			0,53	57,8	12,5	8,7	6,8	8,8	5,4	
				N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
4	$(\text{TiZrHfVNBa})\text{N}_x$	-150	0,4	54,4	6,9	8,5	11,2	5,0	9,9	4,1
5			0,04	45,7	9,1	9,8	12,9	5,6	12,2	4,7
6			0,093	53,0	9,7	8,4	9,4	6,6	8,1	4,8
7		-70	0,093	36,0	16,6	16,9	8,8	6,9	9,9	4,9
8			0,53	55,0	10,8	7,7	8,1	5,8	8,4	4,2

осадженні покриттів приводить до збільшення концентрації азоту і зменшення концентрації більш легких елементів у покриттях, що обумовлено процесами перерозпилення. При підвищенні тиску робочих газів від 0,053 до 0,53 Па (у разі покриття $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$) концентрація азоту збільшується від 35,3 до 57,8 %. Для шестиелементного покриття при зміні тиску від 0,04 до 0,4 Па концентрація азоту зростає з 45,7 до 54,4 %. Порівнюючи зображення поверхні покриттів (рис. 1 для покриттів серії 2 і 3) та умови осадження, можна зазначити, що більш високі тиски робочого газу зумовлюють формування більшої кількості крапельної фази.

Другий підрозділ присвячений результатам дослідження структурно-фазового стану покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiHfZrNbVTa})\text{N}_x$. На рис. 2 показані ділянки дифрактограм від п'яти- (рис. 2 а) і шестиелементних



а



б

Рисунок 1 – Морфологія поверхні нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$, отриманих при $U_{sc} = -150$ В і при різних P_N , Па: а – 0,053 (серія 2); б – 0,53 (серія 3)

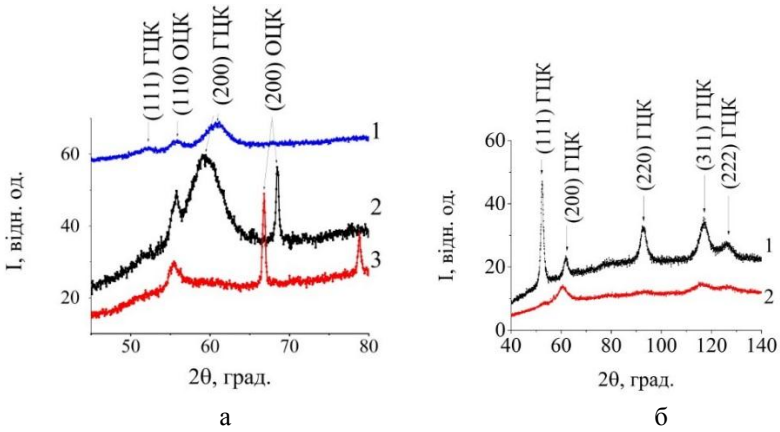


Рисунок 2 – Ділянки дифрактограм від покриттів $(\text{TiZrNbYAl})\text{N}_x$ (а), отриманих при P_N , Па: 1 – 0,53; 2 – 0,16; 3 – 0,053; покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (б), отриманих за тиску P_N , Па: 1 – 0,04; 2 – 0,4

(рис. 2 б) нітридних покриттів. У покриттях формуються кристалічні ґратки ОЦК і ГЦК. Поява ОЦК-фази пов'язана з тим, що у вихідному стані п'яти- та шестиеlementні сплави формують ОЦК-фазу. Фази знаходяться в різних пропорціях залежно від умов отримання покриттів. Для п'ятиelementних покриттів підвищення тиску азоту приводить до збільшення об'ємної частки ГЦК- фази, і зміни орієнтації росту ГЦК-кристалітів від (111) до (200). Також змінюються розміри кристалітів – від 5 до 7 нм для ГЦК-фази і від 7,7 до 11,5 нм для ОЦК-фази. Подібна ситуація спостерігається і для шестиеlementних покриттів. За тиску 0,04 Па формується фаза з ГЦК-ґраткою з переважною орієнтацією росту кристалітів (100). Середній розмір кристалітів ГЦК-фази становить 8 нм. У разі підвищення тиску робочого газу до 0,4 Па розмір кристалітів збільшується до 17–20 нм із утворенням текстури з віссю [111].

Третій підрозділ присвячений детальному розгляду структурно-напруженого стану нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$. Для визначення напруженого стану покриттів використовували нестандартний (порівняно з найбільш поширеними методами для кубічних ґраток) метод « $a-\sin^2\psi$ ». Для його реалізації при зйомках усього спектра ($\theta = 3^\circ, 10^\circ$ і 30°) графіки будують при фіксованих початкових кутах θ . Розрахунки були проведені для дифракційних піків, що відповідають площині (220) в кутовому діапазоні $2\theta = 110 - 120^\circ$. Величина макродеформації була розрахована за такою формулою:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (1)$$

де a_0 , a – параметр кристалічної ґратки в ненапруженому стані та при заданому куті знімання відповідно.

Усереднена величина макронапружень була одержана із наступної формули:

$$\sigma = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{a_1 - a_2}{\sin^2_1\psi - \sin^2_2\psi}, \quad (2)$$

де a_1 , a_2 – величини параметра кристалічної ґратки на різних кутах ψ , а $\sin^2_1\psi$, $\sin^2_2\psi$ – відповідно квадрат синусів для цих кутів ψ .

Аналізуючи одержані результати (рис. 3), можна зробити висновок, що зменшення періоду ґратки зі збільшенням величини $\sin^2\psi$ свідчить про розвиток макродеформації стискання в покритті. У таблиці 2 наведені результати розрахунків числових значень макродеформації, а також середнього модуля пружності та коефіцієнта Пуассона. Таким чином, можна зазначити, що в разі п'ятиелементних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ підвищення тиску робочого газу приводить до збільшення напруження стиснення – від $-0,25$ до $-3,14$ ГПа.

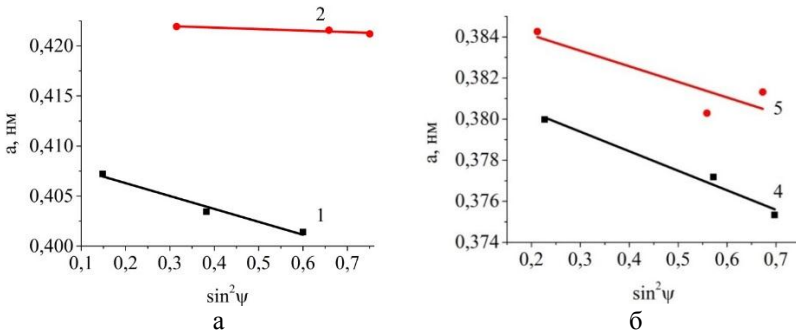


Рисунок 3 – Залежності « a - $\sin^2\psi$ », отримані методом кристалічних груп для осі текстури $[110]$ покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ (а) і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (б)

Таблиця 2

Величини макродеформації та напружень у покриттях різних серій

Номер серії	ε , %			σ , ГПа
1	-1,88	-1,38	-0,46	-3,14
2	-0,23	-0,15	-0,07	-0,25
4	-1,80	-1,31	-0,58	-3,86
5	-1,11	-1,38	-0,35	-2,97

Для шестиеlementних нітридних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ ситуація протилежна – збільшення тиску робочих газів приводить до зменшення σ від $-3,86$ до $-2,97$ ГПа. Такі результати пояснюються різною концентрацією азоту в покритті.

У четвертому розділі «Вплив іонної імплантації негативних іонів Au^- на мікроструктуру та властивості нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ » розглянуті результати дослідження впливу іонної імплантації на фазовий склад, дефектну структуру, мікроструктуру покриттів, а також розглянуті процеси, які відіграють ключову роль при іонній імплантації.

Перший підрозділ присвячений дослідженню зміни структурно-фазового стану нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ після їх імплантації негативними іонами Au^- . Згідно з теоретичними розрахунками довжина вільного пробігу іонів Au^- змінюється від 20,7 до 32,6 нм залежно від густини матеріалу покриття. Тому рентгеноструктурний аналіз для зразків усіх серій проводили при малих кутах (2 і 3°) для зменшення глибини інформативного шару до 70 нм. На рисунку 4 наведені ділянки дифракційних спектрів для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, а в табл. 3 наведена концентрація елементів у шліфі покриття серії 5. У покриттях спостерігається підсилення піків від ОЦК-складової, а також зменшується інтенсивність фонових піків. Для покриттів на основі $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$,

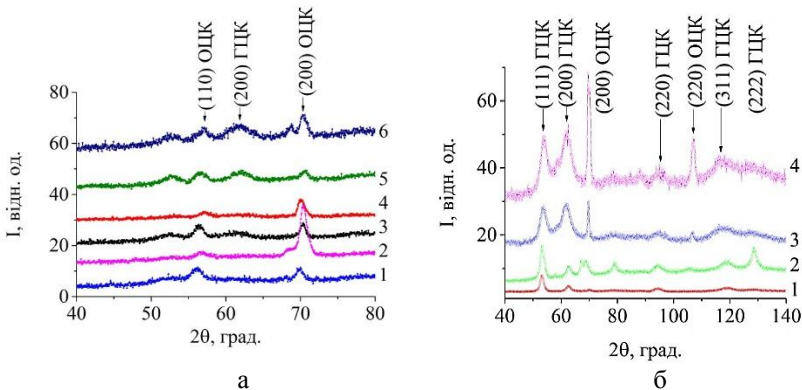


Рисунок 4 – Ділянки дифракційних спектрів від покриттів системи $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ (а) і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (б), отриманих при куті $\theta = 2^\circ$ (після імплантації (2, 4, 6)) і 3° (до імплантації (1, 3, 5)) випромінювання $\text{Cr-K}\alpha$. На позиції а значення P_N , Па: 1, 2 – 0,053, 3, 4 – 0,16, 5, 6 – 0,53. На позиції б значення P_N , Па: 1, 2 – 0,4, 3, 4 – 0,04

Елементний склад покриття серії 5 після проведення іонної імплантації

Елемент	N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Au
Концентрація, ат %	21,8	14,7	15,2	15,4	9,8	13,8	7,3	2,1

отриманих при 0,16 Па, спостерігається зміщення піків у бік менших кутів для площини (200) та в бік більших кутів для площини (100). Таким чином, показано, що збільшення/зменшення напруження в покриттях залежить від площини орієнтації кристалітів.

У *другому підрозділі* висвітлені результати дослідження впливу іонної імплантації на мікроструктуру та дефектний стан покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$. Детальне дослідження фазового складу та мікроструктури покриттів у зоні імплантації і на глибині було проведене засобами високороздільної просвічувальної мікроскопії на шліфі зразка покриття серії 5. На рисунку 5 подані мікрознімки поверхневого шару покриттів у загальному вигляді (рис. 5 а) і зображення наночастинки золота в зоні імплантації з позначеними кристалграфічними площинами (рис. 5 б). Глибина імплантації, визначена експериментально, становить 34 нм та відрізняється від теоретично розрахованої (20,7 нм). Поверхневий шар (34 нм) сильно розупорядкований і має структуру, близьку до аморфно-нанокристалічної. Нижче від цього шару міститься нанокристалічна структура з розміром зерен близько 7 нм. На рисунку 6 приведені зображення, отримані методом ПЕМ ділянок покриття: в зоні імплантації (рис. 6 а), на межі поділу імплантованої/неімплантованої зони (рис. 6 б), і на глибині ≈ 180 нм. У приповерхневій зоні (рис. 6 а) проявляються відбиття від площин із ГЦК-граткою та з міжплощинними відстанями 0,250 нм (що відповідає площині (111)) і 0,221 нм (площина (200)). На глибині 20–30 нм від поверхні покриття (рис. 6 б) спостерігається ще одне додаткове відбиття

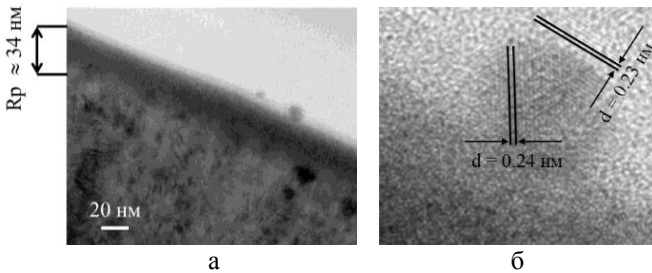


Рисунок 5 – Зображення, які отримані методом ПЕМ, поперечного перерізу поверхневого шару покриття $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ (а) та наночастинки Au^- (б)

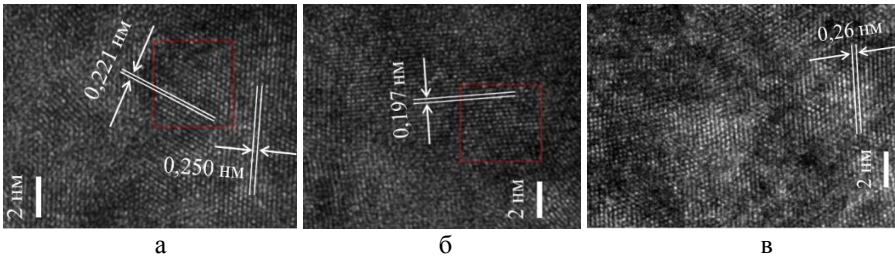


Рисунок 6 – Зображення, отримані методом ПЕМ, ділянок поперечного перерізу покриття $(\text{TiHfZrNbVTa})N_x$ (серія 5) в зоні імплантації (а), на межі зони імплантації та неімплантованого шару (б) і на глибині 180 нм (в)

на мікродифракції з міжплощинною відстанню 0,197 нм. В області більш глибоких шарів (рис. 6 в) спостерігається збільшення міжплощинної відстані до величини 0,255–0,259 нм (для площини (111)) і 0,226 нм (площина (200)). При цьому за більш детального аналізу спостерігаються відбиття з міжплощинними відстанями 0,275–0,278 нм. Можна зробити припущення, що в локальних областях матеріалу покриття через недостатньо рівномірний склад за малої концентрації азоту може відбуватися перебудова ґратки з ГЦК у ГЦП за зсувним механізмом. На рисунку 7 представлені зображення з позначеними зонами дислокації у вигляді зміщення сусідніх кристалографічних площин на деяку відстань через балістичну взаємодію та релаксаційні процеси.

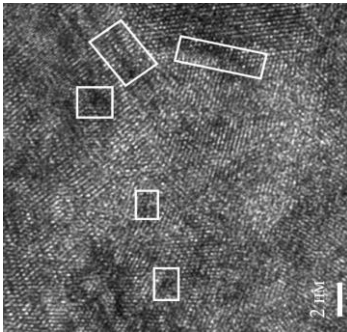


Рисунок 7 – Зображення, які отримані методом ПЕМ, поперечного перерізу покриття $(\text{TiHfZrNbVTa})N_x$ на глибині ≈ 30 нм. Зони дислокації виділені білими прямокутниками

Під час процесу іонної імплантації, профілі імплантованих іонів істотно змінюються під впливом процесів розпилення, дифузії та сегрегації, іонного перемішування та формування фаз. Тому максимум концентрації імплантованих іонів можна описати формулою:

$$N_{max} = \frac{N}{s} \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{DS}{2\sqrt{Z \cdot N \cdot \Delta R_p}} \right), \quad (3)$$

де N_{max} – максимальна концентрація іонів; N – кількість атомів в одиниці об'єму речовини мішені; D – коефіцієнт дифузії, S – коефіцієнт розпилення матеріалу мішені; ΔR_p – девіація пробігу іонів у мішені.

Концентраційний профіль описують такою формулою:

$$N(x)_p = \frac{N}{2 \cdot S} \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2} \cdot \Delta R_p} \right), \quad (4)$$

де $N(x)_p$ – концентрація іонів на глибині p .

У **п'ятому розділі** «Механічні та трибологічні властивості нітридних покриттів (TiZrHfVNbTa) N_x » наведені результати досліджень твердості, модуля пружності, зносостійкості покриттів, а також розглянутий вплив на них умов осадження та іонної імплантації негативними іонами Au⁻.

Перший підрозділ присвячений результатам дослідження механічної твердості та модуля пружності шестикомпонентних нітридів (TiZrHfVNbTa) N_x . У таблиці 6 наведені результати досліджень твердості (H), відносного модуля Юнга (E_r), (максимальні усереднені величини), відношень твердості до відносного модуля Юнга (H/E_r) – індексу в'язкопластичності. Варто зазначити, що вимірювання нанотвердості для зразків серій 4, 5 проводили вже після іонної імплантації, а для зразків серій 6 і 7 – у вихідному стані.

Таблиця 6

Результати наноіндентування для зразків (TiZrHfVNbTa) N_x , отриманих за різних умов осадження

Зразок, серія	H , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r	H_{max} , ГПа	E_{rmax} , ГПа
4	27,80	265,23	0,105	36,66	285,86
5	34,22	278,14	0,123	39,05	296,85
6	25,20	215,92	0,117	32,83	226,34
7	28,68	267,07	0,107	45,32	313,67

Порівнюючи одержані значення можна зазначити, що в середньому імплантовані зразки демонструють більші значення твердості, ніж зразки у вихідному стані. На рисунку 8 наведені залежності відносної зміни твердості $\Delta H_L/H_L$ від контактної глибини індентора. Найбільший приріст твердості спостерігається в імплантованому шарі (до 25 нм). Збільшення нанотвердості для не імплантованих зразків спостерігається теж на глибині до 20 нм, але величина збільшення їх твердості є меншою, ніж у імплантованих зразків. Найбільшу твердість демонструє зразок серії 4.

У *другому підрозділі* розглянуті результати досліджень трибологічних властивостей шестиеlementних нітридів (TiZrHfVNbTa) N_x , а саме коефіцієнта тертя та фактора зношення.

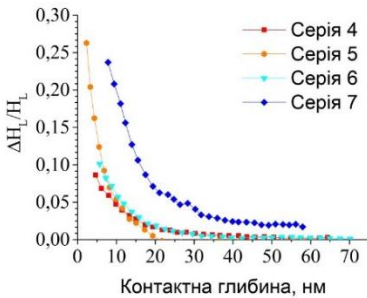
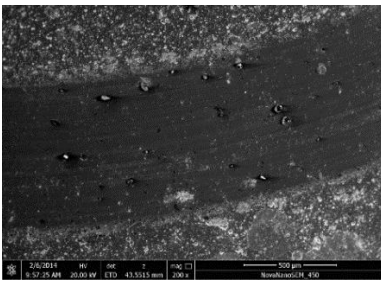
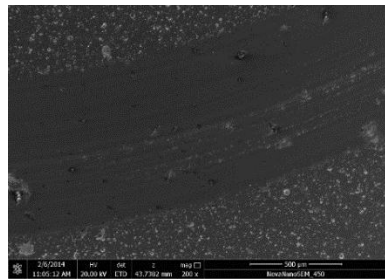


Рисунок 8 – Залежність відносної зміни твердості $\Delta H_L/H_L$ від контактної глибини для зразків серій 4–7

На рисунку 9 подане зображення РЕМ доріжки тертя для зразків серій 4 і 6, із яких випливає, що покриття під час усього процесу стирання не втрачають цілісності і не стираються аж до підкладки покриття. Аналіз елементного складу доріжок тертя свідчить про те, що в процесі тертя покриття та контртіла відбувається окиснювально-механічне зношування, про що свідчить поява кисню в елементному складі доріжок тертя (до 15,73 % для зразка серії 3). У таблиці 7 наведені значення коефіцієнта тертя μ , а також фактор зношення різних серій покриттів.



а



б

Рисунок 9 – Зображення РЕМ-доріжок зношення покриттів, отриманих за різних умов осадження: а – покриття серії 4 при $P = 0,4$ Па; б – покриття серії 6 при $P = 0,093$ Па

Таблиця 7

Трибологічні характеристики систем «сталь 45 (підкладка) – Al_2O_3 » і « $(TiZrHfVNbTa)N_x$ (покриття) – Al_2O_3 »

Зразок/ покриття	Коефіцієнт тертя, μ		Фактор зносу, $mm^3 \cdot H^{-1} \cdot mm^{-1}$	
	початковий	за випробувань	контртіло ($\cdot 10^{-6}$)	зразок ($\cdot 10^{-5}$)
Сталь Р6М5	0,211	0,474	4,69	5,12
Серія 5	0,611	0,901	8,74	2,74
Серія 6	0,507	0,864	9,92	2,12
Серія 7	0,687	0,980	7,11	3,27
Серія 8	0,701	1,010	6,98	3,83

Із результатів впливає, що коефіцієнт тертя для всіх зразків $\approx 0,9 \pm 0,1$. Іонна імплантація іонами Au^- приводить до покращання зносостійкості покриттів, оскільки коефіцієнт зношування зменшується від $5,12 \cdot 10^{-5}$ у початковому стані до $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$. Найбільша зносостійкість (фактор зношування) спостерігається для покриттів, отриманих при $P = 0,093 \text{ Па}$ і $U_{\text{тн}} = -150 \text{ В}$.

ВИСНОВКИ

1. У результаті дослідження елементного й фазового складу, напружено-деформованого стану покриттів п'яти- та шестикомпонентних нітридів $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$, отриманих за різних умов осадження (тиску робочого газу), було виявлено наступне:

- підвищення тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па під час осадження покриттів $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ та від 0,04 до 0,4 Па – для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$ приводить до підвищення концентрації азоту в покритті (від 35,3 до 57,8 % та від 45,7 до 54,4 % відповідно) і зменшення концентрації легких атомів;

- у покриттях $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$ відбувається формування двох основних кристалічних фаз – ОЦК (фази високоентропійного сплаву у вихідному стані) і ГЦК (фази нітриду високоентропійного сплаву); об'ємна частка ГЦК фази зростає в покриттях за зростання тиску робочого газу від 0,053 до 0,53 Па та від 0,04 до 0,4 Па відповідно;

- у разі п'ятикомпонентних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ зміна умов осадження обумовлює зміну фазового стану від аморфного до нанокластерного та нанокристалічного, із середнім розміром кристалітів 5–10 нм і переважного напрямку росту кристалітів по осі (200);

- для шестиеlementних покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$ не спостерігається формування аморфної фази за низького тиску робочого газу, проте відбувається формування нанокристалічної фази із середнім розміром кристалітів 17–20 нм та переважним напрямком росту кристалітів по осі (111);

- покриття у вихідному стані перебувають під напруженнями стиснення розміром від $-0,25$ до $-3,14$ ГПа для покриттів $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ та від $-2,97$ ГПа до $-3,86$ ГПа для $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$, що пояснюється впровадженням атомів азоту в кристалічні ґратки, спричинюючи їх деформацію.

2. Іонна імплантація покриттів $(\text{TiZrAlYNb})N_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})N_x$ негативними іонами Au^- дозою $8 \cdot 10^{20}$ та $1 \cdot 10^{21}$ іон/м² призводить до:

- розупорядкування поверхневого шару покриття, збільшення об'ємної частки ОЦК-фази і зменшення розміру нанозерен до 0,8–1 нм за рахунок балістичної взаємодії матеріалу покриттів з імплантованими іонами;

– збільшення кількості точкових дефектів у покритті, що зумовлено ефектом каналування, зміщенням кристалічних площин під час балістичної взаємодії матеріалу покриття та іонів золота, а також відновленням зруйнованих зерен за епітаксійним механізмом під час релаксаційних процесів;

– збільшення внутрішніх напружень покриттів для площини (200) та зменшення – для площини (110).

3. У результаті дослідження нанотвердості та трибологічних властивостей (коефіцієнта тертя й фактора зношування) покриттів шестиелементних нітридів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ до і після проведення іонної імплантації було показано, що:

– твердість покриттів після іонної імплантації зростає до максимального значення 39,05 ГПа (за значення відносного модуля Юнга 296,85 ГПа), а індекс в'язкопластичності збільшується до 0,123, що пояснюється зміною дефектного стану покриттів і формуванням точкових дефектів;

– найбільші значення відносної зміни твердості $\Delta H_L/H_L$ для покриттів після проведення іонної імплантації спостерігаються безпосередньо в області проективного пробігу іонів (20–30 нм);

– спостерігається збільшення коефіцієнта тертя для покриттів $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ від 0,474 до максимального значення 1,01 та відбувається покращання зносостійкості покриттів (фактор зношення зменшується від $5,12 \cdot 10^{-5}$ до $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$); зношування покриттів відбувається за окисно-механічним механізмом, про що свідчить наявність кисню в поверхні доріжок тертя та продуктах зношення;

– після проведення імплантації відбувається збільшення індексу в'язкопластичності $H/E_r \geq 0,1$, що свідчить про покращання зносостійкості даного покриття.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The effect of the deposition parameters of nitrides of high-entropy alloys $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ on their structure, composition, mechanical and tribological properties / [A. D. Pogrebnyak, **I. V. Yakushchenko**, G. Abadias, P. Chartier, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, Y. Takeda, O. V. Sobol', K. Oyoshi, A. A. Andreyev, B. A. Mukushev] // Journal of Superhard Materials. – 2013. – Vol. 35. – P. 356–368.

2. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела / [М. В. Каверин, R. Krause-Rehberg, В. М. Береснев, Б. А. Постольный, Д. А. Колесников, **И. В. Якущенко**, М. А. Билокур, Б. Р. Жоллыбеков] // Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11. – С. 160–184.

3. Influence of Deposition Parameters and Thermal Annealing on the Structure and Properties of Nitride Coatings (TiHfZrVNb)N / [A. D. Pogrebnjak, G. Abadias, P. Chartier, O. V. Bondar, **I. V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D. A. Kolesnikov, V. M. Beresnev, J. Partyka] // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125. – P. 1296–1299.
4. Structure and properties of high entropy alloys and nitride coatings on these base / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, **I. V. Yakushchenko**, V. M. Beresnev // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 83. – P. 1027–1061.
5. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / [A. D. Pogrebnjak, **I. V. Yakushchenko**, A. A. Bagdasaryan, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 147. – P. 1079–1091.
6. Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating / [A. D. Pogrebnjak, **I. V. Yakushchenko**, O. V. Bondar, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda] // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57. – P. 1559–1564.
7. Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)N nitrides / [A. D. Pogrebnjak, **I. V. Yakushchenko**, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, A. I. Kupchishin, O. V. Bondar, M. A. Lisovento, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda] // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1176–1183.
8. Влияние ионной имплантации на структурно-напряженное состояние и механические свойства нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrAlYNb)N_x и (TiZrHfVNbTa)N / [О. В. Соболев, **И. В. Якущенко**] // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2015. – Т. 7. – С. 03044-01–03044-06.
9. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / [A. D. Pogrebnjak, **I. V. Yakushchenko**, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, K. Oyoshi, O. M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, Cz. Kozak] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 679. – P. 155–163.

2. Наукові праці апробаційного характеру

10. Influence of the Structure and Elemental Composition on the Physical and Mechanical Properties of (TiZrHfVNb)N Nanostructured Coatings, / [A. D. Pogrebnjak, **I. V. Yakushchenko**, O. V. Bondar, A. A. Bagdasaryan, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, G. Abadias, P. Chartier, Y. Takeda, M. O. Bilokur] // *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on*

Advanced Ceramics and Composites (Daytona Beach, 26 – 31 January 2014). – Daytona Beach, Florida, 2014. – P. 173–183.

11. Influence of deposition parameters on the structure and properties of nitride coatings (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N of high-entropy alloys before and after annealing under 600 °C / [A. D. Pogrebnjak, G. Abadias, A. V. Bondar, **I. V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D. A. Kolesnikov, V. M. Beresnev, J. Partyka] // Proceedings of the 8th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” [«NEET 2013»], (Zakopane, 18–21 June 2013). – Zakopane (Poland), 2013. – P. 54.

12. Influence of deposition parameters and annealing on phase-elemental composition of nitride high entropy alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [O. V. Bondar, V. M. Beresnev, **I. V. Yakushchenko**, Y. Takeda, R. Krause-Rehberg, D. A. Kolesnikov] // Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” [«CriMiCo’2013»], (Sevastopol, 9–13 September 2013). – Sevastopol, 2013. – P. 802–803.

13. Influence of Deposition Parameters on Physical and Mechanical Properties of Nitride High-Entropy Alloys (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N / [A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, G. Abadias, P. Chaitier, Y. Takeda, M. O. Bilokur, **I. V. Yakushchenko**, M. O. Lisovenko] // Proceedings of the 3rd international conference Nanomaterials: Applications and Properties, [«NAP-2013»], (Alushta, 16–21 September 2013). – Alushta, 2013. – Vol. 2. – P. 02FNC26-1–02FNC26-3.

14. Influence of residual gas pressure on the properties of nitride high-entropy alloys (TiZrAlYNb)N / [**I. V. Yakushchenko**, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, A.I. Kupshishin, O.V. Bondar, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda, M.O. Lisovenko] // 5th International Conference “Radiation Interaction with materials: fundamentals and application 2014” (Kaunas, 12–14 May 2014). – Kaunas, 2014. –P. 222–225.

15. Influence of High-Dose Ion Implantation on Structure and Properties of Nitrides of High-Entropy Alloys / [A. Pogrebnjak, O. Bondar, **I. Yakushchenko**, Cz. Kozak, K. Czarnacka] // Proceedings of the 9th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” [«NEET 2015»], (Zakopane, 23 – 26 June 2015). – Zakopane (Poland), 2015. – P. 146.

АНОТАЦІЯ

Якущенко І. В. Структурні характеристики та фізико-механічні властивості багатокомпонентних нітридних покриттів до і після іонної імплантації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу імплантації негативних іонів Au⁻ на фазовий склад, структурно-напружений і дефектний стани, механічні

й трибологічні властивості п'яти- та шестиеlementних нітридних покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ та вплив на них умов осадження (тиску робочого газу і потенціалу зсуву підкладки).

Результати дослідження елементного, фазового і напружено-деформованого станів покриттів свідчать про те, що в покриттях відбувається формування двох основних кристалічних фаз – ГЦК і ОЦК залежно від тиску робочого газу. Фазовий стан змінюється від аморфного до нанокристалічного, а покриття зазнають напруження стиску.

Іонна імплантація однозарядними негативними іонами золота Au^- призводить до таких наслідків. Поверхневий шар покриття сильно розупорядкований, із підвищеною часткою ОЦК-фази. Дослідження механічних та трибологічних властивостей покриттів показали, що відбувається зростання твердості покриттів в імплантованому шарі (до величини 39,05 ГПа), а також індекс в'язкопластичності збільшується до 0,123. Спостерігаються збільшення зносостійкості покриттів (у 2,5 рази) і зменшення коефіцієнта тертя, що приводить до покращання фізико-механічних властивостей покриттів $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ і $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, високоцентропійні сплави, іонна імплантація, негативні іони, мікроструктура, точкові дефекти.

АННОТАЦІЯ

Якущенко І. В. Структурные характеристики и физико-механические свойства многокомпонентных нитридных покрытий до и после ионной имплантации. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2018.

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния имплантации отрицательных ионов Au^- на фазовый состав, структурно-напряженное и дефектное состояния, механические и трибологические свойства пяти- и шестиеlementных нитридных покрытий $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ и $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$ и влияние на них условий осаджения (давления рабочего газа и потенциала смещения подложки).

Результаты исследования элементного, фазового и напряженно-деформированного состояний покрытий свидетельствуют о том, что в покрытиях происходит формирование двух основных кристаллических фаз – ГЦК и ОЦК в зависимости от давления рабочего газа. Фазовое состояние изменяется от аморфного к нанокристаллическому, а покрытия находятся под напряжениями сжатия.

Ионная имплантация однозарядными отрицательными ионами золота Au^- приводит к следующим последствиям. Поверхностный шар покрытия сильно разупорядочен, с повышенной долей ОЦК-фаза. Исследования механических и

трибологических свойств покрытий показали, что происходит возрастание твердости покрытий в имплантированном шаре (до величины 39,05 ГПа), а также увеличивается индекс вязкопластичности до 0,123. Наблюдаются увеличение износостойкости покрытий (в 2,5 раза) и уменьшение коэффициента трения, что приводит к улучшению физико-механических свойств покрытий $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ и $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, высокоэнтропийные сплавы, ионная имплантация, отрицательные ионы, микроструктура, точечные дефекты.

ABSTRACT

Yakushchenko I. V. Structure characteristics and physical and mechanical properties of multicomponent nitride coatings before and after ion implantation. – Manuscript.

Thesis for a candidate of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The thesis is devoted to investigation of the influence of ion implantation by negative ions Au^- on the phase composition, structure-stress and defect state, mechanical and tribological properties of five- and six- elements nitride coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$, and influence on them of the deposition parameters – pressure of working state, and substrate bias voltage.

The results of the investigation of element, phase and structure-deformed state of the coatings show that, two main crystalline phases are formed in the coatings – FCC and BCC; depending on the working gas pressure phase state is changed from amorphous to nanocrystalline; and coatings are under the compressive stress.

Ion implantation by one-charge negative ions gold Au^- leads to the following. Subsurface layer is disordered a lot, and has higher rate of BCC phase. Investigation of mechanical and tribological properties of the coatings showed, that increasing of hardness of the coatings in the implanted layer (up to 39,05 GPa), and index of viscoplasticity increasing to 0,123 takes place. Wear resistance is increased (up to 2,5 times), and friction coefficient is decreased, thus leading to improving of physical and mechanical properties of the investigated coatings $(\text{TiZrAlYNb})\text{N}_x$ and $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}_x$.

Key words: vacuum arc deposition method, high-entropy alloys, ion implantation, negative ions, microstructure, point defects.

Підписано до друку 15.03.2018.

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

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

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

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