

УДК 539.32, 548.735, 539.531
КП
№ держреєстрації 0115U000682
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р.фіз.-мат.наук, проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**РОЗРОБКА МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ОСНОВ СТРУКТУРНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ
ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИХ НАДТВЕРДИХ ПОКРИТТІВ З МЕТОЮ
ДОСЯГНЕННЯ НЕОБХІДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

(остаточний)

Начальник НДЧ
к-т фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Науковий керівник НДР
д-р фіз.-мат. наук, проф.

О.Д. Погребняк

2017

Рукопис закінчено 24 грудня 2017 р.
Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від
28 грудня 2017 р. № 3

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.Д. Погребняк (підрозділ 1.1)
	(2017.12.15)	
Відповідальний виконавець, Мол. наук. співроб.	_____	В.М. Рогоз (підрозділ 1.2)
	(2017.12.15)	
Виконавці: Мол. наук. співроб.	_____	А.О. Дем'яненко (підрозділ 2.1.1)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб.	_____	Я.О. Кравченко (підрозділ 2.1.1)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук	_____	В.М. Латишев (підрозділ 2.1.2)
Лаборант	(2017.12.15)	
	_____	К.В. Смирнова (підрозділ 2.1.4)
	(2017.12.15)	
Лаборант	_____	А.С. Радько (підрозділ 2.1.5)
	(2017.12.15)	
Лаборант	_____	А.М. Плющик (підрозділ 2.1.6)
	(2017.12.15)	
Лаборант	_____	О.В. Кириченко (підрозділ 2.1.7)
	(2017.12.15)	
Старший технік	_____	С.О. Борьба-Погребняк (підрозділ 2.2.1)
	(2017.12.15)	
Старш. наук. співроб. д-р фіз.-мат. наук, доц.	_____	О.А. Гончаров (підрозділ 2.2.2)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук	_____	Ю.А. Кравченко (підрозділ 2.2.3)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук, доц.	_____	А.С. Кривець (підрозділ 3.1)
	(2017.12.15)	
Старш. наук. співроб. д-р техн. наук, проф.	_____	К.О. Дядюра (підрозділ 3.2)
	(2017.12.15)	
Пров. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук, проф.	_____	В.І. Перекрестов (підрозділ 3.3)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук, проф.	_____	Б.В. Лобода (підрозділ 3.4)
	(2017.12.15)	
Мол. наук. співроб. к-т хім. наук, доц.	_____	С.А. Гончарова (підрозділи 3.5-3.6)
	(2017.12.15)	

Мол. наук. співроб. к-т техн. наук, доц.	_____	О.В. Бондар (підрозділи 3.7, 4.1)
Мол. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук, доц.	_____	А.М. Юнда (підрозділ 4.2)
Мол. наук. співроб. к.ф.-м.н	_____	А.А. Багдасарян (підрозділ 4.3)
Мол. наук. співроб.	_____	Юрко Д.С. (підрозділ 4.4)
Старш. наук. співроб. к-т фіз.-мат. наук	_____	Денисова О.С. (вступ, висновки)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 92 с., 4 ч., 10 табл., 40 рис., 11 форм., 70 джерел.

БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ, ЕНТРОПІЯ, ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЗМАЩУВАННЯ, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, КОНЦЕНТРАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ, НАНОТВЕРДІСТЬ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН.

Об'єкт дослідження – керована технологія одержання багатоелементних та багатошарових систем нанорозмірного масштабу з комплексом прогнозованих властивостей, багатошарові системи нітридів та боридів перехідних металів з примусовим фазовим розподілом, та фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміну фазового складу, структури, субструктури, напруженого стану та функціональних властивостей покриттів, що одержані іонним розпиленням та вакуумним випаровуванням.

Предмет дослідження – механізми та моделі формування структурного стану конденсованої речовини в умовах, далеких від рівноваги, а також процес зменшення структурної нерівноважності у постконденсаційний період за рахунок контрольованого розпаду з формуванням наноструктурованого композита.

Мета роботи – встановлення основних закономірностей, створення моделей та розвиток фізичних уявлень про процеси, що обумовлюють формування складу, структури, напруженого стану та функціональних властивостей вакуумно-плазмових покриттів та вплив зовнішніх умов на їх еволюцію в постконденсаційний період.

Методи отримання та дослідження зразків - для осадження зразків використано вакуумно-дугового випаровування катода; для дослідження поверхні та поперечного перерізу – скануюча електронна мікроскопія з енергодисперсійною приставкою та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, дослідження розподілу елементного складу зразків методами вторинної іонної мас-спектрометрії та резерфордівського зворотнього розсіяння; визначені механічні властивості методом індентування поверхні покриття.

Звіт складається з чотирьох розділів. У першому розділі розглянуті механізми формування та трибологічні властивості нанокompозитних покриттів. У другому розділі описані методи осадження та дослідження отриманих покриттів. У третьому та четвертому розділах проведений детальний аналіз залежності характеристик багатокомпонентних та багатошарових покриттів від умов осадження (тиску азоту та напруги на підкладці).

На основі результатів НДР розроблено курси лекцій проф., д-р фіз.-мат. наук Погребняка О.Д. «Основи технологій нанесення покриттів» та «Сучасна наноінженерія». Отриманий патент 114384 U на корисну модель «Інструмент або виріб з багатокомпонентним наноструктурних покриттям».

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП.....	8
1 ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ	11
1.1 Фізичні закономірності формування наноструктурного стану	17
1.2 Адаптивна поведінка наноккомпозитних покриттів при терті	23
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ	28
2.1 Багатокомпонентні покриття	28
2.1.1 Nb-Al-N	28
2.1.2 Ti-Si-N	28
2.1.3 Ti-Zr-Nb-N.....	29
2.1.4 Ti-Hf-Si-N.....	30
2.1.5 Ti-Zr-Cr-Nb-N	31
2.1.6 Ti-Zr-Cr-Nb-Si-N.....	33
2.1.7 Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-N	33
2.2 Багатошарові покриття	35
2.2.1 AlN-TiB ₂ -TiSi ₂	35
2.2.2 TiN/MoN.....	35
2.2.3 MoN/TiSiN та MoN/CrN	36
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ	39
3.1 Nb-Al-N	39
3.2 Ti-Si-N	43
3.3 Ti-Zr-Nb-N.....	47
3.4 Ti-Hf-Si-N.....	48
3.5 Ti-Zr-Cr-Nb-N	51
3.6 Ti-Zr-Hf-V-Nb-N.....	54
3.7 Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-N	59
4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ	63
4.1 AlN-TiB ₂ -TiSi ₂	63
4.2 TiN/MoN.....	70
4.3 MoN/TiSiN	71

4.4 MoN/CrN	76
ВИСНОВКИ	81
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	85

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВС - вторинні структури;
РФА – рентгено-фазовий аналіз;
РЗР – резерфордівське зворотнє розсіяння;
ВІМС - вторинна іонна мас-спектрометрія;
РЕМ - растровий електроний мікроскоп;
 P_N – тиск азоту в камері підчас осадження;
 U_n – напруга на підкладці підчас осадження;
ВЕС – високоентропійний сплав;
ПЕМ – просвічуюча електрона мікроскопія;
РVD – фізичне осадження;
ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія;
Метод РЗР – метод резерфордівського зворотного розсіювання;
МСТР – спектрометрія тліючого розряду;
АСМ – атомно-силова мікроскопія;
 H – твердість твердого тіла;
 E – модуль пружності твердого тіла;
 T_n – температура підкладки;
ІМ – імпульсної стимуляції;
ML – моношар.

ВСТУП

Важливий напрям розвитку нанотехнологій та створення нових наноструктурних матеріалів пов'язаний з дослідженням закономірностей синтезу, вивченням фазово-структурних станів матеріалу та фізико-механічних властивостей нанокompозитних багатокомпонентних захисних покриттів з різноманітним хімічним складом та внутрішньою архітектурою.

Сучасні нанокompозитні багатокомпонентні захисні покриття являють собою адаптивний ієрархічний матеріал, що складається з бішарів з різним модульованим хімічним складом. Ця складна нерівноважна система, в якій відбуваються нелінійні процеси, в тому числі з біфуркаціями та утворенням дисипативних структур з фазовими переходами [1], що позитивно впливає на утворення нанокристалічної або/та нанокластерної структури з унікальними функціональними властивостями [1–7]. Схожі процеси описуються на основі фізичної мезомеханіки [8] та нерівноважної термодинаміки [1].

Функціональні властивості даних покриттів, як і будь-яких інших, значною мірою визначаються розмірами зерен, хімічним та фазовим складом, кристалографічною орієнтацією та структурою решітки, рівнем внутрішньої напруги і т. д. Одним з важливих напрямів у дослідженні наноматеріалів є вивчення розмірної залежності механічних характеристик наноматеріалів (твердості, міцності, пластичності, пружності та ін.). Ідеї, що базуються на уявленні про зменшення інтенсивності процесів зростання зародкових тріщин, генерації та розповсюдження дислокацій при зменшенні розмірів кристалітів до значень менше 10 нм при відсутності характерної для наноструктурних матеріалів аномальної залежності Холла-Петча, в даний час знайшли ефективне застосування при розробці нових методів цілеспрямованого синтезу покриттів, що забезпечує термічну стабільність їх структури та фізико-механічних властивостей.

Результати фундаментальних досліджень та моделювання фізичних закономірностей нанокристалічних плівок та покриттів представлені у працях

[9–31]. Наразі доступний широкий спектр методів для формування нанокompозитних покриттів [1, 2, 6]. Одним з методів реалізації такого стану є введення в склад зростаючого конденсату легуючих елементів або бомбардування зростаючого конденсату потоком іонів; можливе використання комбінації цих методів. Керування структурою та фазовим складом покриття відбувається за допомогою підбору режимів осадження, зміни концентрації легуючих елементів, парціального тиску робочої газової суміші та температури підкладки, прикладення до підкладки від'ємного напруження зміщення або бомбардування її пучками високоенергетичних газових іонів.

У результаті керованого термодинамічного розпаду з метастабільної або гіпотетично однорідної змішаної фази твердого розчину формується необхідна наноструктура. Цей розпад може протікати шляхом зародження та зростання зерен або по спінодальному механізму [1, 2, 7, 32–35]. Варто відмітити, що процес формування наноструктури з високою нанотвердістю вимагає достатньо високої хімічної активності системи для забезпечення термодинамічної сили фазової сегрегації та достатньо високої температури (770 – 870 K) з метою забезпечення швидкої дифузії, необхідної для завершення сегрегації під час зростання.

Практичний інтерес являє собою покращення технологій отримання матеріалів з нанокристалічною структурою та високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями шляхом цілеспрямованого вибору технологічних параметрів осадження на базі встановлених фізичних принципів отримання наноструктурного стану у вакуумно-плазмових багатоелементних та багат шарових системах. Формування умов отримання нанокompозитних покриттів та поверхневих шарів матеріалів з особливими властивостями буде сприяти підвищенню ефективності роботи обладнання. Осадження покриттів в умовах впливу потоків багатокomпонентної металічної плазми на підкладку великої площі з високим ступенем однорідності та достатньо високою швидкістю стає основним методом реалізації цих підходів, що відрізняються також зниженням енерговитрат та вартості процесу напилення.

В роботі описані фізичні аспекти формування багатоелементних та багатошарових наноструктур. Особливу увагу приділено наномультишаровим нанокompозитним покриттям, так як вони мають специфічні фізичні, хімічні та мікромеханічні властивості, такі як високотемпературна твердість та покращені захисні та термозахисні властивості, які найкраще підходять для екстремальних трибологічних застосувань.

1 ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ

Результати досліджень останніх десятиріч в області матеріалознавства захисних покриттів свідчать про можливе отримання абсолютно нових матеріалів з підвищеними функціональними властивостями шляхом структурної та хімічної інженерії, що дозволяє створювати наноструктурні нанокompозитні плівки та покриття, в тому числі на основі нітридів.

Нанокompозитні покриття являють собою матеріали, що складаються з малої кількості нанокристалітів, розміщених всередині аморфної матриці (Рисунок 1.1).

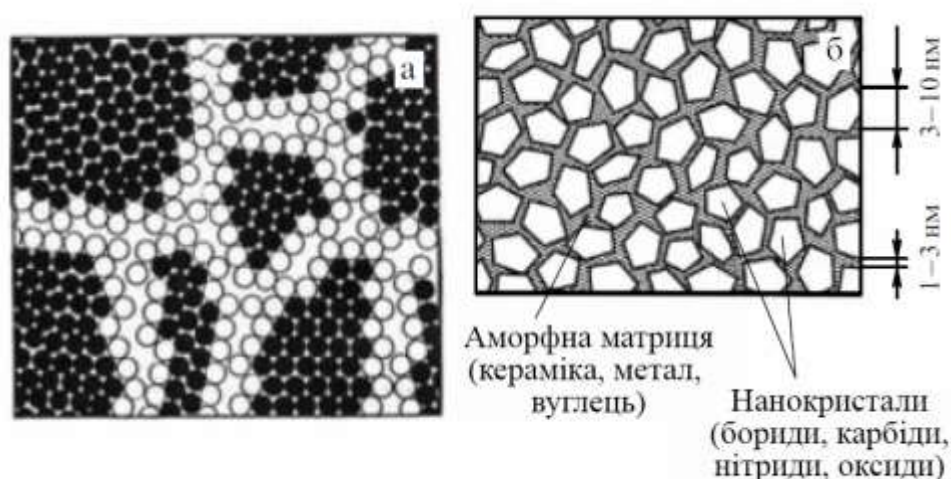


Рисунок 1.1 – Двовимірна модель нанокристалічного матеріала (а) (з праці [1]).

Схематичне зображення нанокompозитів (б) (з праці [14])

Як показали розрахунки методом математичного моделювання та експериментальні дослідження, оптимальна товщина аморфного прошарку, складає 1-3 нм. Прошарок повинен складатись з декількох моношарів. Формування нанокompозитної структури забезпечується сегрегацією однієї фази на межах зерен іншої фази. Цей ефект вповільнює швидкість зростання зерен та сприяє формуванню наноструктури. Завдяки малим розмірам зерен (до 10 нм) та значній ролі міжзеренних областей, нанокompозитні матеріали демонструють

покращені або нові властивості у порівнянні з масивними зразками з розмірами зерен понад 100 нм. Використання широкого спектру боридів, карбідів, нітридів або оксидів (рис. 1 б) для формування нанокристалів з керамічною, металевою або вуглецевою аморфною матрицею дозволяє створювати унікальні нанокompatитні матеріали [36–41].

При розробці наноструктурних матеріалів використовують багаторівневий підхід – багаторівневу модель твердого тіла, що деформується. У рамках методології синергетики, тверде тіло, що деформується описується як відкрита, сильнонерівноважна в локальних зонах концентрацій напружень система, в якій під час навантажень відбуваються нерівноважні локальні структурні перетворення. Останні розвиваються на різних масштабних рівнях і відрізняються по характеру, енергії, протяжності в об’ємі, швидкості протікання. Їх самоорганізація при заданих граничних умовах навантаження обумовлює формування дисипативних структур.

З фізичної точки зору перехід до наностану пов’язаний з появою розмірних ефектів для фізико-механічних властивостей досліджуваних структур [1, 2, 5, 6]. Експериментальні та теоретичні дослідження термодинаміки малих частинок дозволяють стверджувати, що розмір частинок є змінною, що впливає разом з іншими термодинамічними змінними на стан системи та її реакційну здібність. Г. Гляйтер [42] визначив розмірний ефект як поведінку матеріала, що спостерігається у випадку співпадіння розміру блоку мікроструктури і деякої критичної довжини, що характеризує це явище (довжини вільного пробігу електронів та фононів, розміру магнітних доменів, критичного радіуса дислокаційної петлі та ін.).

Розмірна залежність дозволяє класифікувати наноматеріали по геометричній формі та розмірності структурних елементів, з яких вони складаються. Основними типами наноматеріалів у відповідності з їх розмірністю є кластерні матеріали, волокнисті матеріали, плівки та багат шарові структури, а також об’ємні полікристалічні матеріали, зерна яких мають нанометрові розміри в усіх трьох напрямках [1]. Виділяють особливий клас

наноструктур – нанокомпозити, які характеризуються гетерогенною структурою, утвореною фазами, що практично не взаємодіють, з лінійними розмірами структур, в середньому, менше за 100 нм [2], [6].

Необхідно відмітити, що аналіз накопичених експериментальних результатів вказує на те, що властивості наноматеріалів визначаються не лише розмірністю структурного елемента, але і оточенням, в якому розміщений такий елемент, а саме структурним та фазовим станом границь поділу зерен [2].

Природа меж розділу, особливо стосовно наноматеріалів, продовжує залишатись предметом дискусій [16]. В базовому випадку нанокристалічний матеріал, що складається з атомів одного сорту, що складається з атомів одного сорту, що містить два компонента, що відрізняються по структурі: впорядковані зерна (кристаліти) розміром 5 – 20 нм та міжкристалічні границі розміром до 1,0 нм. Як правило, такими структурними елементами є аморфна матриця та включення нанокристалічної фази (рис. 1 б).

Структурні розмірні ефекти проявляються у вигляді змін міжатомних відстаней, перебудови кристалічної структури до переходу в аморфний стан, а при хімічних розмірних ефектах вимірюється фазовий склад речовини та його реакційна здатність. Це означає, що з наночастинками можливо утворення реакцій, що не відбуваються за участі речовин в компактному стані.

Для більшості полікристалічних матеріалів характерно збільшення твердості та межі пружності при зменшенні середнього розміру кристалітів (закон Холла-Петча) – приклад появи механічних розмірних ефектів. Найбільш виразно спостерігаються деякі фізичні розмірні ефекти: відбувається зменшення температури плавлення наноматеріалів у порівнянні з об'ємним матеріалом у результаті збільшення поверхневої енергії, різка зміна електрофізичних та магнітних властивостей.

Специфікою властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної долі границь розділу зі зменшенням розмірів зерен або кристалітів у наноматеріалах. Межі зерен мають нерівноважний характер, що обумовлений наявністю високої густини дефектів. Ця нерівноважність характеризується надлишковою енергією

меж зерен та наявністю далекодіючих пружних напруг; межі зерен мають кристалографічно впорядковану будову, а джерелами пружних полів є зернограничні дислокації та їх комплекси. Внаслідок нерівноважності меж зерен виникають високі напруження та викривлення кристалічної ґратки, зміна міжатомних відстаней та значне зміщення атомів, до стану втрати дальнього порядку. Незважаючи на велику кількість експериментальних робіт, питання будови та властивостей міжкристалічного прошарку в наш час ще не вирішені повністю. Автори різних теорій міжкристалічного прошарку в першу чергу стверджують, що густина прошарку відмінна від густини кристалічного зерна. При цьому прихильники гіпотези «аморфного цементу» вважають, що прошарки повинні мати густину меншу за густину зерна.

Залежність активності частинок, що приймають участь у реакції, від їхнього розміру може бути пов'язана зі зміною властивостей частинок при їх взаємодії з реагентом, що адсорбується, кореляцією між геометричною структурою та структурою електронної оболонки, симетрією границь орбіталей металічних частинок відносно орбіталей адсорбованих молекул.

Серед існуючих принципів утворення функціональних покриттів різного призначення найбільш перспективною є концепція багат шарової архітектури покриттів, так як схожі покриття слугують для виконання спектра вимог. Запропоновано використання багатоеlementних композицій для виконання умов одночасного зародження острівків різноманітних взаємонерозчинних або малорозчинних фаз, що обмежують зростання центрів їх зародження. У складі покриттів необхідна наявність пластичних фаз, що здійснюють релаксацію внутрішніх напруг та подавлення зростання тріщин при формуванні зародків. Багат шарова архітектура дозволяє створювати покриття, що одночасно включають метастабільні та багатоконпонентні матеріали в єдиному геометричному об'єкті і таким чином надає можливість об'єднувати різні концепції окремих шарів у багат шаровому покритті (рис. 1.2).

У відповідності із запропонованими принципами конструювання покриттів метод прогнозування їх складу полягає у виборі елементів, що

забезпечують багатофазність покриттів в умовах їх синтезу, формування фаз з однаковим об'ємним складом та, відповідно, невелика різниця вірогідностей утворення острівців та можливість релаксації концентрованих напруг на межі їх перетину.

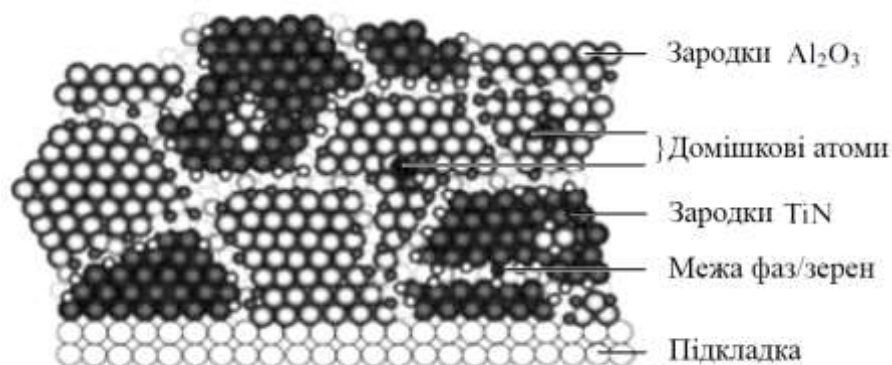


Рисунок 1.2 – Модель формування нанокompatитних багатоелементних покриттів. Самоорганізація мікроструктури на стадії зародження взаємно нерозчинних фаз [1]

Кожний з шарів багатошарово-композитного покриття може мати як одношарову (мікроструктурування) так і багатошарову (наноstrukturування) архітектуру. Наразі розробка сучасних покриттів композиційного та багатошарового типів проводиться при застосуванні наступних основних концепцій:

- Покриття на базі зміцнюючих твердих розчинів,
- Покриття з шарами, градуйованими по типам зв'язку,
- Покриття на основі метастабільних систем з гомогенною металоїдною структурою,
- Покриття з наноструктурованими багатофазними шарами,
- Супербагатошарові покриття з шарами нанорозмірної товщини.

Багатошарова архітектура покриттів нанорозмірної товщини дозволяє стабілізувати (фіксувати) певну структуру кожного шару покриття та створювати матеріали для покриттів нового типу. Наноструктуровані багатошарові покриття можна класифікувати наступним чином:

- Стандартні зносостійкі покриття, що мають багат шарову архітектуру, з матеріалів з однаковими хімічними зв'язками та структурою,
- Багат шарові покриття з матеріалів з сильною відмінністю хімічних зв'язків та структури,
- Багат шарові покриття, що мають шари з внутрішніми проміжними підшарами нанометрової товщини.

За допомогою багат шарових покриттів з нанорозмірною товщиною кожного з шарів можна активізувати різні види процесів поглинання енергії, що при оптимальній архітектурі та структурі покриття приводить до підвищення в'язкості та міцності матеріалу покриття лише при незначному зниженні твердості (забезпечення збалансованого співвідношення твердість/в'язкість).

В останні декілька десятиріч одним з перспективних напрямів трибологічного матеріалознавства є розробка та покращення так званих «інтелектуальних» матеріалів та систем. Особливість таких матеріалів полягає в їх можливості проявляти структурно-адаптивні властивості в процесі експлуатації при певних умовах.

На рис. 1.3 схематично представлена структура нанокompозитних покриттів з «хамелеонівською» трибологічною адаптивною поверхнею.



Рисунок 1.3 – Схематичне концептуальне проектування нанокompозитних покриттів з «хамелеонівською» трибологічно адаптивною поверхнею

Температурна адаптивна поведінка «хамелеонівської» поверхні включає в себе комплекс хіміко-фізико-структурної еволюції контактних поверхонь. Ці зміни є самоналаштувальними в сторону утворення умов з низьким коефіцієнтом тертя та зносу контактних поверхонь для ефективної контактної поведінки. За останні декілька років були використані наступні основні стратегії [43]:

- Дифузія змащувальних матеріалів у поверхню метала, яка активується температурою,
- Формування змащувальних оксидних фаз, які активуються температурою оточуючого середовища,
- Температурно-деформаційна еволюція структур.

1.1 Фізичні закономірності формування наноструктурного стану

Закономірності подрібнення структури описуються в літературі на основі теорії деформаційних дефектів. Внаслідок впливу зовнішніх впливів будь-якого типу в твердих тілах виникають локальні порушення трансляційної інваріантності кристалічної структури. Вони проявляються у вигляді дефектів різного типу: вакансій та міжвузельних атомів, атомів-вакансійних нанокластерів різної конфігурації, дислокацій, дисклинацій, двійників, мезо- та макрополос локалізованих деформацій, тріщин та ін. Всі дефекти, крім точкових, пов'язані з локальними структурними та структурно-фазовими перетвореннями в зонах гідростатичного розтягнення різноманітного масштабу [44]. Точкові дефекти при досягненні теплової рівноваги є основними дефектами матеріалу при максимальній концентрації вакансій порядку 10^{-4} - 10^{-5} . Лінійні дефекти суттєво впливають на утворення реальної кристалічної структури матеріалу, так як дислокації утворюють в кристалі характерне зміщення з вузлів ідеальної кристалічної ґратки, а її пружні спотворення суттєво впливають на властивості кристала та матеріалу в цілому.

Як відмічено в роботі [45], області наноструктурних станів у сильно нерівноважному твердому тілі можуть існувати тільки в оточенні квазіаморфних прошарків, які характеризуються додатнім знаком термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$F(v) = U - TS + pv - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \quad (1.1)$$

де U - внутрішня енергія;

T – температура;

S – ентропія;

p – тиск;

v - молярний об'єм;

μ_i - хімічний потенціал i -го елемента з концентрацією c_i .

Оскільки області накопичення дефектів виникають в локальних зонах гідростатичного розтягнення, в якості незалежного аргументу при зміні потенціалу Гіббса обирається величина молярного об'єму v . Використання нерівноважної термодинаміки дозволяє досліджувати структуру деформованого твердого тіла як систему мезосубструктур різноманітного масштабу. Формування в кристалі на різноманітних масштабних рівнях метастабільних мезоструктур обумовлює виникнення на кривій залежності термодинамічного потенціалу Гіббса F від молярного об'єму v локальних періодичних мінімумів (рис. 1.4) [45].

У рівноважному стані кристала при $v = v_0$ термодинамічний потенціал Гіббса $F(v_0)$ має мінімальне значення. При будь-якій зміні v у зовнішньому полі внутрішня енергія U та відповідне значення $F(v)$ зростає. Утворення на зростаючій кривій $F(v, \alpha)$ локальних мінімумів пов'язане з збільшенням ентропії та перерозподілом легуючих елементів між основним кристалом та дефектною фазою внаслідок різниці хімічних потенціалів μ_i кожного i -го компонента (де α – макроскопічна феноменологічна константа).

Відповідно до роботи [45], збільшення ентропії σ_S описується співвідношенням

$$\sigma_S = \frac{\chi(\nabla T)^2}{T^2} + \rho \frac{v\sigma}{T} - \frac{\rho}{T^2}([\alpha v], \nabla T), \quad (1.2)$$

де χ – теплопровідність;

ρ – густина матеріалу;

v – молярний об'єм, пропорційний густині потоку дефектів;

σ – гідростатичне напруження в зоні утворення дефектної фази.

Передперехідні двофазні стани (рис. 1.4) виникають поблизу нуля термодинамічного потенціалу Гіббса, коли молярний об'єм у кристалі сильно відрізняється від рівноважного та знаходиться в інтервалі значень $v_4 - v_5$.

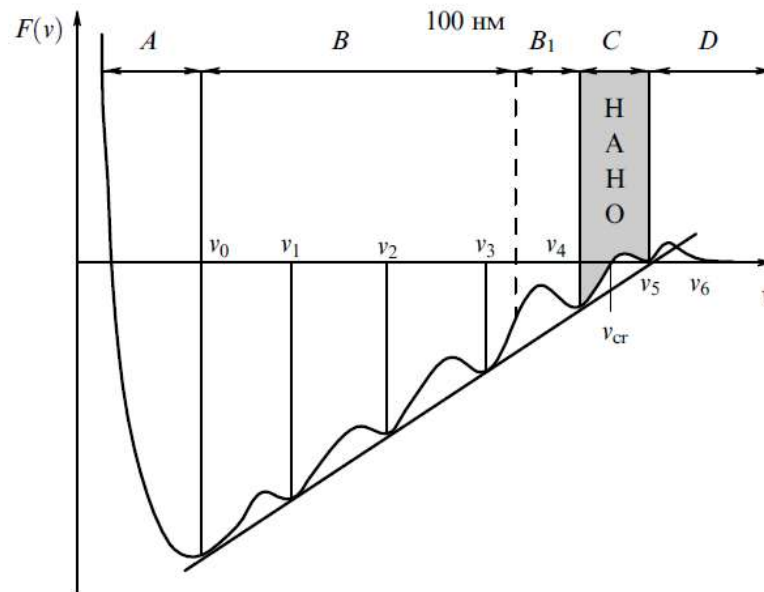


Рисунок 1.4 – Залежність термодинамічного потенціалу Гіббса F від молярного об'єму v , побудована з урахуванням локальних зон гідростатичного розтягнення різноманітного масштабу, в яких виникають дефектні структури: A – гідростатичне стиснення, B – мезосубструктури різноманітних структурно-масштабних рівнів, B_1 – нанорозмірні структури, C – наноструктурні стани, D – пористість та руйнування, v_{cr} - критичний молярний об'єм локальної зони гідростатичного стиснення [45]

Такі стани характеризуються підвищеною концентрацією структурних вакансій, атомно-вакансійних нанокластерів різноманітних конфігурацій та метастабільних фаз.

Особливість термодинамічного стану наноструктурних матеріалів пов'язана з діапазоном значень термодинамічного потенціала Гіббса, близькому до нуля та з виникненням перед перехідних квазіаморфних станів, що обмовлює аномалію поведінки параметрів рівняння Холла-Петча при розмірах нанозерен ≤ 30 нм. Така структура має високу міцність, зносостійкість та релаксаційну здібність в умовах високоенергетичних зовнішніх впливів. Поява в наноструктурній плівці аморфної фази, як правило, супроводжується зміною структури плівки, а саме переходом від стовбчастої структури, що являє собою сукупність взаємозв'язаних колон, до композитної структури, в якій нанокристаліти однієї або декількох фаз розділені тонкими аморфними прошарками. При цьому аморфна складова найкращим чином заповнює простір між поверхнями нанокристалітів та забезпечує гарну адгезію, що приводить до значного покращення міцності, а гарні механічні властивості такого композиту забезпечуються малим розміром другої фази та високою міцністю меж зерен.

Синергетичний підхід [46–48] дозволяє в рамках єдиної схеми об'єднати термодинаміку та кінетику систем, що самоорганізуються. Основною проблемою поєднання синергетичної та термодинамічної парадигм вважається те, що процес самоорганізації, відповідно до першого метода, повинен приводити до зменшення ентропії, що є ступенем неупорядкованості; з іншого боку. Відповідно до термодинамічних принципів, ентропія може лише збільшуватися або залишатися сталою. Це протиріччя зникає в результаті врахування того, що процес самоорганізації відбувається у відкритій (нерівноважній) підсистемі, що являє собою частину закритої системи, для якої справедливий другий закон термодинаміки. Однак приклад фазових переходів вказує на те, що термодинамічна рівновага, що реалізується в результаті самоорганізації, не завжди зводиться до впорядкування, а, відповідно, і до зменшення ентропії. З іншого боку, припущення стосовно зменшення ентропії за

рахунок відкритого характеру підсистеми не описує в повному обсязі механізму самоорганізації.

Відносно процесу кінетичної самоорганізації, то зростання зовнішнього впливу приводить до зменшення стаціонарного значення ентропії. У результаті самоорганізації метастабільний стан, що відповідає мінімуму синергетичного потенціалу (рис. 1.5), в якому підсистема може знаходитись як завгодно довго, доки на неї існує зовнішній вплив. Характерною особливістю синергетичного стану є те, що воно стаціонарне, але не рівноважне.

Таким чином, в залежності від умов збереження можливі два режими самоорганізації: термодинамічний, що характеризується спонтанним значенням внутрішнього параметра, який при переході до закритої системи зводиться до густини величини, що зберігається, та кінетичний, який реалізується, якщо густина не зберігається навіть для закритої системи, а самоорганізація приводить до спонтанного потоку, пов'язаного з цією площиною. Перший режим являє собою кінетику фазового переходу з параметрами впорядкованості, які не зберігаються, для другого залишається невідомою фізична природа стаціонарного кінетичного стану, в якому потік зберігає кінцеве значення. Цей режим, як правило, описують на основі найпростішої схеми Лоренца. Такий вибір приводить до стандартних співвідношень термодинаміки та фізичної кінетики [48].

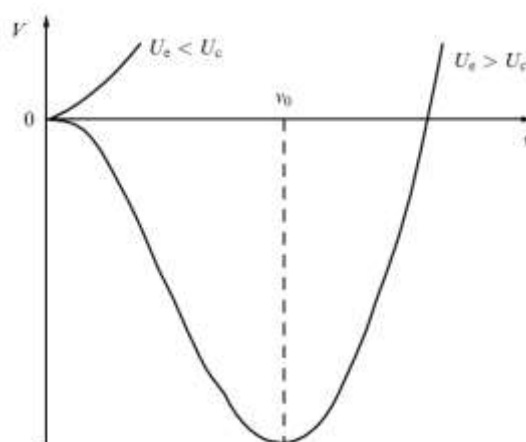


Рисунок 1.5 – Залежність синергетичного потенціалу від параметра порядку для фазового переходу другого роду при різноманітних значеннях U_e [49]

В рамках описаного уявлення процес самоорганізації має наступну параметри: внутрішній параметр, який при переході до закритої підсистеми являє густину величини, що зберігається; пов'язаним полем, яке приводиться до градієнта відповідного потоку; параметром керування, величина якого обумовлена зовнішнім впливом і визначає стан системи [49].

У рамках адіабатичного наближення наведений аналіз вказує на те, що дисипативна динаміка системи, що самоорганізується, може бути описана моделлю Лоренца, в рамках якої варіація величини молярного об'єму $v(\tau)$ виконує роль внутрішнього параметра S , що являє собою поле, пов'язане з внутрішнім параметром, а внутрішня енергія U є керованим параметром.

Припустимо, що процес самоорганізації таких систем описується системою Лоренца:

$$\begin{aligned}\dot{v} &= -\frac{v}{\tau_v} + a_v S, \\ \dot{S} &= -\frac{S}{\tau_s} + a_s v U, \\ \dot{U} &= \frac{U_e - U}{\tau_U} - a_U v S\end{aligned}\quad (1.3)$$

Система Лоренца являє собою три диференціальні рівняння, що виражають швидкості \dot{v} , \dot{S} , \dot{U} зміни значення величин v , S , U . Характерна особливість цих виразів полягає в тому, що всі вони містять дисипативні складові, величини яких обернено пропорційні відповідним інтервалам релаксації τ_v, τ_s, τ_U . У системі рівнянь (1.3) a_v, a_s, a_U - додатні константи зв'язку, U_e - параметр зовнішнього впливу. При дослідженні термодинаміки фазового переходу враховується адіабатичне наближення $\tau_s \gg \tau_U, \tau_v$. Воно вказує на те, що під час своєї еволюції пов'язане поле $S(\tau)$ та параметр керування $U(\tau)$ змінюються так швидко, що встигають за повільною зміною параметра впорядкування $v(\tau)$ [49]. При цьому еволюція системи описується рівнянням Ландау-Халатнікова, в якому роль вільної енергії грає синергетичний потенціал V (рис. 5),

$$V = \frac{v^2}{2} \left\{ 1 - \frac{U_e}{U_c} \left(\frac{v}{v_{max}} \right)^{-2} \ln \left[1 + \left(\frac{v}{v_{max}} \right)^2 \right] \right\} \quad (1.4)$$

де критичне значення $U_c \equiv (\alpha_v \alpha_s)^{-1}$.

1.2 Адаптивна поведінка нанокompозитних покриттів при терті

Наукову та практичну цінність мають термодинамічні аспекти стану поверхневого шару нанокompозитних багатоелементних покриттів [50–56]. На поверхнях, що підвержені впливу тертя та в приповерхневих шарах одночасно протікають кілька процесів: потік тепла, відшарування речовин, фізико-хімічні процеси взаємодії тіл, що перебувають під впливом тертя одного з одним та з зовнішньою середою, деформація, структурні та фазові перетворення в тілах, що труться та ін. Ці процеси в основному обумовлені градієнтами інтенсивних величин, що виникають у результаті тертя: температури, хімічного потенціалу, напруги.

Інші процеси, що пов'язані з тертям та відбуваються при температурі, що виникає в результаті розігріву від тертя. В основному це фазові переходи та хімічні реакції, які повинні відбуватися за даної температури згідно з рівноважними діаграмами стану. При нагріві можуть протікати процеси, що приводять систему в рівноважний стан, у тому випадку, якщо система була в нерівноважному стані. За цих умов нагрівання може призводити до протікання релаксаційних процесів, при цьому їх рухомі сили не пов'язані з тертям. Потоки існують не лише в зоні тертя, але і у шарах поблизу та направлені хаотично. Таким чином, загальне утворення ентропії в системі дорівнюватиме сумі ентропій, обумовлених тертям та утворенням ентропій відповідних потоків [57].

У роботах [57–59] описано принцип вторинної дисипативної гетерогенності, відповідно до якого підчас тертя відбуваються явища структурної адаптації контактуючих матеріалів; в результаті всі види взаємодії тіл локалізуються в тонкоплівковому об'єкті – вторинних структурах (ВС). У відповідності з цим принципом вторинні структури необхідні для розсіювання

енергії при її переході із зони тертя всередину взаємодіючих тіл, причому розсіювання енергії повинно відбуватися з найменшою швидкістю приросту ентропії. Вторинні структури виконують захисні функції, обмежуючи розповсюдження взаємодії всередині тіл, що труться та знижуючи інтенсивність цієї взаємодії, тому їх поява відповідає принципу Ле Шательє [45].

Зміна ентропії тіла під час тертя (dS) має декілька складових та описується рівнянням:

$$dS = dS_i + dS_e + dS_m + dS_f - dS_w, \quad (1.5)$$

де dS_i - зміна ентропії без урахування перетворень у поверхневих шарах (збільшення ентропії за рахунок процесів, що протікають усередині системи);

dS_e - зміна ентропії без урахування масообміну;

dS_m - зміна ентропії за рахунок взаємодії з оточуючим середовищем;

dS_f - зміна ентропії за рахунок взаємодії в приповерхневих шарах;

dS_w - зміна ентропії, обумовлена зношуванням, тобто відводом речовини.

Відповідно до формули (1.5), зміна ентропії в стаціонарному стані може бути розрахована наступним чином:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} + \frac{dS_f}{dt}, \quad (1.6)$$

У випадку ріжучих поверхонь, рівняння набуває вигляду:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_m}{dt} + \frac{dS_f}{dt} - \frac{dS_w}{dt}, \quad (1.7)$$

У цьому випадку знак «-» вказує на те, що продукти зносу відділяються від основного тіла зі своєю ентропією.

Величина $\frac{dS_w}{dt}$ характеризує ентропію продуктів зносу. Враховуючи, що ентропія – адитивна величина, можна враховувати, що чим менше $\frac{dS_w}{dt}$, тим менше інтенсивність зносу. Відповідно, зниження ентропії приводить до

зниження інтенсивності зносу. Штучні процеси, що відбуваються в при поверхневих шарах ($\frac{dS_f}{dt} < 0$) можуть привести при інших однакових умовах до зниження інтенсивності зносу.

В роботі [60] зміна ентропії потоку речовини у вторинних структурах визначається за формулою:

$$\frac{dS_m}{dt} = J_m X_m, \quad (1.8)$$

де J_m - потік переносу речовини ($J_m = m_e - D \text{grad } C$ (D – коефіцієнт дифузії));
 X_m – термодинамічна сила, що утворює потік речовини, $X_m = (\text{grad } C)/T$ (C – концентрація речовини). Відповідно до закону Фіка.

Зміна утворення ентропії теплового потоку

$$\frac{dS_q}{dt} = J_q X_q, \quad (1.9)$$

де J_q - потік тепла $J_q = -\lambda \text{grad } T$ (λ – теплопровідність);

$X_q = (\text{grad } T)/T^2$ – термодинамічна сила, що викликає потік тепла (T – температура), по закону перенесення теплоти Біо-Фур'є. Приймається до уваги, що лише деяка частина (X) механічної енергії тертя розсіюється в потік тепла.

Зміна з часом ентропії при поверхневих шарів у вторинних структурах визначається як [60]:

$$\frac{dS_f}{dt} = J_{ch} X_{ch} \quad (1.10)$$

де J_{ch} - швидкість хімічної реакції;

X_{ch} - термодинамічна сила, що викликає хімічні реакції, $X_{ch} = A/T$ (A – хімічна спорідненість).

Зміна ентропії вторинних структур у заданій системі дорівнює

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(f_m p_r v X)^2}{\lambda T^2} + f_m p_r v Y \frac{m_e}{DT}, \quad (1.11)$$

де f_m - коефіцієнт тертя;

p_r – питоме нормальне навантаження;

v – швидкість ковзання;

X - деяка частина механічної енергії, яка розсіюється у вигляді тепла;

Y - деяка частина утворення загальної ентропії при терті, яка використовується на формування потоку речовини;

m_e - потік речовини.

Відповідно до універсального критерію Пригожина [56], при еволюції термодинамічної системи частина зміни утворення ентропії, пов'язана зі зміною термодинамічних сил, буде від'ємною. Однозначно стверджувати щодо знаку зміни утворення ентропії, пов'язаного зі зміною термодинамічних потоків, неможливо. Але відомо, що якщо утворення ентропії системи зменшується при зміні термодинамічних потоків та сил, то утворення ентропії досягає мінімуму в стаціонарному стані та у подальшому не змінюється. На базі цієї теореми припускається, що в стаціонарному стані утворення ентропії в трибо системі не може не змінюватись у деяких межах зміни параметрів тертя. Подібну стійкість трибосистема може набути лише у разі втрати термодинамічної стабільності та утворення дисипативних структур.

Штучні процеси стабільно відбуваються при утворенні дисипативних структур у випадку самоорганізації. Самоорганізація починається в результаті проходження системи через нестабільність [20, 55].

Для еволюції динамічних систем нанокмпозитних багатокмпонентних захисних покриттів, що описуються кінетичними схемами з детермінованою поведінкою і часі, поняття швидкості утворення ентропії, на відміну від систем поблизу рівноваги, не має вирішального значення. Траєкторії еволюції таких систем жорстко детерміновані та кінцеві стани підчас такої еволюції не можна передбачити шляхом порівняння статистичної впорядкованості початкового та кінцевого станів. Можливість та шляхи досягнення того чи іншого кінцевого стану визначаються початковими умовами та конкретним набором диференційних рівнянь, що описують кінетику перетворень.

Нанокмпозитні багатокмпонентні захисні покриття виконують дві функції: сприяють подальшому накопиченню та розсіюванню енергії, що послаблює процес поверхневого пошкодження у вигляді утворення тріщин та їх розповсюдження та, в кінцевому результаті, зменшує швидкість зносу, а також забезпечує стабільну регенерацію трибо плівок, що були впроваджені у поверхню основного покриття. Одним з найбільш ефективних способів досягнути наявності цих двох функцій є застосування покриттів з багатошаровою наноструктурою, яку можуть ефективно накопичувати та розсіювати термомеханічну енергію, що підводиться до поверхні тертя. Як зазначалось вище, ця мета може бути досягнута в багатошарових покриттях, які складаються з послідовно нанесених нан шарів, що чергуються, з різним та модульованим хімічним складом.

Так, незадовільні експлуатаційні показники бінарних нітридних покриттів (TiN, ZrN, HfN та ін.) привели до необхідності легування бінарних з'єднань додатковими елементами, такими як Al, Cr, Si, B та ін. з метою покращення їхніх характеристик. У результаті з'явився широкий спектр твердих нанокмпозитних покриттів з покращеними властивостями [10–15, 18–27]. Більшість останніх досягнень в області інструментальних покриттів націлено на зменшення тертя в зоні різання для зниження затрат енергії при операціях обробки, а також для збільшення терміну використання виробів з покриттями. Розробка інструментальних покриттів з адаптивними можливостями для формування високотемпературних змашувальних ванадієвих, молібденових та інших оксидних фаз Магнелі [26, 27] є одним з напрямів у дослідженні інструментальних покриттів.

2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Багатокомпонентні покриття

2.1.1 Nb-Al-N

Покриття Nb-Al-N осаджували на дзеркально відполіровані пластини Si (100) за допомогою магнетронного DC-розпилення мішеней Nb (99,9%) і Al (99,999%) діаметром 72 мм і товщиною 4 мм в атмосфері аргону та азоту при наступних параметрах осадження: температура підкладки $T_n = 350$ °C; напруга зміщення підкладки $U_n = -50$ В; швидкість потоку $F_{Ar} = 40$ см³/хв, $F_{N_2} = 13$ см³/хв; робочий тиск $P_N = 0,17$ Па. Струм, що подається на мішень Al, $I_{Al} = 100, 150, 200, 250$ і 300 мА, що відповідає густини потужності розряду $P_{Al} = 5,7, 8,6, 11,4, 13,7$ і $17,1$ Вт/см² відповідно. Струм, що подається на мішень Nb, $I_{Nb} = 300$ мА ($P_{Nb} = 17,1$ Вт/см²). Відстань між мішенню і утримувачем підкладки становила 8 см.

Структура Nb-Al-N покриттів досліджувалася методом дифракції рентгенівських променів (РФА, дифрактометр ДРОН-3М) у випромінюванні CuK α . Субструктурні характеристики (розмір кристалітів та мікродеформація) визначалися методом апроксимації з використанням апроксимуючої функції Коші. Твердість по Кнупу (НК) оцінювалася за допомогою мікротвердоміра Microhardness Tester Micromet 2103 BUEHLER LTD при навантаженні 100 мН, а також шляхом наноіндентування з використанням нанотвердомера G-200, оснащеного індентором Берковича. Проникнення індентора не перевищувало 10 - 20% від товщини плівки. Модуль пружності досліджувався в динамічному режимі на приладі Triboindenter TI-950 (HYSITRON Inc.). Товщина плівок була визначена за допомогою оптичного профілометра "Мікрон-гама".

2.1.2 Ti-Si-N

Покриття отримували методом вакуумно-дугового осадження на зразки зі сталі 3(A570) діаметром 20 мм і товщиною 3 мм. Товщина покриттів становила 1,2 мкм. Іонну імплантацію проводили з використанням іонної гармати негативних іонів міді (Cu⁻) з прискорюючою напругою $E = 60$ кеВ, імплантація доза $D = 2 \cdot 10^{17}$ іон / см². Параметри осадження представлені в таблиці 2.1.

Для дослідження елементного складу використовувався метод РЗР на іонах 4He^+ з енергією 1,7 MeV та за допомогою енергодисперсійного аналізатора, вбудованого в РЕМ JEOL 7001TTLS. Дослідження фазового складу та структури проводилося на рентгенівському дифрактометрі PANalitical у фільтрованому випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å).

Таблиця 2.1 – Значення параметрів осадження покриття Ti-Si-N

Параметри осадження	Значення
Тиск робочого газу (Па)	0,3
Струм мішені Ti (А)	100
Струм мішені Si (А)	100
Температура підкладки (°C)	>300
Потенціал на підкладці (В)	-70
Час осадження (хв)	220

Аналіз структури та фазового складу проводився за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (HRПЕМ) з високою роздільною здатністю з енергією електронів до 200 кеВ. Дослідження механічних характеристик здійснювалося методом наноіндентування при навантаженні 10 мкН на наноінденторе Hysitron TI 950 Triboindenter з алмазною пірамідкою Берковича.

2.1.3 Ti-Zr-Nb-N

У вакуумно-дуговій установці «Булат-6» в середовищі молекулярного азоту на поліровану поверхню підкладок (матеріал: сталь 12.18Н9Т) осаджувалися захисні покриття товщиною близько 4 мкм. Матеріал, який випаровувався, являв собою суцільнолитий катод Zr + Ti + Nb (склад: Zr – 35 ат. %, Nb – 35ат.%, Ti – 30ат. %).

У таблиці 2.2 наведені фізико-технологічні параметри осадження.

Таблиця 2.2 – Фізико-технологічні параметри осадження покриттів Ti-Zr-Nb-N

Серія	P, тиск азоту в камері, Торр	Потенціал на підкладці, В
А	3×10^4	100
В	7×10^4	
С	3×10^4	

Морфологія, структура поверхні покриття і елементний склад аналізувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа FEINovaNanoSEM450. Для вимірювання когезійної міцності використовувався скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Подряпини були зроблені на покриттях при безперервному збільшенні значень навантаження сферичного алмазного індентора “Rockwell C” з радіусом кривизни 200 мкм та реєстрацією таких параметрів, як акустична емісія, коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора.

Трибологічні випробування досліджуваних нітридних покриттів були проведені на автоматизованій машині тертя марки «Tribometer», CSM Instruments; на повітрі, за схемою «кулька-диск», при температурі $T = 20^\circ\text{C}$. Кулька діаметром $d = 6$ мм, виготовлена із сертифікованого спеченого матеріалу Al_2O_3 виступала в якості контртіла. Покриття наносилися на диски, які виготовлені зі сталі 45 (HRC = 55), з діаметром $d = 42$ мм, і товщиною $h = 5$ мм. Навантаження при випробуваннях було рівним 3,0 Н, а швидкість ковзання становила 10 см/с.

2.1.4 Ti-Hf-Si-N

На зразки зі сталі 3 діаметром 20 мм і товщиною 3 мм осаджували покриття у вакуумній камері складом Ti-Hf-Si-N за допомогою вакуумного джерела в ВЧ-розряді, де використовували катод з Ti-Hf-Si. Для отримання нітридів у камеру прискорювача напускали атомарний азот при різних тисках та потенціалах, що подаються на підкладку (див. табл. 2.3).

Для дослідження елементного складу використовувалися методи вторинної мас-спектрометрії на мас-спектрометрах SAJW-0.5 BIMS з квадрупольним аналізатором мас QMA-410 Balzers і SAWJ-01 GDMS та квадрупольним

аналізатором SRS-300 (Poland, Warszawa). Для отримання повної інформації про елементний склад покриттів використовувався метод РЗР на іонах He^+ з енергією 1,3 МеВ. Дифракційний рентгенівський аналіз наноструктурних плівок був проведений на двох дифрактометрах ДРОН-4 (Санкт-Петербург) і X'Pert PANalitical (Holland).

Таблиця 2.3 – Значення параметрів осадження покриття Ti-Hf-Si-N

№	P, тиск азоту в камері, Па	Потенціал на підкладці, В
23 (сепарований)	0,7	-200
37 (сепарований)	0,6	-100
31 (сепарований)	0,3	-200
10 (сепарований)	0,5	-180
11 (сепарований)	0,7	-150
30 (прямий)	0,6 – 0,7	-200
35 (прямий)	0,6 – 0,7	-100

Фрикційні тести по методу "палець-поверхня" проведені на трибометрі ТАУ-1М за умов сухого тертя. Коефіцієнт тертя і зносостійкість покриттів визначені при зворотно-поступальному ковзанні, виконаному при кімнатній температурі ($22 \pm 1^\circ C$) та відносній вологості $80 \pm 5\%$. Для визначення адгезійної/ когезійної міцності, а також для дослідження механізму руйнування був використаний скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments).

2.1.5 Ti-Zr-Cr-Nb-N

У вакуумно-дуговій установці «Булат-6» в середовищі молекулярного азоту на поліровану поверхню підкладок (матеріал: сталь 45, кремній) осаджувалися захисні покриття товщиною близько 6,2 мкм. Матеріал, який випаровувався, являв собою суцільнолитий катод Zr + Ti + Cr + Nb (склад: Cr – 37,39 ат.%, Zr – 27,99 ат.%, Nb – 22,30 ат.%, Ti – 12,32 ат. %), виготовлений методом електронно-променевого плавлення. У табл. 2.4 наведені фізико-технологічні параметри осадження покриттів на основі системи (Zr-Ti-Cr-Nb)N. Застосування ІМ в процесі формування покриттів серії № 5 дозволяє підсилити

енергію іонно-плазмового потоку, що призводить до поліпшення адгезії плівки до підкладки та дає можливість отримати більш дисперсну структуру покриття.

Морфологія поверхні покриттів вивчалася за допомогою скануючих електронних мікроскопів JEOL JSM-6610 LV і FEI Quanta 600 FEG, атомно-силового мікроскопа на платформі фірми AIST-NT SmartSPM. Елементний аналіз поверхні покриття проводився за допомогою енергодисперсійного аналізатора (X-Max Silicon Drift Detector), вбудованого в PEM JEOL JSM-6610 LV. Структура і фазовий склад матеріалу покриттів досліджувалися методом РФА аналізу (D8 ADVANCE і ДРОН-4) в Cu-K_α випромінюванні. Прямі дослідження структури отриманих покриттів на основі системи (Zr-Ti-Cr-Nb) N були проведені за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа JEOL JEM-2100.

Таблиця 2.4 Параметри отримання покриттів на основі системи (Zr-Ti-Cr-Nb)N

№ серії	Матеріал	I_a , А	P_N , Па	U_n , В
1	Zr+Ti+Cr+Nb	110	0,3	-100
2			0,7	-100
3			0,3	-200
4			0,7	-200
5*			0,7	-200

* Застосовувалася імпульсна стимуляція

Мікротвердість покриттів вимірювалася автоматизованим твердоміром AFFRI DM-8 методом Віккерса. Відбитки були зроблені на відстані 1,0 мм один від одного. Для кожного зразка було проведено по 10 вимірювань. Для вимірювання когезійної міцності використовувався скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Подряпини були зроблені на покриттях при безперервному збільшенні значень навантаження сферичного алмазного індентора “Rockwell C” з радіусом кривизни 200 мкм та реєстрацією таких параметрів, як акустична емісія, коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора.

2.1.6 Ti-Zr-Cr-Nb-Si-N

Катод з Ti-Zr-Nb-Cr-Si (Ti – 39,96 wt.%, Cr – 17,08 wt.%, Zr – 30,19 wt.%, Nb – 9,67 wt.%, Si – 3,1 wt.%) системи виготовлявся методом вакуумно-дугової плавки в атмосфері високочистого аргону. Синтез покриттів здійснювався на установці “Булат 6” методом вакуумно-дугового осадження. У результаті були отримані 3 серії зразків: 1 – $P_N = 0,3$ Па, $U_n = 100$ В (№752); 2 – $P_N = 0,46$ Па, $U_n = 200$ В (№751); 3 – $P_N = 0,46$ Па, $U_n = 200$ В (№750) із застосуванням імпульсної стимуляції.

Елементний аналіз поверхні покриття проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопа з ЕДС-аналізом (Novascan 450). Дослідження структури та фазового складу проводилися на рентгенівському дифрактометрі (ADVANCE, Bruker). Дослідження трибологічних властивостей нітридних покриттів проводилися на автоматизованій машині тертя High-Temperature Tribometer фірми "CSM Instruments", Швейцарія, на повітрі за схемою кулька-диск при температурі $T = 20^\circ\text{C}$. В якості контртіла використовувалась кулька діаметром $d = 6$ мм, виготовлена з сертифікованого спеченого матеріалу Al_2O_3 .

2.1.7 Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-N

Катоди з ВЕСів системи (Ti-Hf-Zr-Nb-V-Ta) виготовлялися за допомогою вакуумно-дугової плавки в атмосфері високочистого аргону Ar. Одержання нітридних покриттів проводилося методом вакуумно-дугового випаровування катоду в установці «Булат-3Т-М». Для отримання нітридів у камеру прискорювача напускали атомарний азот при різних тисках та потенціалах, що подаються на підкладку (Табл. 2.5) [61, 63, 65].

Дослідження фазового складу покриттів проводилися за допомогою рентгенівських дифрактометрів ДРОН-4М у випромінюванні CrK_α та RINT-2500 V з використанням позиційно-чутливого пропорційного лічильника (PSPC/MDGT). Робочі значення напруг і струму рентгенівського дифрактометра становили 40 кВ і 300 мА, відповідно.

Таблиця 2.5 – Параметри осадження та концентрації отриманих покриттів Ti–Hf–Zr–V–Nb–Ta–N.

Номер Серії	Номер зразка	U, В	P _N , Torr	Концентрація, ат.%						
				N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	663	50	3·10 ⁻³	54,00	7,03	8,52	11,30	5,02	9,93	4,20
	664	70	4·10 ⁻³	55,00	10,76	7,71	8,06	5,85	8,38	4,24
	665	50	3·10 ⁻⁴	46,00	9,04	9,80	12,81	5,60	12,13	4,62
	667	50	7·10 ⁻⁴	45,70	9,05	9,85	12,91	5,65	12,18	4,67
2	578	50	7·10 ⁻³	53,00	9,72	8,44	9,42	6,54	8,10	4,78
	578	50	3·10 ⁻³	54,00	9,38	8,20	9,10	6,54	8,10	4,78
	578*	50	7·10 ⁻⁴	44,00	9,00	11,00	12,00	7,00	12,00	5,00
	578**	50	7·10 ⁻⁴	46,00	10,00	11,00	9,00	10,00	10,00	4,00
Катод			-	-	21,52	18,77	15,50	10,20	18,2	15,81

* – концентрація визначена за допомогою POP – аналізу (до імплантації)

** - після імплантації

Для аналізу елементного складу використовувалися два методи: мікроаналіз за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДА) на растровому електронному мікроскопі JEOL-7000F (Japan), а також ВІМС-аналіз за допомогою спектрометра (ULVAC-PHI TRIFT V nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan).

Вимірювання мікротвердості проводились на приладі REVETEST (Switzerland), а нанотвердість та модуль пружності досліджувалися в динамічному режимі на Triboindenter TI-950 (HYSITRON, Inc.).

Опромінення зразків атомами N⁺ з енергією 60 KeV проводили на напівпромисловому імпланторі (Інститут фундаментальних і прикладних досліджень Польської академії наук, м. Варшава) в вакуумі, при густині струму іонів не більше ніж 0,1 mA/cm².

2.2 Багатошарові покриття

2.2.1 AlN-TiB₂-TiSi₂

Покриття отримані методом імпульсного магнетронного розпилення на підкладки зі сталі 12Kh18N10T та монокристалічного кремнію Si (100). В якості матеріалу, який випаровується були обрані високотемпературні композиційні системи AlN-TiB₂ з добавкою TiSi₂. Осадження проводили протягом 35 хв при парціальному тиску Ar в камері ~ 0,1 Па. Імпульсна напруга, що подається на мішень, яка розпилюється, становило -700 В, потенціал зміщення на підкладці -200 В.

Дослідження морфології і елементного складу поверхні проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа з енергодисперсійним аналізом JEM-7001TTLS (JEOL) та електронного мікроскопа ARM-200F (JEOL). Для аналізу структурно-фазового стану використовували дифрактометр Rigaku RINT-2500V в CrKa випромінюванні за допомогою методу фотоелектронної мікроскопії на SPECS Sage HR 100 спектрометрі. Аналіз структури та фазового складу проводився за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (HRPEM, JEOL JEM-2100F) з високою роздільною здатністю з енергією електронів до 200 кеВ.

Механічні характеристики покриттів AlN-TiB₂-TiSi₂ (твердість і модуль пружності) визначали методом наноіндентування на приладі Hysitron TI 950 Triboindenter. Для вимірювань використовували тригранний індентор Берковича.

2.2.2 TiN/MoN

Для осадження наноструктурних багатошарових покриттів з TiN/MoN використовували вакуумно-дугову установку "Булат-6" з двома випарниками (Ti та Mo). Установка оснащена джерелом постійної напруги (від 5 до 1000 В), генератором імпульсної напруги з регульованою амплітудою імпульсів у межах 0.5 ÷ 2 кВ і частотою проходження 0.5 ÷ 0.7 кГц. Отримані нанорозмірні шари (з

TiN та MoN) мали товщину близько 2, 10, 20, 40 нм, загальна товщина покриття варіювалась від 6,8 до 8,2 мкм.

Для отримання повної інформації про елементний складі покриттів був використаний метод РЗР на іонах He⁺ з енергією 1,5 MeV (кут розсіювання $\theta = 170^\circ$). Дослідження мікроструктури і елементного складу покриттів проводили за допомогою декількох електронно-іонних растрових мікроскопів (Quanta 200 3D, Quanta 600 FE-SEM), оснащених детектором рентгенівського випромінювання системи PEGASUS 2000, JEOL-7001F з мікроаналізаторах ЕДА (Японія). Структуру і фазовий склад покриттів вивчали за допомогою РФА-аналізу (Bruker Advanced 8) в CuK_α випромінюванні. Вимірювання твердості і модуля пружності проводили на установці виробництва компанії CSM (Швейцарія). Трибологічні дослідження проводили за допомогою скреч-тесту REVETEST (CSM Instruments), де вимірювали коефіцієнт тертя μ , стійкість до зношування та акустичну емісію.

2.2.3 MoN/TiSiN та MoN/CrN

Покриття MoN/TiSiN та MoN/CrN осаджувались на сталеві підкладки за допомогою викуумно-дугового випаровування катода на установці Булат 6–М [62]. Тиск робочої атмосфери (азота) в камері для покриттів серії MoN/TiSiN складав $P_N = 0,08 \div 0,67$ Па, а для покриттів MoN/CrN – $P_N = 0,09 \div 0,4$ Па, швидкість осадження – 3 нм/с. Осадження проводилось з двох мішеней: катодів з молібдена та хрому – при фіксованому часі витримки та безперервному обертанні закріплених зразків зі швидкістю 8 обертів/хв. Загальна товщина покриттів складала 7÷10 мкм, час осадження – одна година. Для покриттів MoN/TiSiN кремній попередньо вводився в титанову мішень, а звідти потрапляв до покриття в кількості 0,8 – 1 ат.% для підсилення нітридоутворення в шарах TiN та отримання композиції (Ti,Si)N. Для цієї серії зразків на підкладки з нержавіючої сталі подавався сталій від'ємний потенціал $U_n = -100$ В та -200 В, для покриттів серії MoN/CrN – $U_n = -20$ В та -50 В.

Структурно-фазовий аналіз проводився методом рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні CuK_α : для покриттів серії MoN/TiSiN на установці ДРОН-4, причому розділення профілів на складові фрагменти здійснювалось з використанням програмного забезпечення Powder Cell. Для покриттів серії MoN/CrN – X’Pert PANanalytical з кроком $0,05^\circ$ в діапазоні кутів $2\theta = 30 \div 80^\circ$, розділення профілів відбувалося з застосуванням програми “NewProfile”. Елементний склад покриттів MoN/TiSiN отриманий зі спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання, що генерується електронним пучком у растровому електронному мікроскопі (PEM) FEI Nova NanoSEM 450. Спектри отримували на енергодисперсійному спектрометрі рентгенівського випромінювання фірми PEGASUS, встановленому в мікроскопі. Елементний аналіз та дослідження поперечних перерізів покриттів MoN/CrN проводилися з використанням методів растрової електронної мікроскопії з мікроаналізом на мікроскопі JEM-7001 TTLS (JEOL) в режимах SEI та COMPO. Зразки з покриттями розрізались алмазним диском на приладі Buehler IsoMet Lowspeed Saw, потім частина покриття на зрізі витравлювалась сфокусованим іонним пучком (іонами галію) JEOL JIB-4000 Focused Ion Beam System. Для аналізу профілів розподілу елементів по глибині покриття використовувався потік іонів He^+ з енергією 1,4 MeV методом резерфордівського зворотнього розсіяння йонів з роздільною здатністю детектора по енергії 16 keV. Для розрахунку профілей елементів в покритті використовувалось програмне забезпечення RESOLNRA. Для елементного аналізу також використовувався метод вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Дослідження були проведені на установці SAJW 05, обладнаною аргонною іонною гарматою Physical Electronics та квадрупольним мас-аналізатором QMA 410 Balzers. Перед початком досліджень проводилась попередня реєстрація спектрів мас з метою калібрування установки. Розміри витравленого кратера складала $2,5 \times 2,5$ мм, енергія пучка йонів задавалася рівною 1,72 keV, струм – $0,3 \cdot 10^{-6}$ А, при цьому середня швидкість розпилення складала 0,65 нм/хв. Вторинні іони реєструвалися лише в центральній частині кратера, площа якої складала 15 % від загальної

площі кратера. Низькі значення енергії пучка дозволили позбутися від ефекту змішування йонів, що виникає підчас розпилення матеріалу покриття. Вимірювання твердості проводилися на приладі ДМ-8 з використанням пірамідки Вікерса, навантаження на яку складало 50 г для покриттів серії MoN/TiSiN та 500, 100, 50, 20 г для покриттів серії MoN/CrN.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ

3.1 Nb-Al-N

На рис. 3.1, а показані рентгendifракційні спектри плівок Nb-Al-N при різних I_{Al} . Відмічені піки відповідають структурі $B1-NbN_z$. При цьому в інтервалі кутів дифракції $2\theta = 18 \div 30^\circ$ проявляється складова від аморфної фази, яка на підставі попередніх досліджень може бути ідентифікована як аморфна фаза нітриду алюмінію. Видно, що рефлекс (200) є основним, що свідчить, що для всіх I_{Al} при відносно невеликому постійному потенціалі зміщення на підкладці -50 В формуються кристаліти з переважною орієнтацією росту з віссю [100], перпендикулярній площині поверхні. На рентгенограмах рефлекси (200) і (400) асиметричні (у бік великих кутів). Розподіл профілів цих рефлексів виявив наявність двох складових з подібним типом кристалічної решітки, але з двома характерними періодами. На рис. 3.1, б показані результати деконволюції піків (200) і (400) на гауссіана для плівки, осадженої при 150 мА (крива 2 на рис. 3.1, а). Криві 1 на рис. 1, б відповідають кубічному нітриду ніобію з постійною решітки $a = 0.439 \div 0.438$ нм. Гауссова крива 2 може бути віднесена до кубічного NbN з малим вмістом алюмінію за типом заміщення з $a = 0.428 \div 0.429$ нм, що характерно для системи Nb-Al-N зі співвідношенням атомів алюмінію і ніобію в решітці 1/2 (приблизний склад $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$).

Для визначення субструктурних характеристик використовувався метод апроксимації двох порядків дифракційних рефлексів. Використовувалася пара (200) - (400). Результати визначення субструктурних характеристик наведено на рис. 2. Видно, що зі збільшенням струму I_{Al} в напрямку осі текстури [100] відбувається збільшення розміру кристалітів і величини мікродеформації як для кристалітів NbN_z так і для кристалітів фази $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (залежності 2 на рис. 3.2).

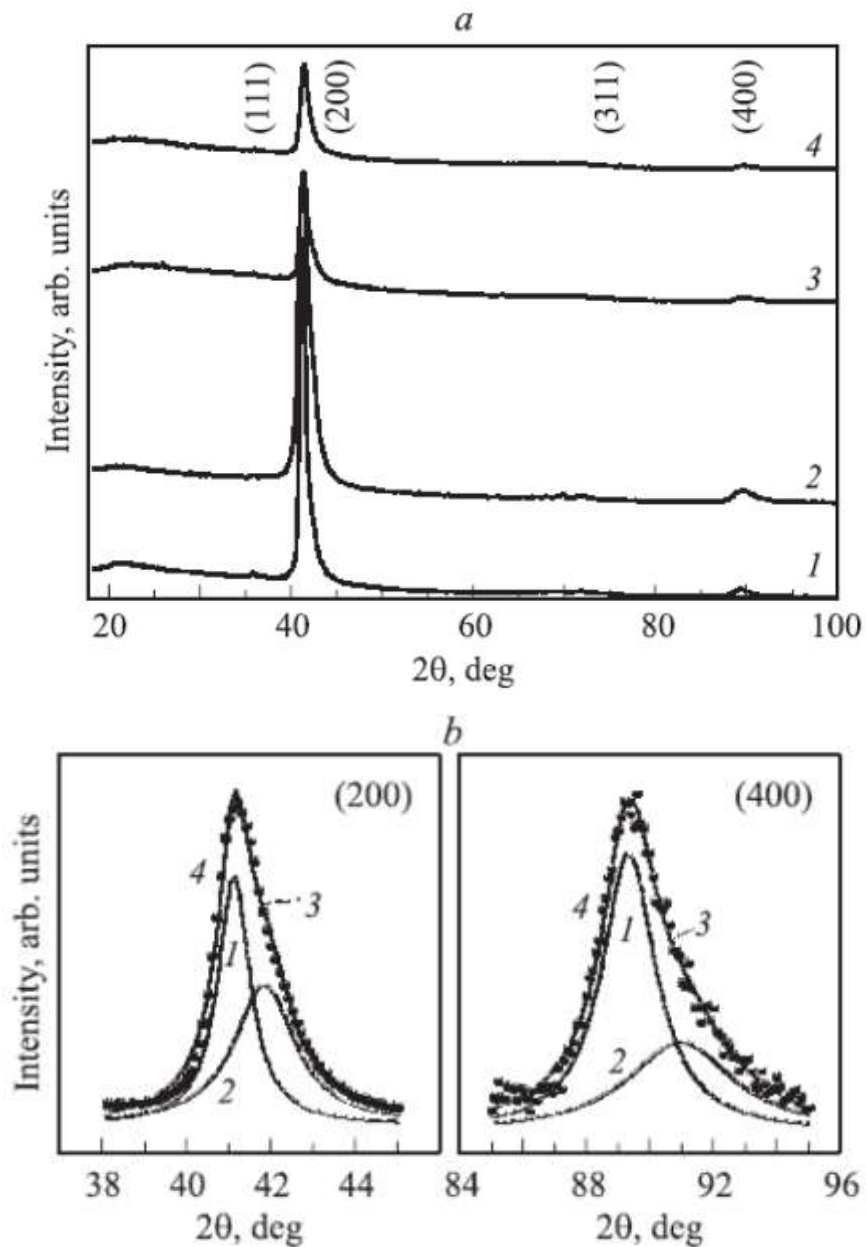


Рисунок 3.1 – а) РФА-спектри покриттів Nb-Al-N, осаджених при $I_{Al} = 100$ (1), 150 (2), 250 (3) і 300 мА (4). б) Ділянка з розділенням на складові дифракційного профілю покриття Nb-Al-N, осадженого при $I_{Al} = 150$ мА. 1 – NbN_z, 2 – Nb_{0.67}Al_{0.33}N, 3 – сумарна апроксимуюча крива, 4 – точки вихідного масиву даних

Різде зменшення розміру кристалітів і величини мікродеформації при найбільшому значенні струму $I_{Al} = 300$ мА може бути обумовлено як процесами відпалу, так і впорядкуванням дефектної структури з утворенням нових границь за типом процесу полігонізації.

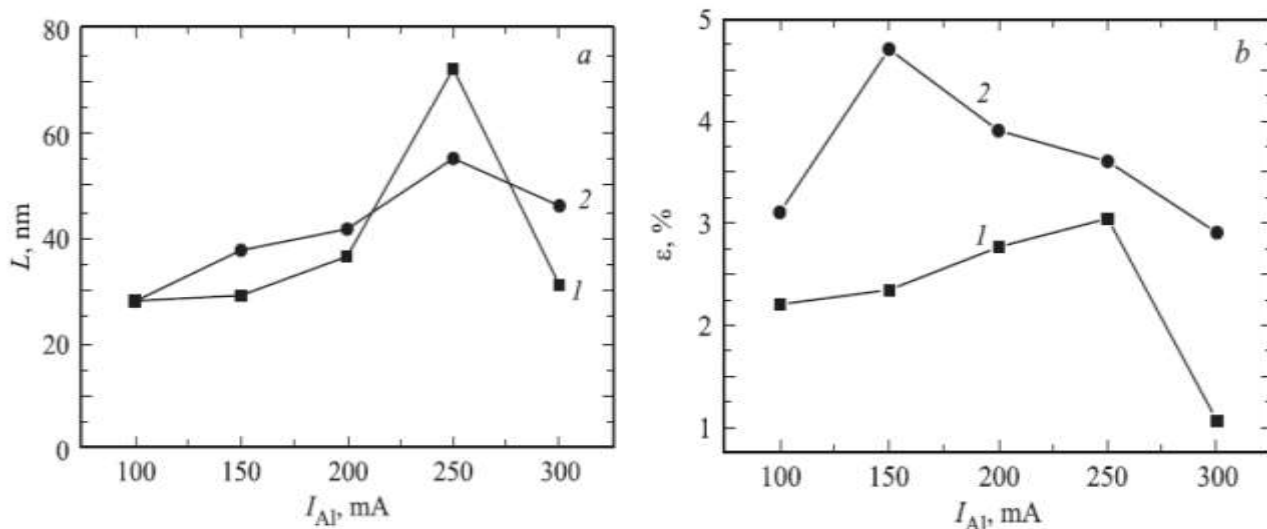


Рисунок 3.2 – Залежності субструктурних характеристик від I_{Al} (а – середнього розміру кристалітів L , б – мікродеформації ϵ), для різних кристалічних складових. 1 – NbN_z , 2 – $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$ (або Nb_2AlN)

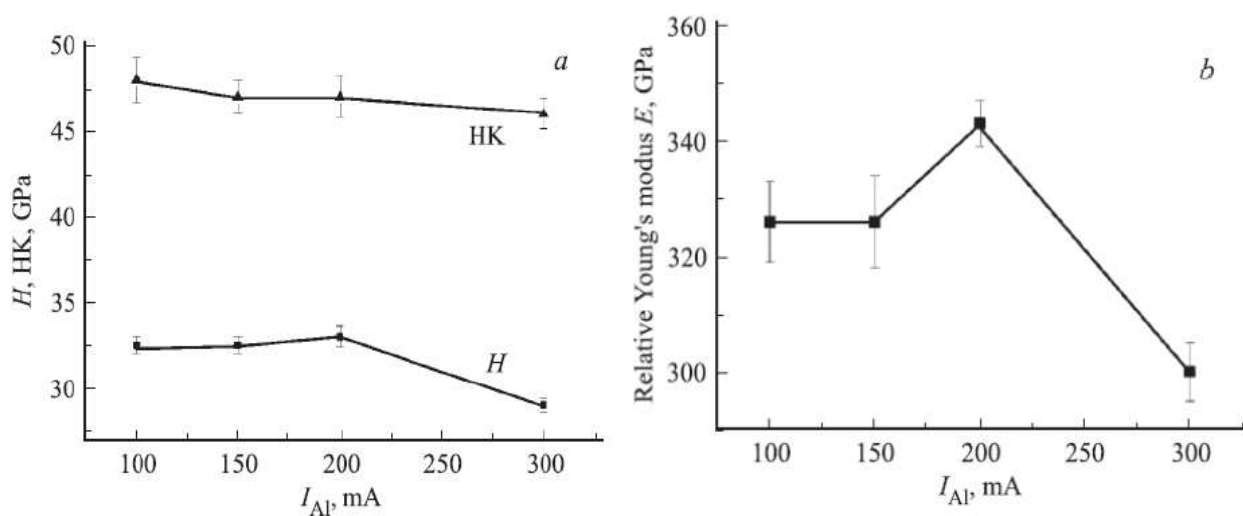


Рисунок 3.3 – Нанотвердість (H), твердість за Кнупу (HK) (а) і модуль пружності (E) (б) залежно від I_{Al} для покриттів $Nb_{0.67}Al_{0.33}N$

Результати наноіндентування і мікроіндентування досліджуваних покриттів представлені на рис. 3.3. Порівняння результатів, наведених на рис. 3.2 і 3.3, показує, що має місце кореляція між механічними характеристиками і величиною мікродеформації в покриттях Nb-Al-N. Нанотвердість, пружний модуль і твердість по Кнупу максимальні для плівок Nb-Al-N з розміром зерен в

області 30-40 нм. Підвищення нанотвердості від 28 ГПа для плівки NbN до 32 ГПа для плівки Nb-Al-N, очевидно, пов'язано з формуванням нанокompatитної структури цієї плівки. Нами відмічено, що твердість за Кнупом вище, ніж нанотвердість, на ~ 50%. Ця обставина може бути обумовлена тим, що наноіндентування відбувається в динамічному режимі, у той час як твердість по Кнупу визначається при статичному режимі.

Для того щоб перевірити свої висновки про структуру плівок Nb-Al-N ми виконали *ab initio* розрахунки $V1-NbN_z$, твердих розчинів $V1-Nb_{1-x}Al_xN$, гетероструктур $V1-NbN(001)/V1-AlN$ і впорядкованої фази Nb_2AlN . Для обмінно-кореляційного потенціалу використано узагальнене градієнтне наближення. Моделювання в рамках молекулярної динаміки виконано з використанням NVT (канонічного) ансамблю при 1400 К з наступним охолодженням до 0 К і статичної релаксацією. Розглядалися 96-атомні структури, побудовані шляхом транслявання 8-атомної ($2 \times 2 \times 3$) $V1$ -осередки. Склади твердих розчинів і гетероструктур обрані однаковими. Осередок Nb_2AlN (просторова група $R\bar{6}3 / mmc$, N 194) складається з восьми атомів. Розглянуті структури включають всі можливі конфігурації системи $Nb_{1-x}Al_xN$. РФА-спектри розраховані з використанням програмного забезпечення PowderCell-2.4.

На рис. 3.4 показані атомні конфігурації гетероструктур $V1-NbN_z(001)/1ML V1-AlN$ і $V1-NbN_z(001)/2ML V1-AlN$, а також твердих розчинів $V1-Nb_{1-x}Al_xN$. Аналіз повних енергій вказує, що тверді розчини $V1-Nb_{1-x}Al_xN$ для $x < 0.33$ повинні розпадатися і для цих концентрацій може утворюватися нанокompatитна структура з інтерфейсом $V1-AlN$. Використовуючи атомні конфігурації, отримані в результаті *ab-initio* розрахунків, ми вирахували дифрактограми для $V1-NbN_z$, $V1-Nb_{1-x}Al_xN$ ($x \sim 0.33$) і Nb_2AlN . Порівняння розрахункових і експериментальних даних показує, що рефлекси близько $2\theta \sim 32^\circ$, пов'язані з гетероструктурою, і близько $2\theta \sim 38^\circ$, обумовлені фазою Nb_2AlN , що не проявляються в експериментальних спектрах.

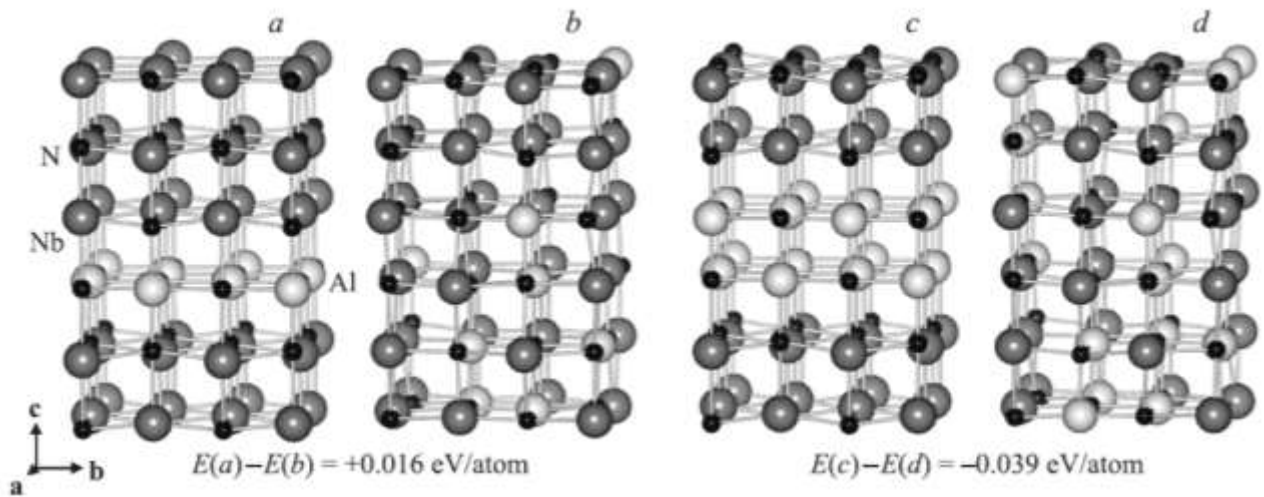


Рисунок 3.4 – Атомні конфігурації гетероструктури B1-NbN_z (001)/1ML B1-AlN (a), твердого розчину Nb_{0.83}Al_{0.17}N (b), гетероструктури B1-NbN_z(001)/2ML B1-AlN (c), твердого розчину Nb_{0.67}Al_{0.33}N (d). Склад структур, показаних на частинах a і b, однаковий; склад структури на частини c дорівнює складу гетероструктури на частини d. Зверху вказана різниця повних енергій гетероструктури та відповідного твердого розчину з хаотичним розташуванням атомів в металевій решітці.

Тому можна припустити, що наші плівки не містять ні Nb₂AlN, ні епітаксійних шарів B1-AlN, а, швидше за все, складаються з кристалітів B1-NbN_z і B1-Nb_{1-x}Al_xN (x ~ 0.33).

3.2 Ti-Si-N

Структурний аналіз Ti-Si-N покриттів до (a) та після (б) імплантації іонами Cu⁺ з $D = 2 \times 10^{17}$ іонів/см², $E = 60$ кеВ представлений на рисунку 3.5. Було встановлено, що всі Ti-Si-N покриття мали полікристалічну структуру з сильним вкладом кристалічних площин з орієнтацією TiN (111) і Ti₂N (200).

Був розрахований параметр решітки $a_0 = 4.240$ Å, що відповідає ГЦК (111) та (222) кристалічній структурі TiN, параметр решітки $a_0 = 4.09$ Å, що відповідає ОЦК (112), (103) та (200) кристалічній структурі Ti₂N. Аналіз розрахованих

даних решітки для TiN після імплантації виявив незначне розширення решітки в напрямку (111) – 0,0153 Å та напрямку (222) – 0,0045 Å.

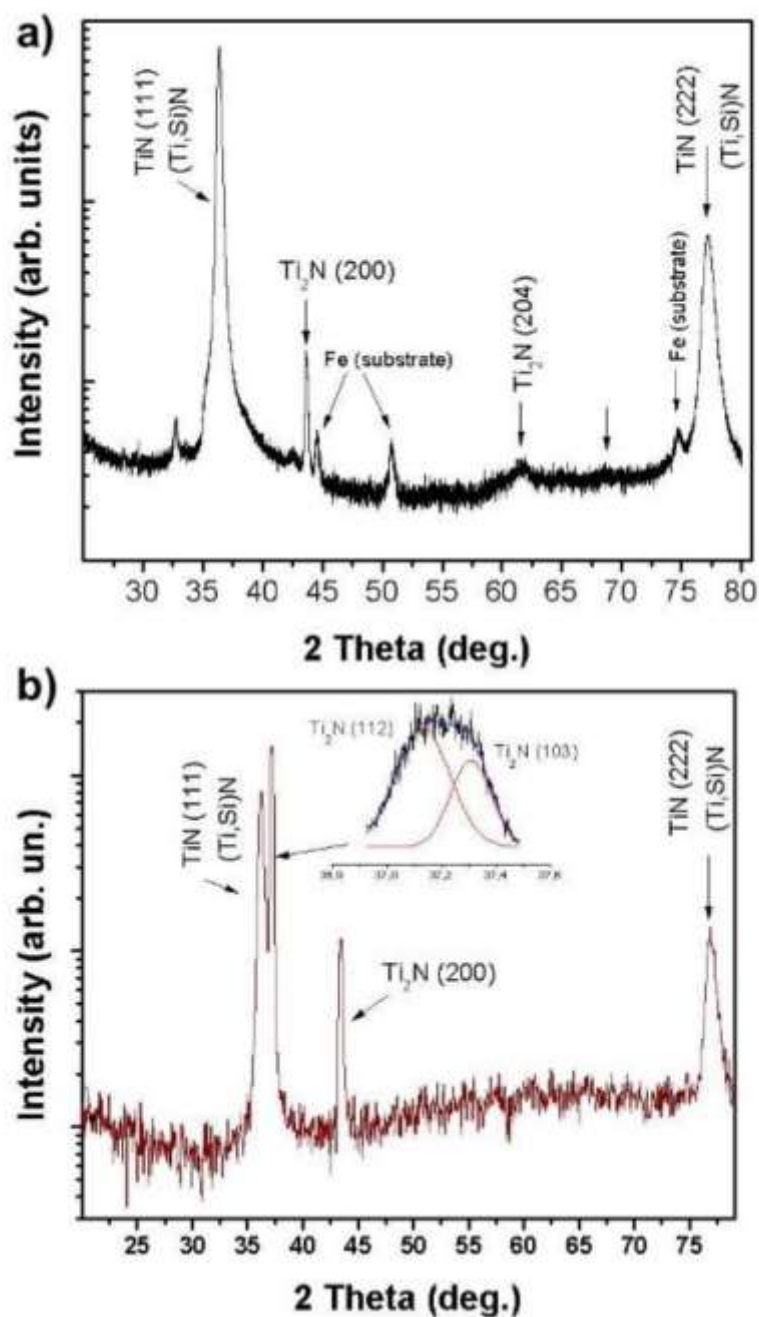


Рисунок 3.5 – а) РФА-спектри покриттів Ti-Si-N: а) до імплантації; б) після імплантації іонами Cu- з $D = 2 \times 10^{17}$ іонів/см², $E = 60$ кеВ

Оцінка області когерентного розсіювання з використанням методу Шеррера показала, що розмір нанозерен збільшується з 42,1 нм (після

осадження) до 54,55 нм (після імплантації) для TiN, в той час як для Ti₂N нанозерен спостерігається зменшення від 39,82 нм до 33,56 нм після імплантації.

З ЕДА- аналізу елементний склад покриття після імплантації іонами Cu становить: C_N = 46.8 ат.%, C_{Ti} = 35.99 ат.%, C_{Cu} = 2.19 ат.%, C_{Si} = 0.30 ат.%, C_O = 3.58 ат.% та C_C = 10.64 ат.%.

Результати досліджень на просвічуючому електронному мікроскопі представлені на рис. 3.6. Показано, що покриття мають кристалічну структуру, що узгоджується з РФА-результатами. Загальна товщина покриттів становить 1,2 мкм.

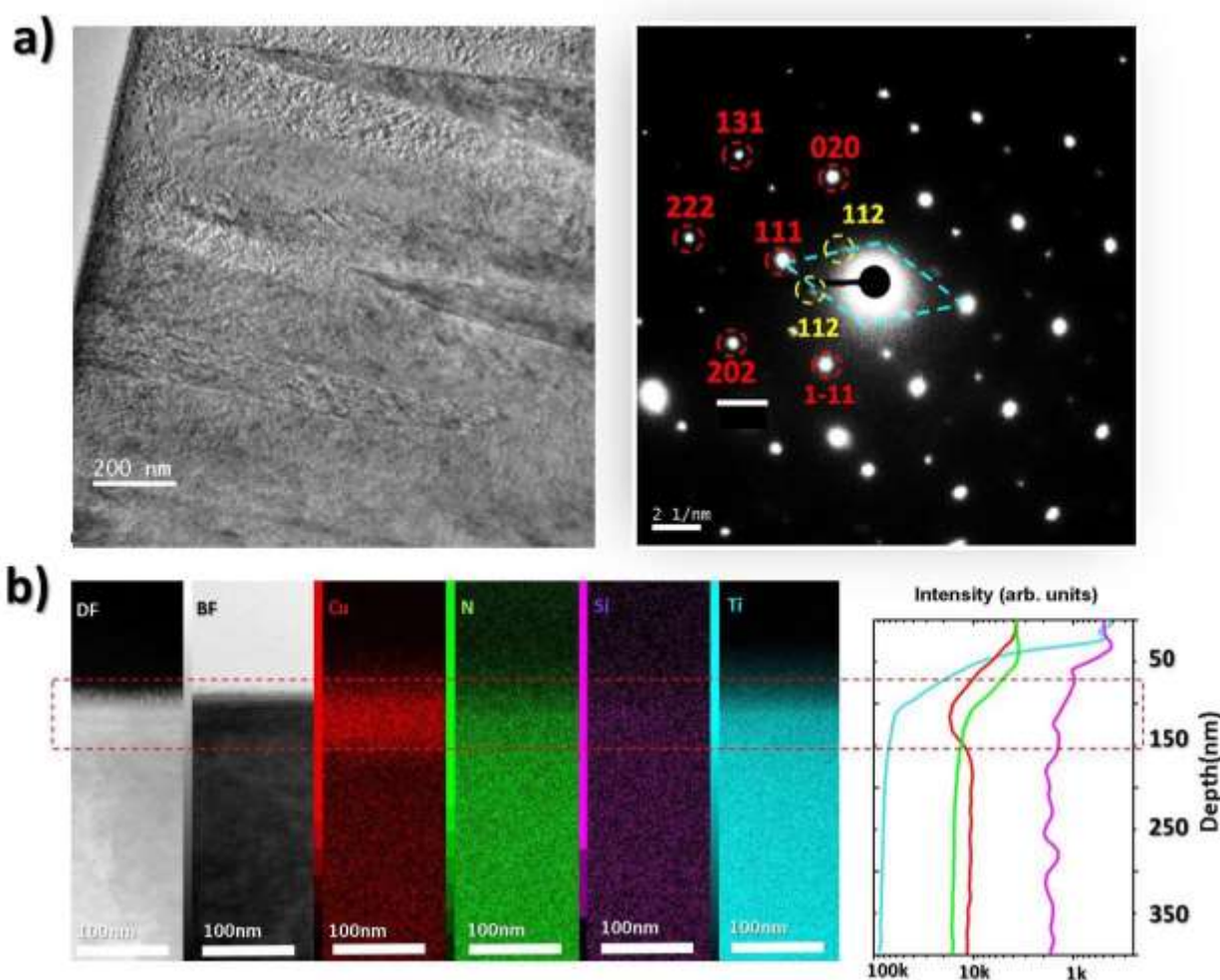


Рисунок 3.6 – а) Мікрофотографії високої роздільності Ti-Si-N покриттів та відповідна електронограма; б) карта розподілу складових елементів

З електронограми (рис. 3.6 б) видно наявність рефлексів, які відповідають ГЦК решітці TiSiN та Ti₂N фазам. Дослідження елементного складу ЕДА-

методом виявили чіткі піки від Si, N і Ti з відповідними концентраціями $C_{Ti}=43,9\%$ $C_{Si}=0,30\%$ $C_N=49,49.5\%$. Наявність незначної концентрації Cu пов'язано з особливостями експерименту, а саме із розміщенням поперечного перерізу Ti-Si-N покриття в сітці з Cu.

Результати досліджень механічних характеристик представлені на рис. 3.7.

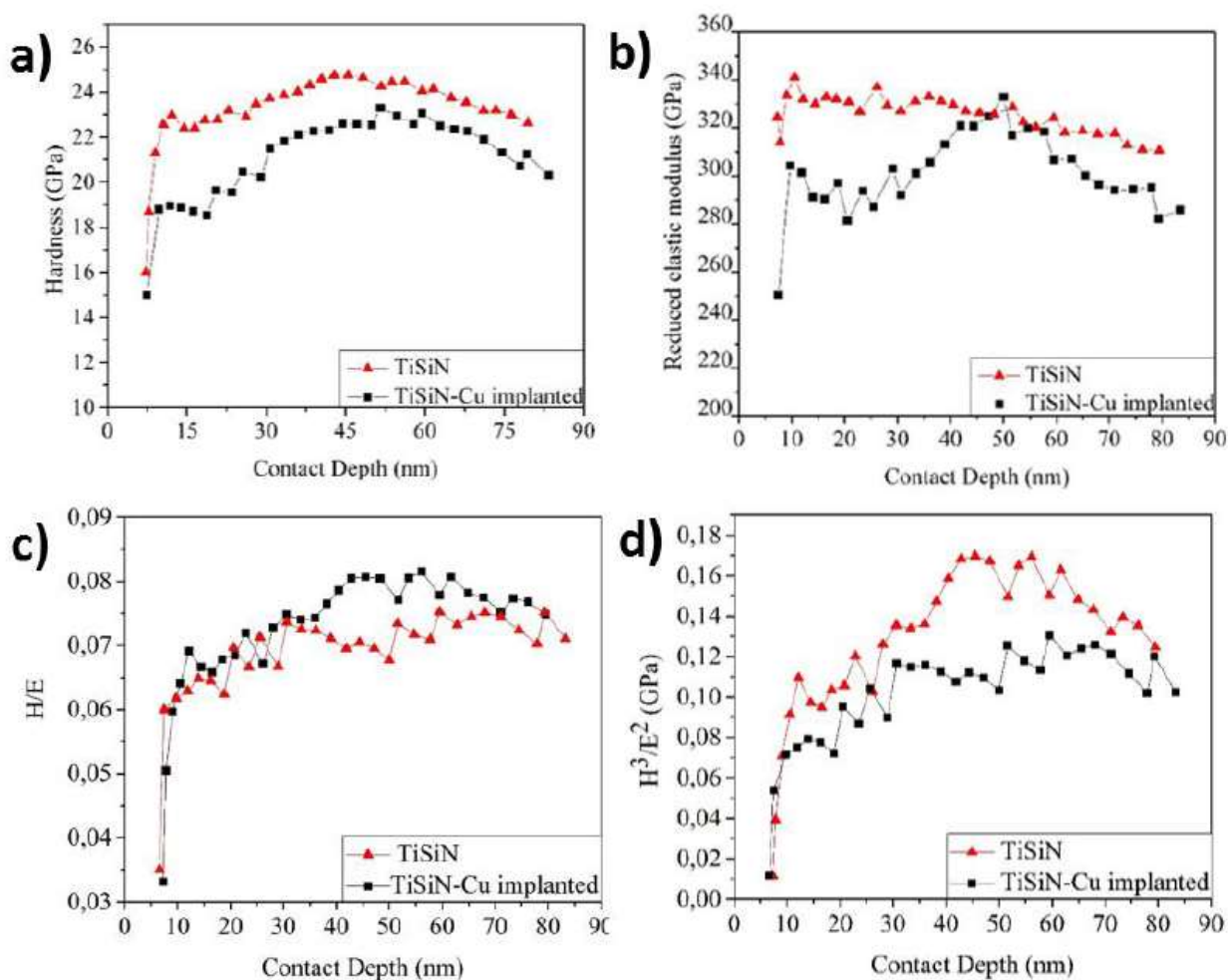


Рисунок 3.7 – а) Твердість, б) модуль пружності с) H/E та д) H^3/E^2 коефіцієнти залежно від глибини контакту для Ti-Si-N покриттів після осадження та після іонної імплантації іонів Cu^+ з $D = 2 \times 10^{17}$ іон/см², $E = 60$ кеВ

Видно, що Ti-Si-N покриття після осадження демонструють середнє значення твердості в 23,52 ГПа та модуль пружності – 320 ГПа. Після імплантації іонами Cu^+ спостерігається значне зменшення модуля пружності до 290 ГПа та твердості до 20,36 ГПа.

3.3 Ti-Zr-Nb-N

Аналіз фрактограмм зламу покриттів (TiZrNb)N, одержаних за умов різного парціального тиску азоту, свідчить про формування стовпчикової структури, характерної для покриттів, одержаних методом вакуумно-дугового осадження (рис. 3.8). Результати досліджень фрагментів дифрактограм зразків із покриттями (TiZrNb)N свідчать, що покриття має ГЦК структуру, а також слабкий пік в області $2\theta = 38^\circ$ від включень з ОЦК ґратками, характерними для крапельної фракції, що утворюється при вакуумно-дуговому осадженні покриттів.

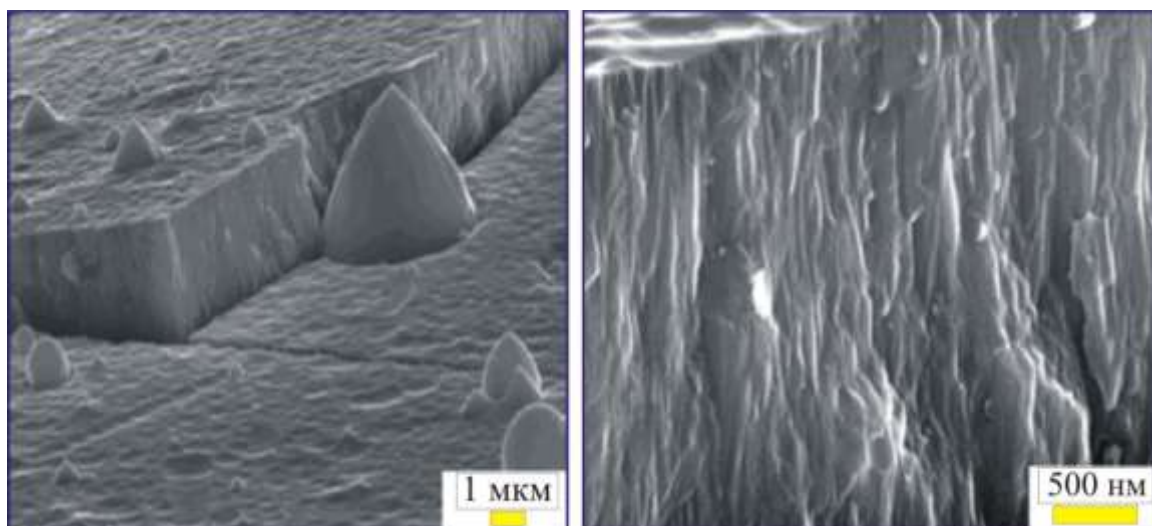


Рисунок 3.8 – Фрактограми зламу (TiZrNb)N покриття, одержаного при тиску азоту $P_N = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., при різному збільшенні

При зростанні тиску реакційного газу спостерігається помітне посилення відносної інтенсивності дифракційних піків від сімейства площин $\{111\}$ кубічної ГЦК ґратки нітридної фази (TiZrNb)N покриття, що свідчить про підвищення досконалості переважної орієнтації зростання кристалітів із віссю $[111]$, перпендикулярній площині поверхні (рис. 3.9). Визначені методом апроксимації розміри кристалітів зі збільшенням тиску азоту зростають від 10 нм (при найнижчому тиску 3×10^{-4} мм рт. ст.) до 63 нм (при найвищому тиску 4×10^{-3} мм рт. ст.).

Результати вимірювань твердості для покриттів (TiZrNb)N свідчать, що максимальна твердість $HV_{0,05} = 44,57$ ГПа досягається при тиску реакційного газу $P_N = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст., і згідно класифікації ці покриття можна віднести до надтвердих ($HV_{0,05} \geq 40$ ГПа).

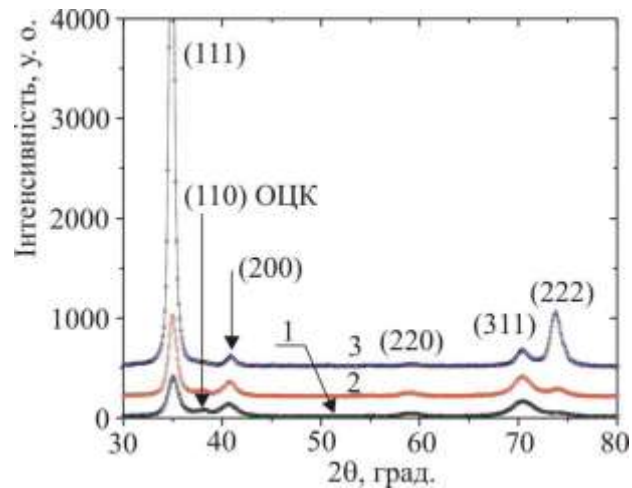


Рисунок 3.9 – Фрагменти дифрактограми покриттів (TiZrNb)N, одержаних за умов різного парціального тиску азоту: $P_N = 3 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (серія 1); $P_N = 7 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (серія 2); $P_N = 4 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. (серія 3). Індеси площин без позначення відносяться до ГЦК фаз (TiZrNb)N, а індеси ОЦК до фази на основі Ti, Zr, Nb

Результати адгезійних випробувань зразків з покриттями (TiZrNb)N у порівнянні з покриттями (TiZrSi)N свідчать, що вміст атомів кремнію призводить до підвищення крихкості покриттів при малих навантаженнях ($LC_3 = 24,3$ Н), що пов'язано з появою великого скупчення відколів, а для покриттів (TiZrNb)N ($LC_3 = 36,4$ Н (3 серія)).

3.4 Ti-Hf-Si-N

Виходячи з результатів дослідження елементного аналізу покриттів методом ЕДС, можна стверджувати, що концентрація елементів в покритті розподілена наступним чином: $C_N \approx 13.98$, $C_{Ti} \approx 33.72$, $C_{Si} \approx 5.04$, $C_{Fe} \approx 18.27$, $C_{Hf} \approx 29.00\%$ (серія 2). Використання РЗР і ВІМС-методів дозволило встановити

такі особливості елементного складу Ti-Hf-Si-N покриттів: 1) на поверхні глибиною до 15 нм спостерігається кисень, тобто відбувається формування окисленої плівки, яка оберігає покриття від подальшого процесу окислення; 2) за даними РЗР-аналізу концентрація Hf в покритті становить 10 ат.%, тоді як ВІМС-метод показує злегка завищене значення 12 ат.%; 3) для першої серії зразків, при товщині покриття 1 ± 0.012 мкм стехіометрія плівки становила $(\text{Ti}_{40}\text{Hf}_{10}\text{Si}_6)\text{N}_{44}$.

Рентгеноструктурні дослідження виявили формування двофазної структури, де одна фаза була ідентифікована нами як твердий розчин заміщення (Ti, Hf) N, а розмиті піки слабкої інтенсивності, які присутні на дифракційному спектрі в інтервалі кутів $2\theta = 40-60^\circ$, відносяться, очевидно, до спектру піків другої фази, а саме до $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 3.10, крива 3).

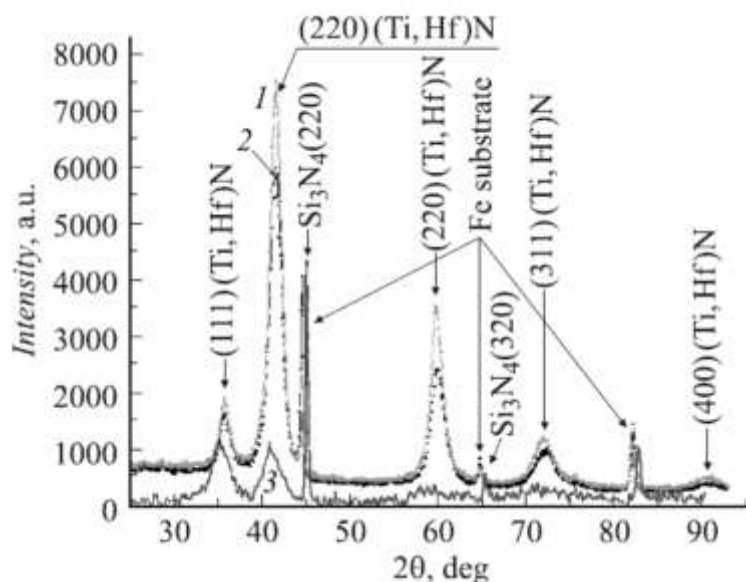


Рисунок 3.10 – Дифракційні спектри покриттів Ti-Hf-Si-N, отримані для наступних серій зразків: крива 1 – зразок №10 (серія 2), крива 2 – зразок №11 (серія 2), крива 3 – зразок №28 (серія 3)

З рис. 3.10, а видно, що при прямоточному режимі використанні плазмового потоку без сепарації формуються нетекстуровані полікристалічні покриття з досить великою відносною інтенсивністю піків (останнє при порівнянні товщині покриттів свідчить про відносно великий вміст в твердому розчині Hf, що має велику відбивну здатність у порівнянні з Ti). У разі подання

на підкладку невисокого потенціалу (-100 В) формується текстура з віссю [110]. У цьому випадку структура покриття складається з текстурованих і нетекстурованих кристалітів. Об'ємний вміст текстурованих кристалітів становить близько 40% від загального числа, а період решітки у порівнянні з нетекстурованими кристалітами збільшений.

У разі підвищення напруги до -200 В і використання схеми з сепарацією при осадженні формуються покриття зі зменшеними середніми розмірами кристалітів (до 5.0 нм) і значно зменшується об'ємна частка текстурованих кристалітів (близько 20 об.%). Причому в цьому випадку вісь текстури має орієнтацію [001]. Однак за величиною період решітки в цьому випадку перевищує період нетекстурованої фракції, що формується при подачі низького потенціалу на підкладку, і становить 0,4337 нм.

На рис. 3.11 зображені результати випробувань на скретч-тестері REVETEST зразка 23 при мінімальному навантаженні $LC_1 = 2.46$ Н і навантаженні початку появи першої тріщини $LC_2 = 10.25$ Н.

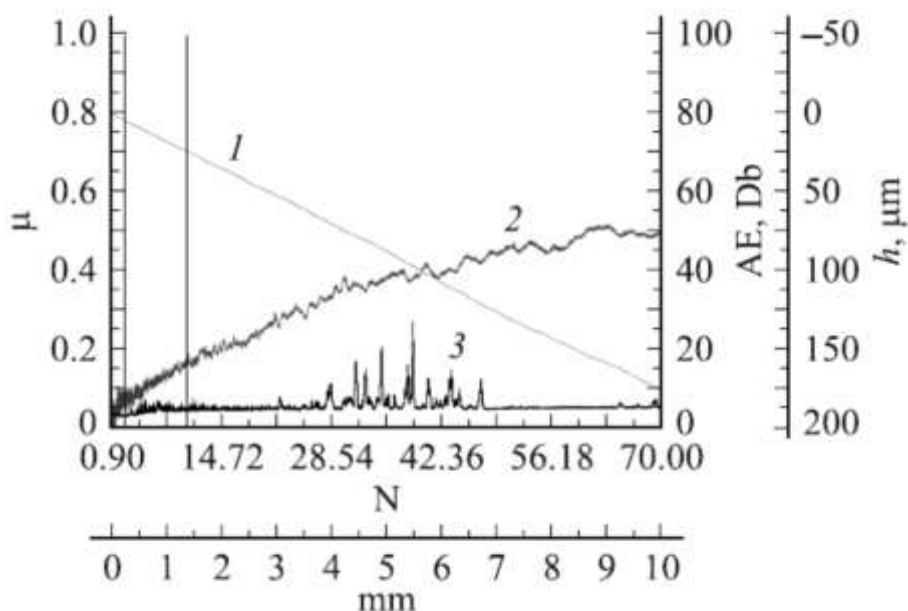


Рисунок 3.11 – Результати випробувань, проведені на скретч-тестері REVETEST зразка 23 (серія 1), дані для глибини проникнень h (1), коефіцієнта тертя μ (2) і акустичної емісії (АЕ) (3).

За результатами адгезійних випробувань когезійне руйнування покриття № 23 настає при мінімальному навантаженні $LC_1 = 2.38$ Н, а адгезійне руйнування (пластичне стирання покриття) настає при навантаженні початку появи першої тріщини $LC_2 = 9.81$ Н. Коефіцієнт тертя збільшується до 0,45, що говорить про не дуже високу твердість покриття.

У разі ж випробувань наступного зразка з покриттям №23 відбувається збільшення коефіцієнта тертя до 0,25 у зв'язку з високою шорсткістю покриття, а потім на етапі усталеного зносу коефіцієнт тертя становить 0,2.

3.5 Ti-Zr-Cr-Nb-N

Згідно дослідженням морфології поверхні основу матриці покриття складають комірочки та включення крапельної фракції до 6 мкм у діаметрі. Підвищення тиску азоту до 0,7 Па в процесі осадження не вносить особливих змін у морфологію поверхні. Інтегральний елементний аналіз показав, що матрицю приповерхневої області покриття складають Zr, Ti, Cr і Nb (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Елементний аналіз покриттів

№ серії	Концентрація, ат. %							
	Ti	Zr	Cr	Nb	N	C	O	Домішки
1	10,21	6,63	15,22	4,96	18,70	38,29	5,42	0,57
2	12,30	8,48	16,92	6,17	22,32	27,35	6,46	-
3	11,27	8,03	18,23	7,48	23,20	31,79	-	-
4	10,40	7,81	11,00	6,73	22,66	35,63	5,37	0,39

Великий вміст вуглецю на поверхні зразка можна пояснити складністю в розпізнаванні таких елементів, як С, N, O методом ЕДС через схожість їх електронної структури. У всіх отриманих покриттях характер розподілу елементів по концентраціях у складі поверхні має подібну закономірність $C_C > C_N > C_{Cr} > C_{Ti} > C_{Zr} > C_{Nb}$. Відзначимо також, що підвищення потенціалу

зміщення до 200 В призводить до помітного зниження концентрації атомів титану і хрому в складі поверхні. Це означає, що в процесі осадження покриття, відбувається розпилення частинок поверхні покриття з найменшою атомною масою.

Результати електронної мікроскопії та дифракційних досліджень (рис. 3.12) вказують на те, що в процесі конденсації системи перехідних металів Zr-Ti-Cr-Nb формується покриття на основі дрібнодисперсної структури. На електронограмах спостерігаються кільця, які належать ГЦК-фазі. Враховуючи елементний склад, можна стверджувати, що виявлена ГЦК-фаза має структурний тип NaCl. В її вузлах розташовуються металеві атоми цирконію, хрому, титану та ніобію.

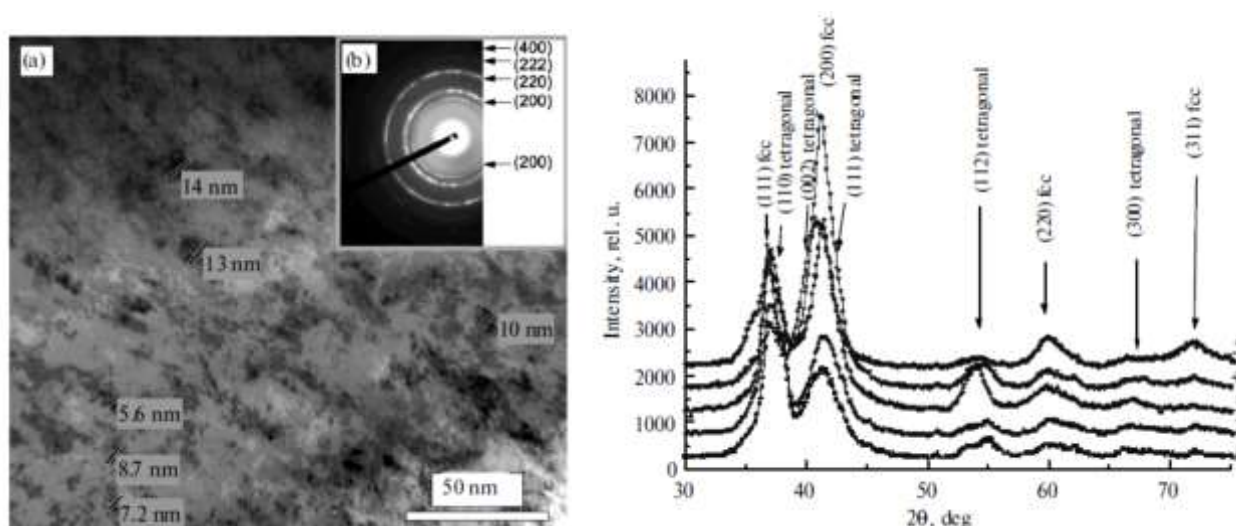


Рисунок 3.12 – Зображення електронної мікроскопії покриття системи (Zr-Ti-Cr-Nb)N: а) світлопольне зображення покриттів, б) мікродифракційна картина; спектри рентгенівського випромінювання на зразках серій № 1-5

Фазовий аналіз вказує на наявність ГЦК-фази TiN ($a = 0,243$ нм, $a_{табл} = 0,244$ нм) і тетрагональної модифікації Cr₂N. При збільшенні в покритті вмісту хрому на дифракційних спектрах відмічається посилення дифракційних максимумів від тетрагональної фази типу Cr₂N (тетрагональна решітка (просторова група P31m) з параметрами $a = 0,4800$ нм і $c = 0,4472$ нм) зі збільшеним періодом через підвищений вмісту азоту (порівняймо спектри 1-2 і

3-4). Визначений для кристалітів з ГЦК решіткою період і розмір областей впорядкування становить: для 1-ї – 0,4365 і 5,2 нм, для 2-ї – 0,4359 і 4,5 нм, для 3-ї – 0,441 і 5,1 нм, для 4-ї – 0,4381 і 6,9 нм, для 5-ї – 0,4371 і 7,3 нм.

У результаті дослідження механічних характеристик для системи (Zr–Ti–Cr–Nb)N показано, що для серії 1 твердість становить – 34,1 ГПа, для 2-ї – 35,8 ГПа, для 3-ї – 39,2 ГПа, для 4-ї – 43,1 ГПа, для 5-ї – 43,7 ГПа. Зростання мікротвердості спостерігається у покриттів з великими розмірами кристалітів, але отриманих у разі підвищення тиску азоту (до 0,7 Па), збільшенні потенціалу зміщення (до -200 В) і застосуванні імпульсної стимуляції.

На рис. 3.13 приведені крива зміни коефіцієнта тертя (μ) при переміщенні алмазного індентора по поверхні покриття системи (Zr–Ti–Cr–Nb) N (зразок №4), а також крива зміни сигналу акустичної емісії (АЕ). Як видно з отриманих даних, умовно процес руйнування покриття при дряпанні алмазним індентором можна розділити на кілька стадій. Спочатку відбувається монотонне проникнення індентора в покриття і з'являються перші тріщини (навантаження до 15,21 Н), коефіцієнт тертя (μ) підвищується, проте сигнал акустичної емісії підвищується незначно.

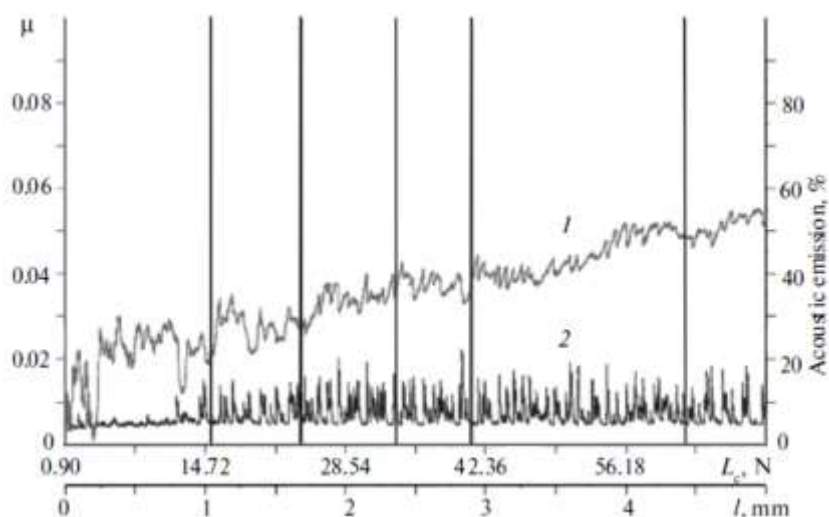


Рисунок 3.13 – Результати вимірювання коефіцієнта тертя і акустичної емісії (зразок № 4). У міліметрах представлена довжина шляху скрайбування

Надалі, зі збільшенням навантаження, відбувається поява шевронних і діагональних тріщин, що призводить до підвищення коефіцієнта тертя до значення 0,3. При навантаженні вище 14 Н різко зростає рівень амплітуди сигналу акустичної емісії, значення якої залишається приблизно на одному рівні до завершення випробувань. В подальшому, з підвищенням навантаження, що досягає 62 Н, відбувається локальне стирання покриття, аж до матеріалу підкладки (рис. 3.13).

3.6 Ti-Zr-Hf-V-Nb-N

У таблиці 3.2 наведені параметри осадження нітридів високоентропійної системи (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, а також результати їх елементного аналізу, проведеного за допомогою ЕДА.

Таблиця 3.2 – Параметри осадження покриттів (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N

№	U_n , В	P , Па	Концентрація, %						Параметр решітки, a , нм
			N	Ti	V	Zr	Nb	Hf	
504*	200	7×10^{-1}	–	44,00	5,00	30,00	5,00	14,00	0,4420
505	110	5×10^{-1}	49,15	16,63	5,91	8,17	8,88	11,26	0,4405
506	100	2×10^{-1}	49,05	22,92	5,04	6,84	7,47	8,68	0,4380
507	50	5×10^{-1}	51,13	25,31	4,72	5,70	6,31	6,84	0,4362
508*	100	1×10^{-1}	–	57,00	5,00	18,00	5,00	13,00	0,4380
509	100	3×10^{-2}	44,70	25,31	4,57	7,60	7,99	9,83	0,4376
510	50	2×10^{-1}	49,11	19,67	5,65	7,68	8,24	9,64	0,4395
512	200	8×10^{-2}	46,65	17,03	2,79	12,01	12,54	8,99	0,4435
513	40	8×10^{-2}	–	34,66	8,88	19,53	23,16	13,76	0,3371
514	200	2×10^{-1}	47,69	16,41	1,93	13,34	13,90	6,72	0,4435
515	200	3×10^{-2}	36,05	20,13	2,28	17,12	17,50	6,93	0,4433
523	200	$2,3 \times 10^{-1}$	43,44	17,80	1,45	16,39	16,99	3,92	0,4408

* – елементний аналіз даних зразків був отриманий за допомогою РЗР-спектрів

Як можна помітити, використовувалося декілька режимів осадження покриттів – при постійних значеннях потенціалу зсуву на підкладці $U_n = -50$ В, $U_n = -100$ В, $U_n = -200$ В використовувалися різні тиски робочого газу в камері. Таким чином, можна відслідковувати, як змінюється концентрація елементів у покритті при використанні різних параметрів осадження, а також як впливають параметри осадження на морфологію покриттів, на мікротвердість, модуль Юнга, зношування і т.д.

Результати рентгеноструктурного аналізу для всіх зразків, отриманих при різних умовах осадження (табл. 3.3), показані на рис. 3.14 і рис. 3.15.

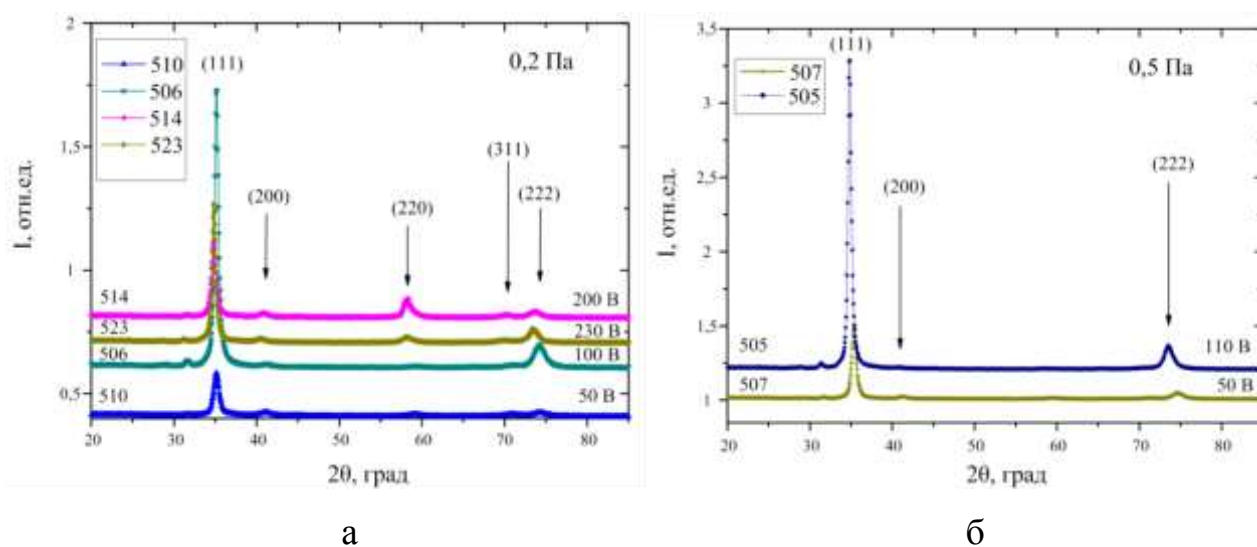


Рисунок 3.14 – Ділянка рентгенограми для зразків залежно від потенціалу зміщення: а – при тиску 2×10^{-1} Па; б – при тиску 5×10^{-1} Па

Для нітридних покриттів, всі рентгеноструктурні лінії відповідають рефлексам (111), (200), (220) і (311) ГЦК кристалічної решітки зі структурою за типом NaCl. Ніяких інших фаз виявлено не було. Слід зазначити, що для нітридних покриттів зі структурою за типом NaCl вздовж напрямку {111} характерно пошарове чергування шарів металевих атомів і атомів неметалла (у нашому випадку - азоту).

Такий стан відповідає мінімуму вільної енергії Гіббса і в результаті є найбільш зустрічаються випадки в конденсатах, отриманих іонно-плазмовими методами.

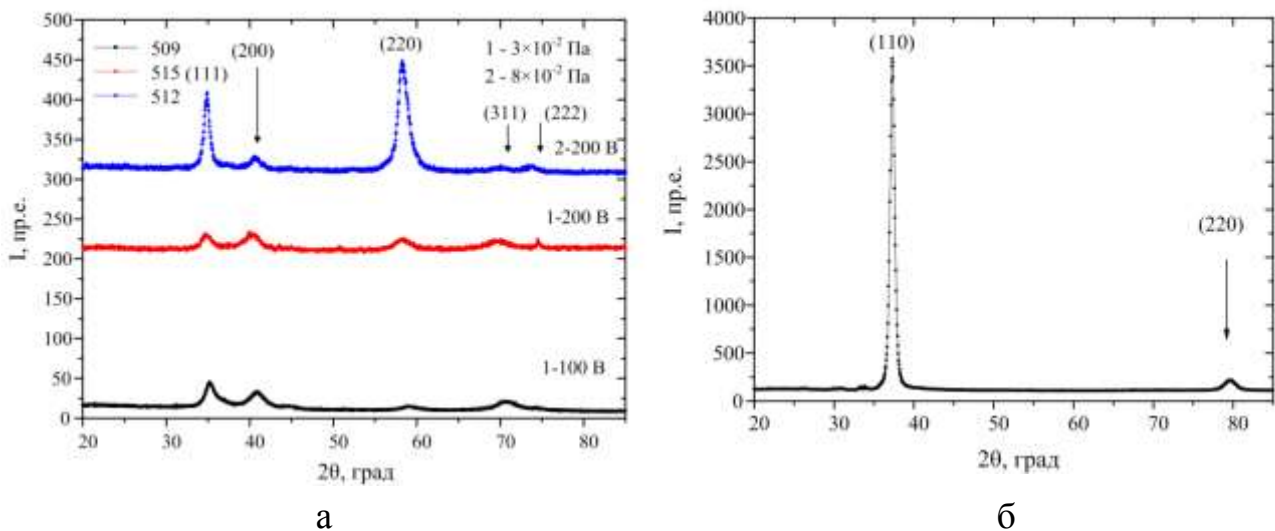


Рисунок 3.15 – Ділянка рентгенограми для зразків: а – при тиску 3×10^{-2} Па і 8×10^{-2} Па; б – за відсутності азотної атмосфери

Таблиця 3.3 – Фізичні характеристики (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N покриттів, отримані при різних умовах осадження

Номер серії	U_n , В	P_N , Па	Параметр решітки, a , нм	Розмір зерна, нм
509	100	3×10^{-2}	0,4376	30-35
515	200	3×10^{-2}	0,4433	50-55
510	50	2×10^{-1}	0,4395	45-50
506	100	2×10^{-1}	0,4380	60-65
514	200	2×10^{-1}	0,4435	70-78
507	50	5×10^{-1}	0,4362	50-55
505	110	5×10^{-1}	0,4405	60-85
512	200	8×10^{-2}	0,4435	35-50
523	230	2×10^{-1}	0,4408	>90
513	40	8×10^{-2}	0,3371	75-80

У досліджуваній системі нітриди складових елементів (TiN, VN, ZrN, HfN і NbN) являють собою кубічну фазу типу NaCl (табл. 3.4).

На підставі цього можна зробити припущення про формування в отриманих нітридних покриттях однофазного твердого розчину з ГЦК кристалічною решіткою з випадково розподіленими атомами складових елементів.

Таблиця 3.4 – Кристалічна структура бінарних нітридів складових елементів (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N покриття і значення дифракційного кута, що відповідає за відображення від площини (111)

Кристалічна структура	TiN	VN	ZrN	HfN	NbN	(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N
	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
2 θ (град)	35,30	35,5	33,89	33,6	36	35,8
Параметр решітки, нм	0,424	0,413	0,458	0,452	0,442	0,4402

На підтвердження даної гіпотези корисним буде порівняння значень дифракційного кута, що відповідає за відображення від площини (111) і параметрів решітки для бінарних нітридів і нітридних покриттів по типу $M_{\text{BEC}}N$. Формування переважної орієнтації (111) не є несподіваним для (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N нітридне покриття, оскільки згідно з наведеними даними в табл. 3.4, бінарні нітридне покриття складових елементів також володіють текстурою росту з площиною (111) паралельній поверхні.

Як видно з рис. 3.14 і 3.15 а, середнє положення рефлексу, що відповідає відображенню від площини (111), відповідає куту 35,8°, що приблизно дорівнює середньому значенню кута, відповідальному рефлексу (111) для бінарних нітридів складових елементів (табл. 3.4). Середнє значення виміряного параметра решітки для всіх зразків покриттів (0,4402 нм) також слабо відрізняється від параметра решітки бінарних нітридів. Таким чином, наведені дані вказують на формування однофазного твердого розчину з простою кристалічною решіткою нітридної системи на основі Ti-Hf-Zr-V-Nb високоентропійного сплаву.

Аналіз дифракційного спектра для покриття, отриманого в відсутність азотної складової, показав формування монотекстурного стану з переважною орієнтацією (110), паралельної напрямку падіння частинок, з періодом решітки $a = 0,3371$ нм і розміром зерен від 75-80 нм. Слід зазначити, що площина з (110) текстурою (переважне орієнтування кристалітів) є найбільш щільнопакованою

для об'ємно- центрованої кристалічної решітки. При цьому дана конфігурація володіє найменшою вільною поверхневою енергією.

Проведений аналіз напружено-деформованого стану для осі текстури [111] нітридного покриття високоентропійного сплаву Ti-Hf-Zr-V-Nb в залежності від потенціалу зміщення показав наявність стискають напруг від -5,08 до 7,95 ГПа. Таке високе значення напруг, очевидно, пов'язано з наявністю великої кількості складових елементів, а саме серйозними спотвореннями решітки, викликаними надмірним невідповідністю атомних радіусів. Визначальним фактором є так званий "*atomic peening*" - ефект, пов'язаний в першу чергу з впровадженням власних міжвузлових атомів і домішкових атомів робочої атмосфери.

Результати експериментів по вимірюванню мікротвердості по Віккерсу показали, що твердість покриттів залежно від фізичних параметрів осадження знаходиться в діапазоні від 36 до 43 ГПа. Варто вказати, що максимальне значення твердості (43 ГПа) притаманне покриттю, для якого характерна найбільш сильна текстура росту (111).

Результати трибологічних досліджень сталевого диска після нанесення покриття (№523) представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Трибологічні характеристики досліджуваних систем

Зразок	Коефіцієнт тертя		Фактор зносу, $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Початковий	Під час випробувань	контртіла ($\times 10^{-5}$)	зразка ($\times 10^{-5}$)
Покриття (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N	0,469	1,19	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

З наведених даних, видно, що нанесення (Ti-Hf-Zr-V-Nb) N нітридного покриття на сталь 45 призводить до підвищення коефіцієнта тертя від 0,674 до 1,193. Дослідження зносостійкості (фактору зносу) аналізованого покриття показало помітне підвищення стійкості зразка до зносу ($0,039 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$ і $35,36 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$).

3.7 Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta-N

Результати елементного аналізу показали, що підвищення тиску від 3×10^{-4} до 3×10^{-3} Торр призводить до значного підвищення концентрації азоту в складі покриття. При цьому вміст металевих елементів, таких як Ti, Nb, V, зменшується.

На рис. 3.16 представлені РФА-спектри досліджуваних покриттів, отриманих при різних тисках азоту в процесі осадження. З результатів РФА-аналізу видно, що в якості основної кристалічної фази є фаза з ГЦК-решіткою, що характерно для структури нітриду багатоелементного сплаву.

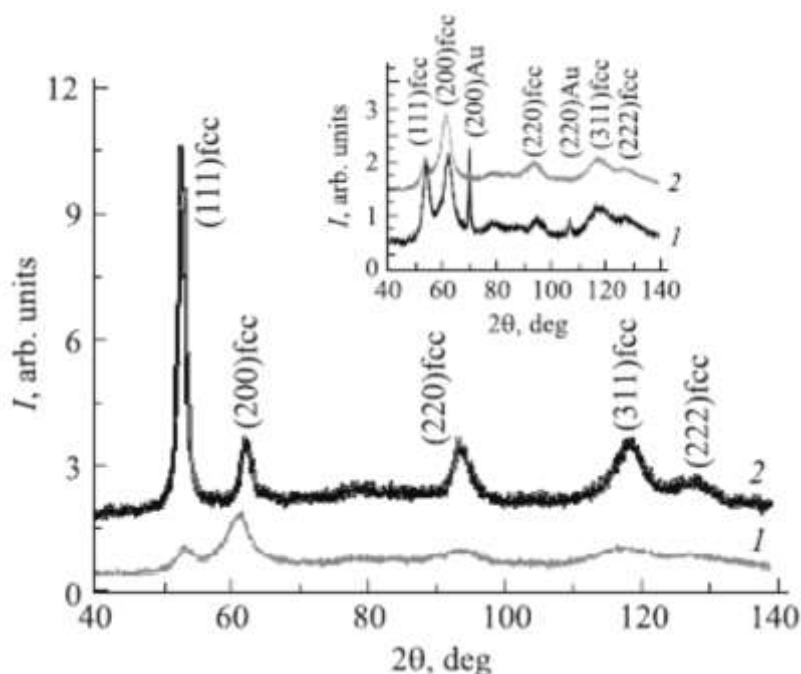


Рисунок 3.16 – Ділянки дифракційних спектрів покриттів системи (TiZrHfVNbTa)N, отриманих при різних $P_N = 3 \times 10^{-4}$ (1) і 3×10^{-3} Торр (2). На вставці – спектри, отримані при $P_N = 3 \times 10^{-4}$ Торр після опромінення іонами Au- при малому куті падіння 2° (1) і при великому постійному куті падіння 10° (2)

Середній розмір кристалітів ГЦК-фази в покриттях при низькому тиску 3×10^{-4} Торр становить близько 8 нм. При цьому формується переважна орієнтація зростання кристалітів з площиною (200), паралельній поверхні (при цьому вісь текстури [100] перпендикулярна площині поверхні).

На вставці рис. 3.16 представлені дифракційні спектри покриття після іонної імплантації. Видно, що в приповерхневій області іонна імплантація іонів Au⁻ дозою 1×10^{17} см⁻² призводить до найбільшого розупорядкування та формуванню полікристалічної структури без переважної орієнтації. При цьому відзначається поява піків, які за своїм положенням відповідають площинам імпантованого золота. Порівняння розмірів кристалітів показує, що зі зменшенням глибини інформативного шару зменшується середній розмір кристалітів багатоеlementного нітриду від 7,2 нм (при глибині до 0,5 мкм) і до 5 нм шарі, в якому відбулася імплантація Au⁻.

На рис. 3.17 наведено залежності нанотвердості і приведенного модуля пружності E від глибини проникнення.

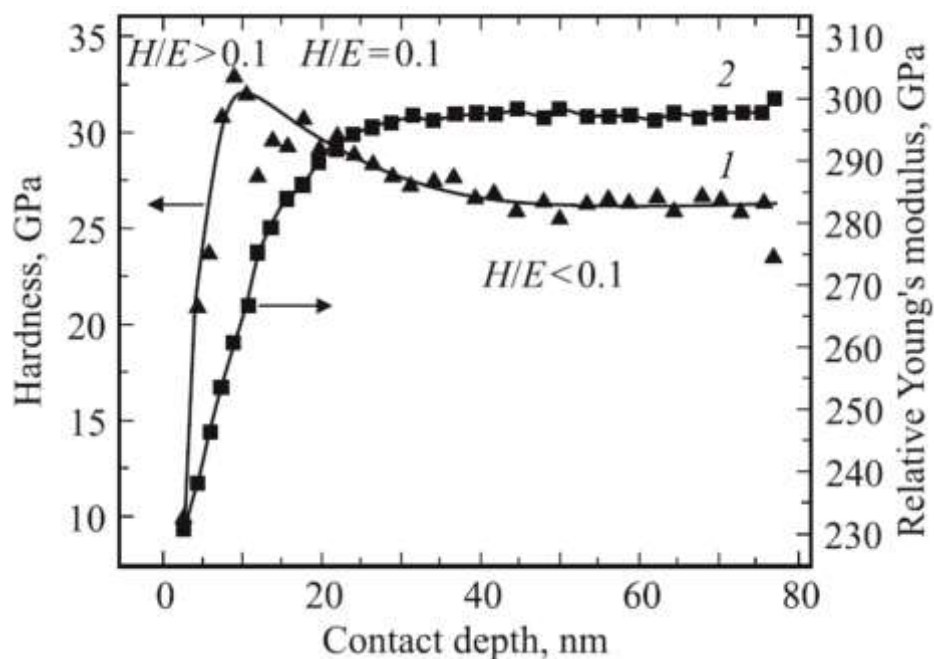


Рисунок 3.17 – Результати механічних досліджень зразка № 6. а – вдавлювання пірамідки Берковича при динамічному навантаженні, б – залежності нанотвердості (1) і приведенного модуля пружності (2) від глибини проникнення

Видно, що в шарі товщиною 30-35 нм, де відбулася імплантація, спостерігається збільшення нанотвердості майже до 33 ГПа з поступовим виходом на горизонтальну лінію до глибини проникнення 80 нм. Можна стверджувати, що імплантація важких іонів Au⁻ з концентрацією до 2,1-2,2 ат.%

призводить до підвищення твердості майже на 15-20% і збільшенню індексу пластичності вище значення 0,1.

На рис. 3.18 наведені знімки електронної мікроскопії при високій роздільній здатності. На цих знімках добре видні площини і їх обрив на границях. Видно що середній розмір кристалітів становить 5-7 нм, що добре співвідноситься з результатами, отриманими з уширення рентгенодифракційну кривих.

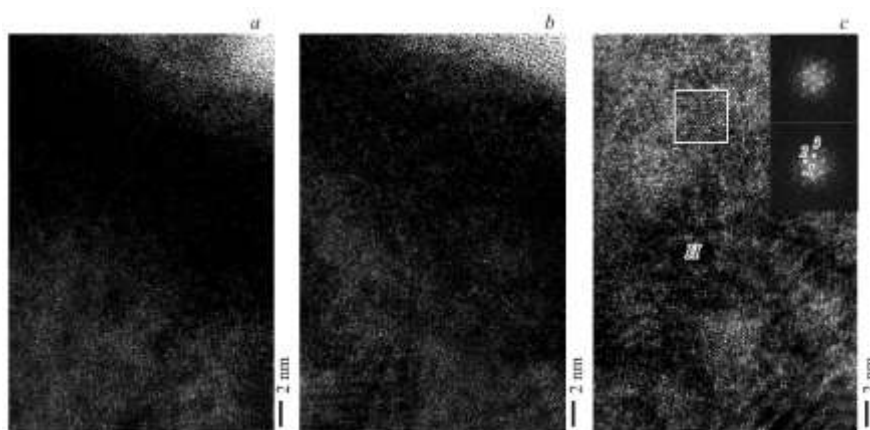


Рисунок 3.18 – Результати досліджень із застосуванням електронної мікроскопії зразка № 2. а - в області поверхні (зона D), б - в приповерхневій області на глибині 20-30 нм (зона E), с - в покритті на глибині 180 нм (у правому верхньому куті наведені результати мікродифракції від обмеженого квадратом ділянки).

Міжплощинні відстані для різних ділянок, виходячи з даних мікродифракції, показують, що в приповерхневій області (рис. 3.18, а) проявляються відбиття від площин з ГЦК-решіткою та міжплощинними відстанями 0,250 нм (площину (111)) і 0,221 нм (площина (200)). Це дещо нижче в порівнянні з даними, отриманими з положення піків рентгенодифракційних спектрів, згідно з якими були отримані значення 0,257 нм (площину (111)) і 0,225 нм (площина (200)).

Особливістю приповерхневої зони, розташованої на глибині 20-30 нм від поверхні (рис. 3.18, б), є додаткове відображення на мікродифракції з межплоскостним відстанню 0,197 нм. Зіставляючи ці результати з даними

малокутової рентгеноскопії, можна зробити припущення, що його поява пов'язана з наявністю у розглянутій зоні локальних областей на основі імплантованого золота, для якого міжплощинна відстань 0,197 нм відповідає площині (200).

В області більш глибоких шарів спостерігається збільшення міжплощинних відстаней до 0,255-0,259 нм (площина (111)) і 0,226 нм (площина (200)), т. е. до значень, близьких до отриманих для об'єму матеріалу за рентгенодифракційними даними.

При цьому на глибині 180 нм (зона Н на рис. 3.18, с) відзначена поява віддзеркалень з міжплощинною відстанню 0,275-0,278 нм. Відомо, що ГЦК- і ГЦП-кристалічні решітки є близькими за своєю внутрішньою енергією з досить невеликим енергетичним бар'єром для перетворення. Також відомо, що для нітридів перехідних металів з ГЦП-гратками міжплощинна відстань 0,275-0,278 нм відповідає площині (100). У зв'язку з цим можна припустити, що в локальних областях матеріалу покриття через неоднорідності складу при порівняно малому вмісті азоту, пов'язаному з низьким робочим тиском, може відбуватися перебудова решітки з ГЦК в ГЦП по сдвиговому механізму. Рушійною силою такого процесу може виступати велика термодинамічна стабільність ГЦП-решітки при недоліку азотних атомів в октаедричних міжвузільях.

4 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ

4.1 AlN-TiB₂-TiSi₂

Дослідження впливу термічного відпалу на морфологію покриттів показало, що при температурі 900°C не відбувається особливих змін у морфології поверхні. Витримка зразків при температурі в 1300°C активує процеси рекристалізації матеріалу, і покриття частково оплавляється. На поверхні відсутня чітко виражена глобулярна субструктура, але на мікрорівні з'являється безліч різних дрібних включень. Також високотемпературний відпал при 1300°C призводить до того, що покриття обідняється атомами бору і кисню, а концентрація титану і кремнію знижується до рівня 0,5 ат. %.

Результати впливу на структурно-фазовий стан AlN-TiB₂-TiSi₂ покриттів представлені на рис. 4.1.

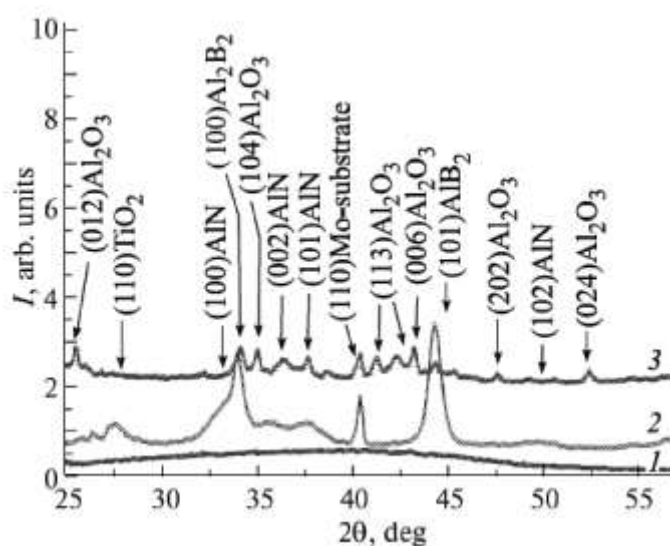


Рисунок 4.1 – Фрагменти рентгенограм композиційного покриття після осадження (1) та відпаленого при температурах 900 (2) та 1300°C (3)

За даними рентгенодифракційну аналізу (рис. 4.1), в процесі осадження формується покриття з аморфноподібною структурою. На рентгенограмі в області кутів $2\theta \sim 20^\circ$ - 25° спостерігається "гало" з максимумом при $2\theta \approx 40^\circ$ при відсутності чітко виражених дифракційних максимумів. Однак аналіз

мікроснімків зламів покриттів вказує на наявність кристалічної структури у складі захисного шару.

На рис. 4.1 представлені рентгендифракційні спектри зразків, витриманих при температурах 900 та 1300°C. Згідно дифрактограм, під час відпалу активізувався процес рекристалізації матеріалу. В якості основних фаз у складі покриттів виявлені AlN і AlB₂. Часткове окислення матеріалу покриття (наявність дифракційних максимумів α -фази Al₂O₃) обумовлено тим, що нітрид алюмінію при температурах понад 700°C розпадається і при взаємодії з киснем утворює оксид, який є термічно стабільним до 1370°C.

Покриття, відпалені при 1300°C, складаються з кристалів оксиду і дибориду алюмінію розміром від 11 до 25 нм. Нітрид алюмінію AlN у складі захисного шару відсутній, оскільки повністю розклався в процесі відпалу, а чистий алюміній утворив оксид. Плівка α -Al₂O₃ формується на і поблизу поверхні покриття, а ближче до підкладки домінує диборид алюмінію AlB₂. Однак Ti та його сполуки в захисному шарі не виявлені.

У результаті випробувань на твердість виявлено, що на глибині 40-80 нм від поверхні значення твердості покриттів складає приблизно 17.5-18.5 ГПа. Починаючи з глибини 85 нм, спостерігається зменшення твердості покриття, що є результатом впливу більш м'якої сталевий підкладки. Високотемпературний відпал покриттів призводить до зниження твердості захисного шару відносно вихідного стану (від 14.6 до 11 ГПа).

Результати дослідження впливу імплантації іонами Au- показані на рис. 4.2. Показано, що в результаті імплантації формується при поверхневий шар товщиною 40 нм. З рис. 4.2 видно, що в цій області атоми золота утворюють кластері з упорядкованою структурою розміром 2-3 нм. У другій зоні з товщиною шару приблизно 60 нм, відповідно до ПЕМ-результатів (14b) формується ГЦК кристалічна решітка, що характерно для оксидів.

Третя зона, яка розташована на глибині понад 100 нм характеризується кристалічною структурою. Можна помітити, що в цій зоні присутні фазові неоднорідності-на глибині 130-100 нм. Таким чином, в кристалічних шарах, які

розташовані ближче до поверхні, у фазовому складі кристалітів присутні TiO_2 і альфа- Al_2O_3 , а також AlN фази.

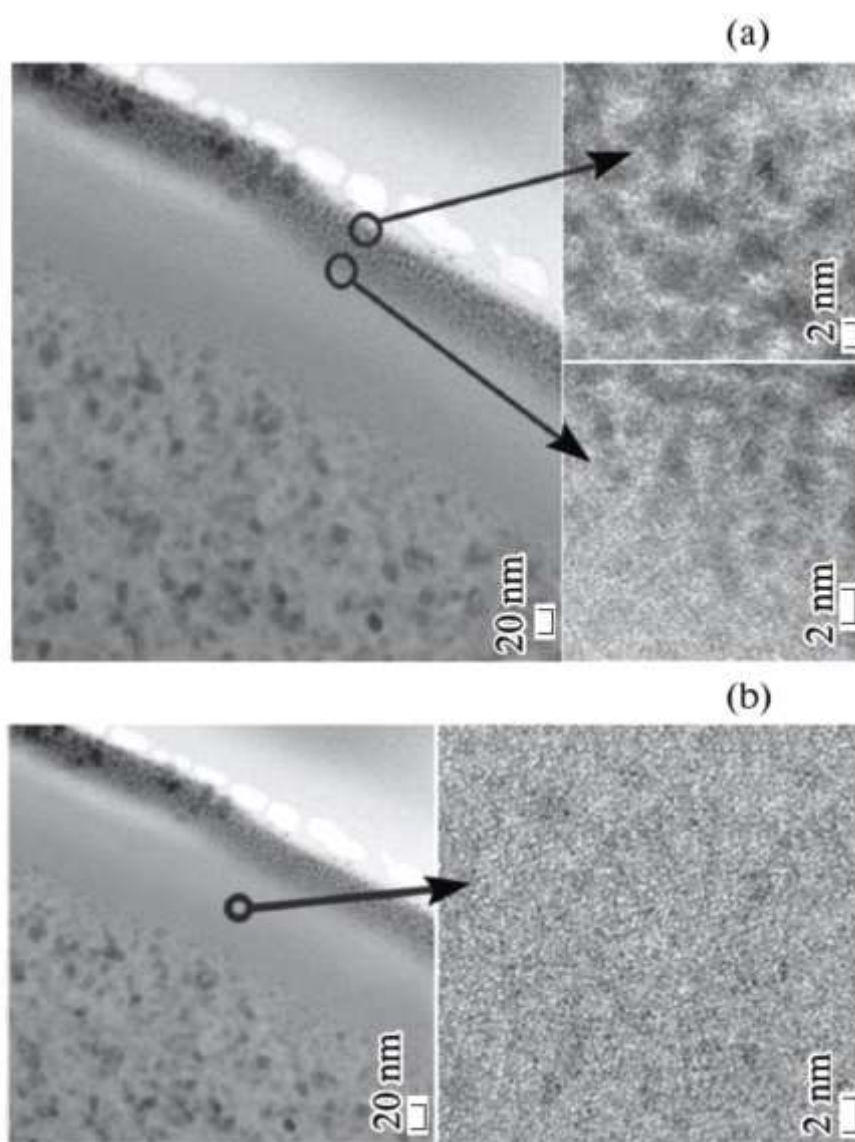


Рисунок 4.2 – Результати аналізу зображень ПЕМ і ПЕМ високої роздільної здатності участків покриття після імплантації іонами Au.

Електронно-мікроскопічні дослідження топографії покриттів на основі композиційної кераміки $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ (рис. 4.3) показали, що при вибраних режимах осадження формується однорідна структура захисного шару з незначною концентрацією крапельних фракцій мікронних розмірів (до 10 мкм в діаметрі). В областях, вільних від цих дефектів росту, спостерігається досить рівна поверхня.

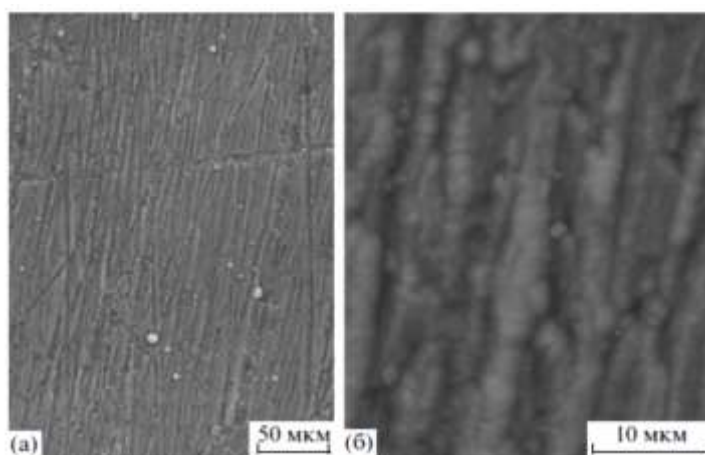


Рис. 4.3. Морфологія поверхні покриттів $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ (с. № 1) при збільшенні 300 (а) і 2500 (б) раз

Дослідження впливу термічного відпалу на морфологію покриттів показало, що при температурі 900°C не відбувається особливих змін у морфології поверхні. Витримка зразків при температурі в 1300°C активує процеси рекристалізації матеріалу, і покриття частково оплавляється. На поверхні відсутня чітко виражена глобулярна субструктура, але на мікрорівні з'являється безліч різних дрібних включень. Також високотемпературний відпал при 1300°C призводить до того, що покриття обідняється атомами бору і кисню, а концентрація титану і кремнію знижується до рівня 0.5 ат. %.

За даними рентгенодифракційну аналізу (рис. 4.4 а), в процесі осадження формується покриття з аморфноподібною структурою. На рентгенограмі в області кутів $2\theta \sim 20^\circ\text{-}25^\circ$ спостерігається "гало" з максимумом при $2\theta \approx 40^\circ$ при відсутності чітко виражених дифракційних максимумів. Однак аналіз мікроснімків зламів покриттів вказує на наявність кристалічної структури у складі захисного шару.

На рис. 4.4 б представлені рентгенодифракційні спектри зразків, витриманих при температурі 900°C . Згідно дифрактограм, під час відпалу активізувався процес рекристалізації матеріалу. В якості основних фаз у складі покриттів виявлені AlN і AlB_2 . Часткове окислення матеріалу покриття (наявність дифракційних максимумів α -фази Al_2O_3) обумовлено тим, що нітрид

алюмінію при температурах понад 700°C розпадається і при взаємодії з киснем утворює оксид, який є термічно стабільним до 1370°C.

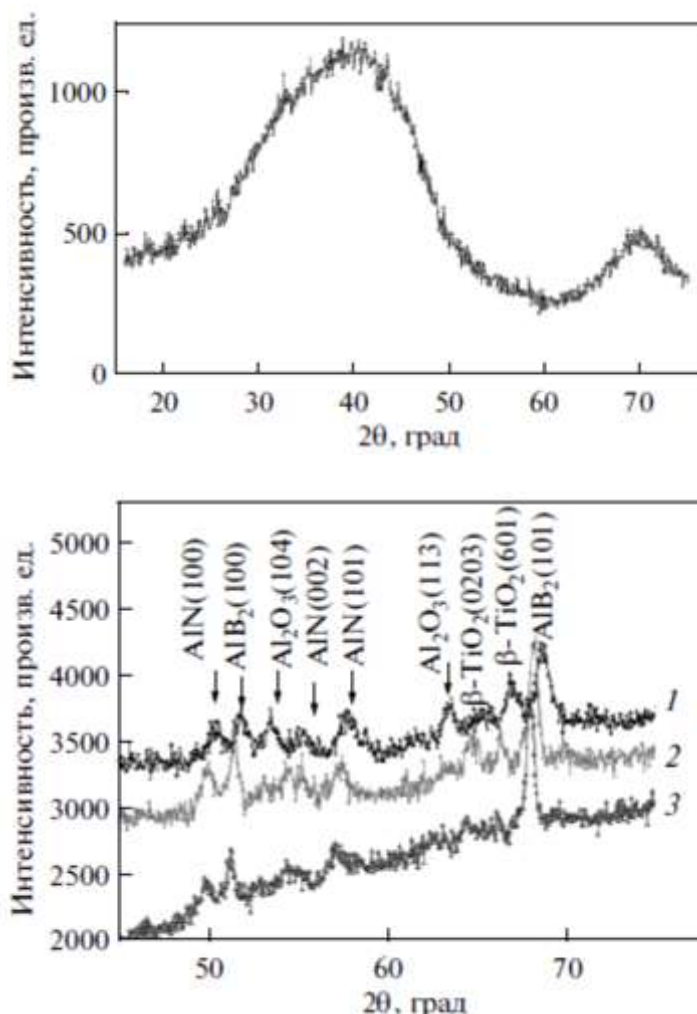


Рис. 4.4 а) ділянка дифрактограми покриттів AlN-TiB₂-TiSi₂, отриманих методом імпульсного магнетронного розпилення; б) фрагменти рентгенограм композиційного покриття, відпаленого при температурі 900°C (с. №2), кути сканування: 1 – 3°; 2 – 10°; 3 – 30°

Покриття, відпалені при 1300°C, складаються з кристалів оксиду і дибориду алюмінію розміром від 11 до 25 нм. Нітрид алюмінію AlN у складі захисного шару відсутній, оскільки повністю розклався в процесі відпалу, а чистий алюміній утворив оксид. Плівка α-Al₂O₃ формується на і поблизу поверхні покриття, а ближче до підкладки домінує диборид алюмінію AlB₂. Однак Ti та його сполуки в захисному шарі не виявлені.

У результаті випробувань на твердість виявлено, що на глибині 40-80 нм від поверхні значення твердості покриттів складає приблизно 17.5-18.5 ГПа. Починаючи з глибини 85 нм, спостерігається зменшення твердості покриття, що є результатом впливу більш м'якої сталевий підкладки. Високотемпературний відпал покриттів призводить до зниження твердості захисного шару відносно вихідного стану (від 14.6 до 11 ГПа). Опромінення поверхні відпалених зразків іонами Au стимулює подальше об'єднання поверхні бором, що проявляється в відносному зменшенні інтенсивності піків від дибориду алюмінію (рис. 4.4 б). Також до ефектів іонної імплантації можна віднести зменшення шорсткості поверхні покриття, що проявляється у порівняно низькому розкиді фону дифракційного спектру, знятого в ковзаючій геометрії. Здатність матеріалів чинити опір пластичній деформації або хрупкому руйнуванню обумовлює вибір області їх подальшого застосування. Тому для визначення найбільш оптимальних режимів осадження і подальшого термічного відпалу проводили механічні випробування матеріалів за нанотвердістю і визначенням модуля пружності. На рис. 4.5 показано, як залежить глибина впровадження індентора від прикладеної навантаження.

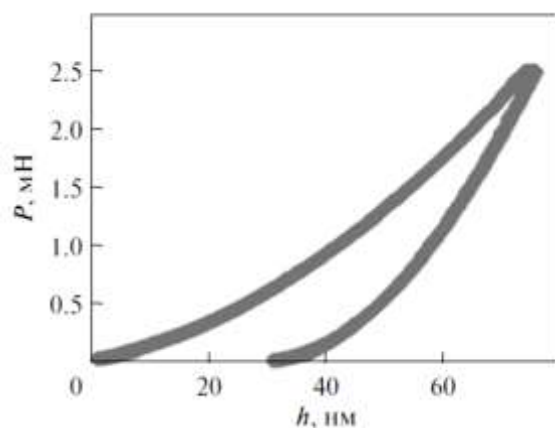


Рисунок 4.5 – Крива залежності зміщення наноіндентору h від прикладеного навантаження P для покриттів $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$

Згідно розрахунків, покриття $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ в осадженому стані мають нанотвердість 14,5 ГПа, модуль Юнга 217 ГПа. Хід кривої розвантаження вказує

на те, що матеріал володіє хорошою пластичністю: впродовж розвантаження відновлюється ~ 60% відбитка по глибині. Індекс в'язкопластичності складає ~ 0.07, що також характеризує покриття як аморфноподібний матеріал.

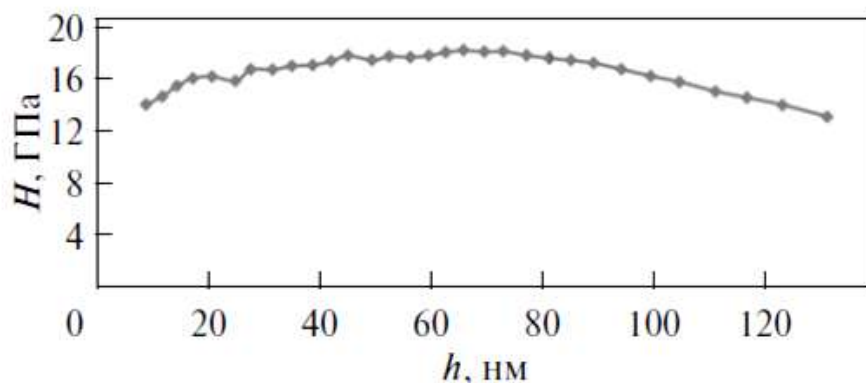


Рисунок 4.6 – Розподіл нанотвердості покриття по глибині захисного шару.

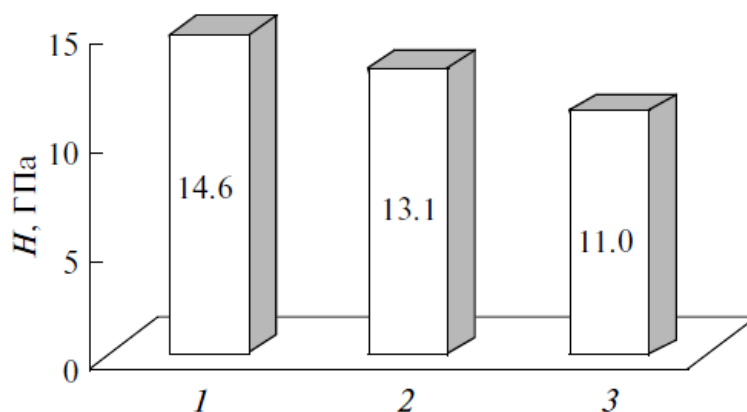


Рисунок 4.7 – Вплив температури відпалу на нанотвердості композиційних покриттів AlN–TiB₂–TiSi₂: 1 – с. № 1 (поч. стан); 2 – с. № 2 ($T = 900^{\circ}\text{C}$); 3 – с. № 3 ($T = 1300^{\circ}\text{C}$).

Розподіл твердості по глибині захисного шару визначали за допомогою динамічного наноіндентування. Для цього до індентора було прикладене навантаження 10 мН синусоїдальної форми. Результати випробувань представлені на рис. 4.6. Встановлено, що на глибині 40-80 нм від поверхні значення твердості покриттів становить приблизно 17,5-18,5 ГПа. Починаючи з глибини 85 нм, спостерігається зменшення твердості покриття, що є результатом

впливу більш м'якої сталевної підкладки. Високотемпературний відпал покриттів призводить до зниження твердості захисного шару відносно початкового стану (рис. 4.7). Причиною таких змін виступають структурно - фазові зміни в матеріалі, результатом яких є часткове відновлення кристалічної структури з аморфноподібної, а також збільшення розміру кристалітів

4.2 TiN/MoN

При товщині шару близько 2 нм в покритті формується тільки одна фаза з ГЦК кубічної решіткою (структурний тип NaCl) при малому потенціалі підкладки -40 В. Осадження при збільшенні потенціалу підкладки до -230 В призводить до утворення двофазної системи TiN і високотемпературної γ -Mo₂N з співвідношенням фаз в TiN/MoN, рівним 90/10 відповідно. Причиною появи двофазного стану є інтенсивне іонне бомбардування, яка сприяє подрібненню нанозерен і початку формування міжфазних границь. При цьому відбувається формування окремих шарів Mo₂N з кубічної решіткою і, відповідно, утворення міжфазної границі. Формування ж окремих шарів Mo₂N з кубічною решіткою і міжфазної границі в свою чергу призводить до зростання напружень у фазі TiN і збільшення періоду в напруженому перерізі. У цьому випадку структура покриттів є стовпчастою [68].

На рис. 4.8 представлено переріз наноструктурного покриття і видно шари (нанорозмірні) TiN – темні ділянки і MoN – світлі ділянки (які добре розрізняються при даному збільшенні), що чергуються між собою.

Поява значного питомого обсягу міжфазних границь із-за високого вмісту другої γ -Mo₂N фази супроводжується розвитком високих стискаючих напруг в нітриді титану і досягненням максимального значення твердості в 32 ГПа. Для зразків з покриттями при товщині шару близько 20 нм з більш товстими TiN і Mo₂N шарами об'ємний вміст фаз досить точно відповідає очікуваному за даними ЕДС аналізу – 70 ат.% TiN і 30 ат.% Mo₂N. Збільшення товщини шару до 40 нм

призводить до збільшення об'ємної частки Mo_2N до 40%, а твердість у той же час має найнижче значення (не перевищує 26 ГПа), модуль пружності 392 ГПа.

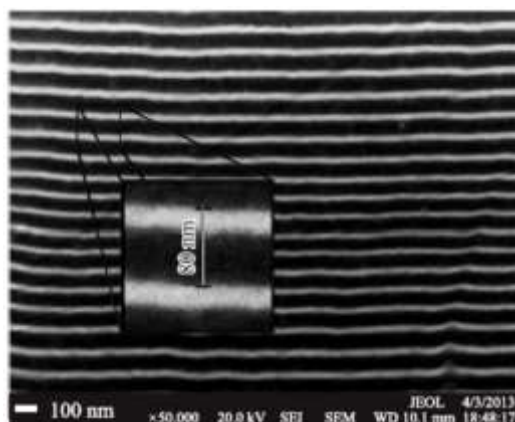


Рисунок 4.8 – Мікрофотографія фрагмента перерізу багатошарового наноструктурного покриття Ti-Mo-N . Товщина шару 40 нм

Аналіз трибологічних властивостей показує, що шорсткість R_a досягає 0,3 мкм, коефіцієнт тертя змінюється від 0,09 до 0,12. Критичне навантаження (при якій починає руйнуватися покриття) становить від 425 Н при товщині шару близько 40 нм і досягає $610 \div 648$ Н при товщині 10 і 2 нм. Таким чином, чим менше товщина шару, тим вище значення навантаження, що свідчить про те, що в останньому випадку нанозерна огортають один моношар нітриду. Тому міцність нанокompозиту збільшується шляхом запобігання зсуву границь зерен (просковзування). Найменший знос спостерігався при умовах осадження для товщин шарів 2 і 10 нм та становив 0,148 у контртіла, і $2,327 \times 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$ у покриття.

4.3 MoN/TiSiN

Аналіз морфології поперечного перерізу покриттів, отриманих на всьому досліджуваному інтервалі зміни тиску азоту під час осадження P_N та постійного потенціалу зміщення на підкладці U_n , вказує на достатньо високу однорідність їхньої поверхні та низьку дефектність по товщині зразків (рис. 3.1). Зниження

тиску P_N та збільшення потенціалу зміщення U_n при осадженні (рис. 3.1 а-в) призводить до зменшення товщини покриття, що може бути наслідком інтенсифікації процесів вторинного розпилення поверхні покриття [64]. Ці ж процеси обумовлюють зміну елементного складу осаджених зразків.

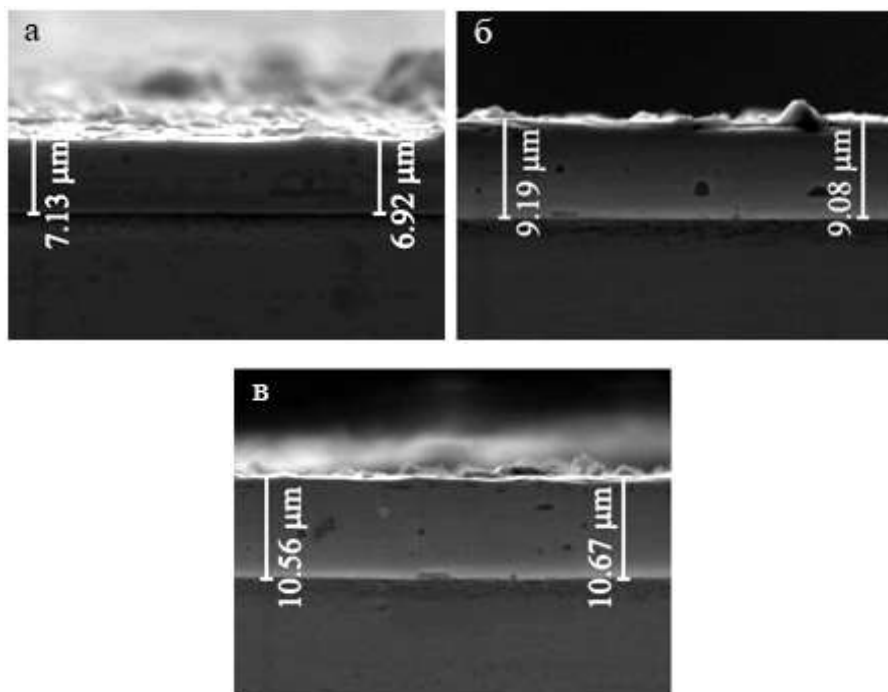


Рисунок 4.9 – Морфологія поперечного перетину покриттів, отриманих при $U_n = -200$ В, $P_N = 0,08$ Па (а); $U_n = -200$ В, $P_N = 0,67$ Па (б); $U_n = -100$ В, $P_N = 0,67$ Па (в)

Аналіз енергодисперсійних спектрів (рис. 4.10) та їх узагальнення (рис. 4.11) свідчать про те, що відносне збагачення покриття найбільш сильним нітридоутворюючим елементом Ті відбувається при найменшому тиску азоту при осадженні зразків. У цих умовах вірогідність співударяння атомів у міжелектродному проміжку з втратою енергії невисока, тому в результаті бомбардування високоенергетичними частинками найбільш інтенсивно протікають процеси вторинного розпилення [64, 66].

Збільшення потенціалу зміщення U_n від -100 В до -200 В підсилює ефект селективного збагачення покриття атомами Ті (рис. 4.11 б). Відмітимо, що вміст Si, доданого для підсилення нітридоутворення в покритті, при всіх використаних режимах роботи не перевищував 1 ат.% (від 0,8 до 1,0 ат.%).

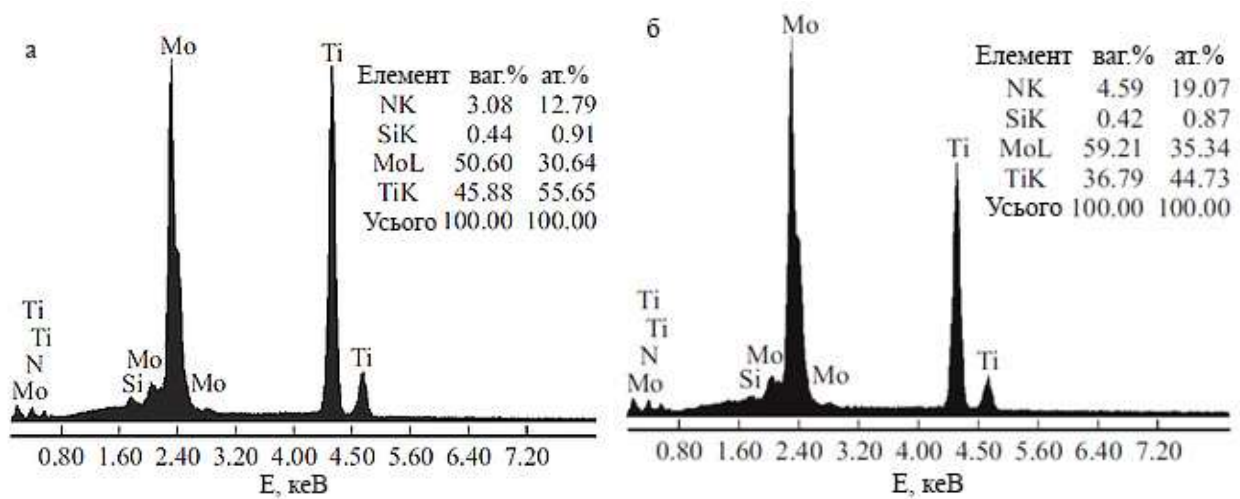


Рисунок 4.10 – Енергодисперсійні спектри та елементний склад покриттів, отриманих при $U_{\text{п}} = -100$ В, $P_{\text{N}} = 0,08$ Па (а); $U_{\text{п}} = -100$ В, $P_{\text{N}} = 0,67$ Па (б)

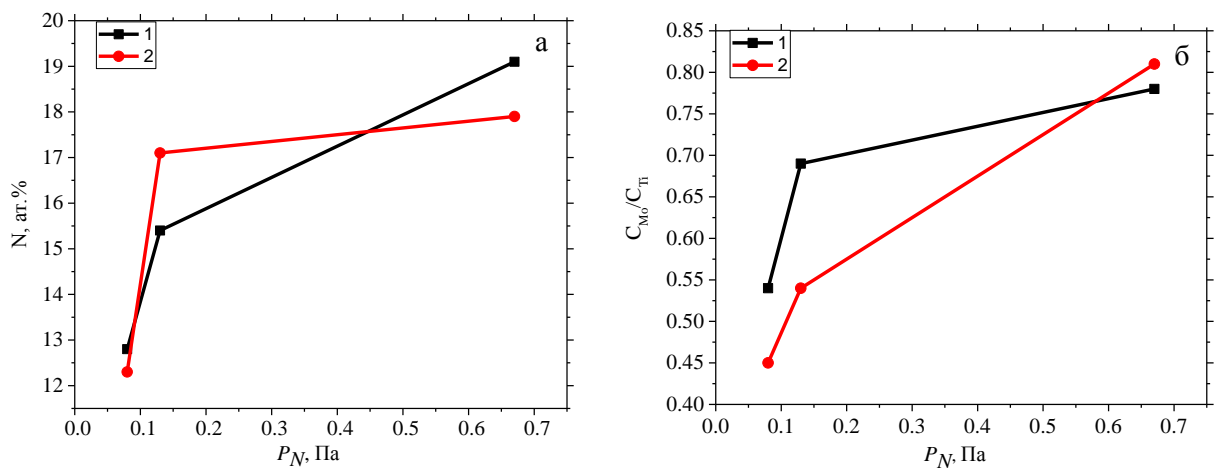


Рисунок 4.11 – Вміст азоту (а) та співвідношення $C_{\text{Mo}}/C_{\text{Ti}}$ (б) при різному тиску азоту підчас осадження покриттів при $U_n = -100$ В (1) та $U_n = -200$ В (2)

Очікувалось, що такий невеликий вміст кремнію в покритті не повинен призводити до розшарування з утворенням фази SiN_x [67]. Натомість при такій концентрації кремній буде розчиняється в порожнинах кристалічної ґратки нітриду титану. Це підтверджує рентгенівський аналіз: на дифракційних спектрах (рис. 4.11) піки, що відповідають фазі SiN_x не були зафіксовані.

Вміст азоту, як і очікувалось, мінімальний у випадку отримання покриттів при найменшому тиску азоту $P_{\text{N}} = 0,08$ Па. Аналіз рентгенівських спектрів (рис. 4.11) вказує на те, що азот зв'язується в першу чергу з сильним

нітридоутворюючим елементом – титаном (та розчиненим у ньому кремнієм), при цьому формується нітрид $\text{Ti}(\text{Si})\text{N}$ з переважною орієнтацією кристалітів по осі [100]. Також на спектрах виявляються $\alpha\text{-Ti}$ та Mo , де вмісту азоту настільки мало, що утворення нітридних фаз являється неможливим.

Підвищення тиску азоту при осадженні очікувано збільшує його вміст у покриттях (рис. 4.11 а), крім цього, зростає і вміст молібдену, який при найбільшому використаному тиску $P_N = 0,67$ Па проявляється на спектрах вже в якості ізоструктурної фази з нітридом титану $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

При обертанні коромисла з тримачами зразків, відбувається безперервне переміщення підкладки від одного джерела до іншого [69]. При цьому утворюються тонкі шари конденсату (близько 7 нм). Більш висока температура утворення нітриду титану призводить до перерозподілу атомів азоту в покритті. При низькому тиску азоту в процесі осадження азот мігрує від шарів Mo до шарів Ti . Процес посилюється наявністю атомів Si в Ti , і в результаті в покритті формуються шари TiN та Mo .

Лише при великому тиску азоту ($P_N = 0,67$ Па), у випадку, якщо фаза TiN повністю насичена азотом, утворюється нітрид $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

Характерною особливістю структурного стану отриманих у вказаних умовах нітридних $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}/\text{TiN}$ – покриттів є формування переважної орієнтації кристалітів по осі [311], перпендикулярній площині росту, що впливає з відносного підвищення інтенсивності рефлексів на спектрах 3 (рис. 4.12). Формування такого типу текстури відмічено раніше лише для покриттів $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ [66]. Таким чином, структура шарів $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, що формуються при тиску $P_N = 0,67$ Па, є домінуючою з точки зору утворення текстури.

При меншому потенціалі зміщення $U_n = -100$ В відбувається формування двох шарів з різними періодами решітки (0,4258 нм для TiN та 0,4209 для $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$). Це проявляється на дифракційному спектрі 3 (рис. 4.12) у вигляді двох розрізнених рефлексів з відповідними положеннями. При більшому потенціалі зміщення ($U_n = -100$ В) при збереженні того ж типу текстури [311] формується один загальний пік з положенням, що відповідає періоду решітки 0,4232. Цей пік

може бути пов'язаний з утворенням твердого розчину заміщення (Ti, Mo)N у результаті радіаційно-стимульованого змішування атомів під дією високоенергетичних іонів, що бомбардують покриття, що росте.

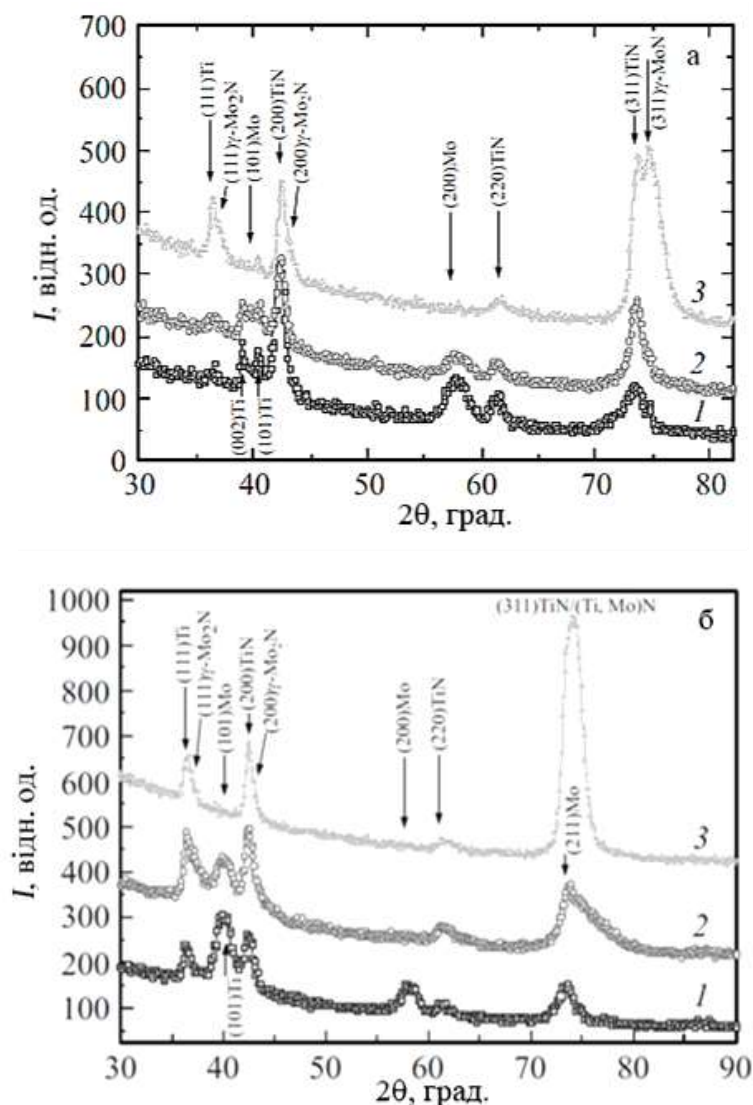


Рисунок 4.12 – Дифракційні спектри покриттів, отриманих при $P_N = 0,08$ Па (1), $0,13$ Па (2), $P_N = 0,67$ Па (3); $U_{\text{п}} = -100$ В (а) та $U_{\text{п}} = -200$ В (б)

Аналіз впливу елементно-структурного стану покриттів на їхню твердість як найбільш універсальну характеристику механічних властивостей показав, що утворення змішаних шарів при великому потенціалі на підкладці під час осадження ($U_{\text{п}} = -200$ В) знижує твердість покриттів до величини $32 \div 33$ ГПа. Утворення двошарового стану при меншому потенціалі ($U_{\text{п}} = -100$ В) при інших рівних умовах формування покриття дозволяє підвищити твердість до $37,3$ ГПа.

4.4 MoN/CrN

Енергодисперсійний аналіз елементного складу покриттів MoN/CrN показав, що для покриттів усіх серій, отриманих як при низькому $U_n = -20$ В, так і при високому $U_n = -150$ В, склад по металічним компонентам близький до еквіатомного, причому атомне співвідношення Mo/Cr змінюється від 0,90 до 0,93. Відповідно, можна стверджувати, що товщини отриманих шарів будуть практично однаковими. При зміні U_n від -20 В до -150 В вміст атомів азоту практично не змінюється. РФА-дослідження показують, що величина U_n у значній мірі впливає на формування структурного стану. При порівнянні рис. 3.5 а та б, видно, що при невеликому потенціалі зміщення на підкладці при осадженні $U_n = -20$ В у покриттях формується однаковий тип кристалічної ґратки: кристалічні ґратки структурного типу В1 (ГЦК типу NaCl), що характерно для CrN та γ -Mo₂N. У процесі дослідження була знайдена переважна орієнтація росту кристалітів по осі [311], перпендикулярній площині росту, що проявляється у відносному підсиленні інтенсивності відповідного рефлексу. Але в шарах CrN такий тип текстури є більш вираженим. Подача на підкладку більшого потенціалу зміщення $U_n = -150$ В формує інший тип текстури [111], яка покращується зі зростанням товщини шару, але не приводить до явного розділення рефлексів від відповідних фаз двох нітридних шарів при великих кутах дифракції, що свідчить про утворення твердого розчину.

При подачі потенціалу $U_n = -150$ В відбувається зростання полікристалічного нетекстурованого стану. При цьому в осаджених шарах відбувається формування моно нітриду хрому CrN та γ -Mo₂N з кубічною ґраткою типу NaCl. Утворення текстур такого типу обумовлено відносним зменшенням вмісту азоту в покритті зі зростанням величини потенціала зміщення, що подається на підкладку. Наявність структур з співпадаючими міжплощинними відстанями в контактуючих шарах свідчить про взаємопов'язане зростання цих двох структур.

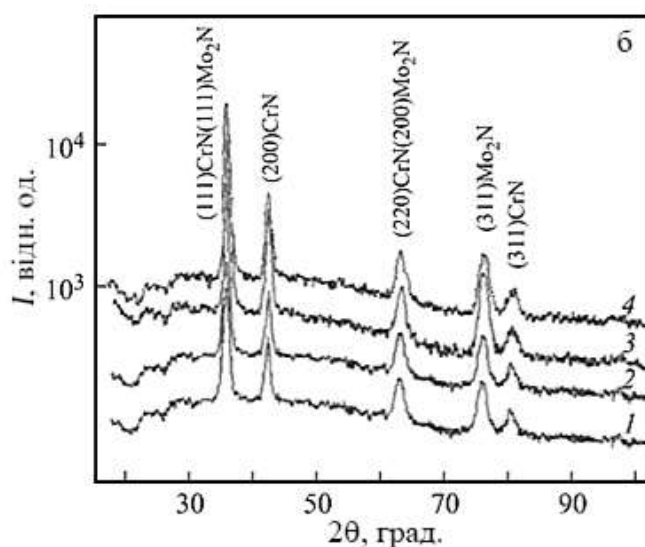
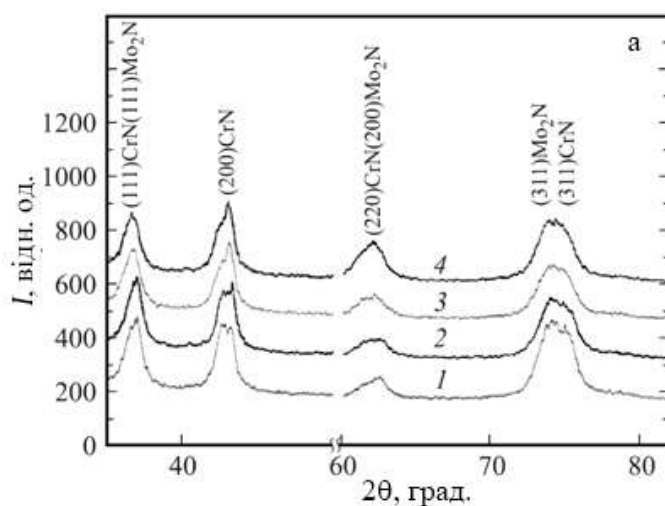


Рисунок 4.13 – Ділянки дифракційних спектрів, отриманих при $U_n = -20$ В (а) та $U_n = -150$ В (б) при товщині шарів $h = 300$ нм (1), 70 нм (2), 20 нм (3) та 12 нм(4).

На субструктурному рівні розміри нанокристалітів випадку осадження нанорозмірних шарів складають $L = 12$ нм, а мікродеформація кристалітів становить $\langle \varepsilon \rangle \approx 0,4-0,5$ %. Отримані значення мікродеформації дещо вище в покриттях, осаджених подачі низького потенціалу зміщення на підкладку, ніж в покриттях, отриманих при подачі більш високих потенціалів зміщення на підкладку. Даний факт пояснюється меншою рухомістю осаджуваних атомів, що призводить до зменшення вірогідності дифузійного заліковування дефектів росту. Розділення рефлексів від відповідних фаз двох шарів не спостерігається, що додатково свідчить про утворення твердого розчину.

СЕМ-зображення перетину багатошарового покриття (44 шари, загальна товщина покриття близько 7 мкм) наведена на рис. 4.14. Шари при спостереженні за допомогою скануючого електронного мікроскопа, мають чіткі межі.

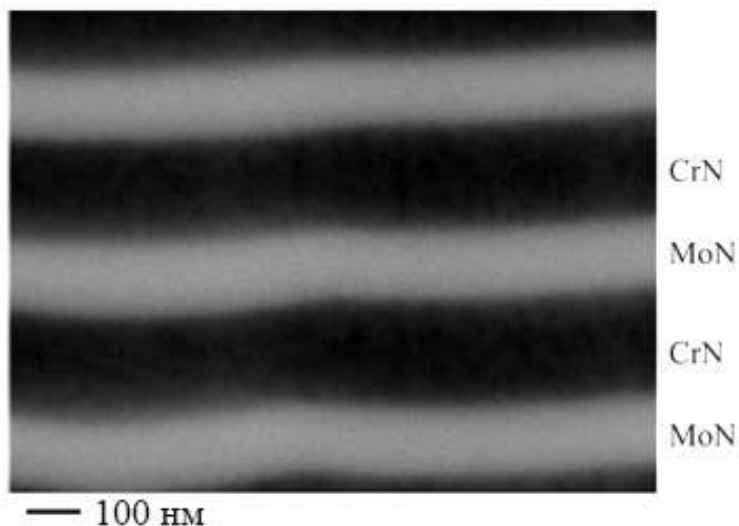


Рисунок 4.14 – СЕМ-зображення бічного перетину покриття, що відповідає дифракційному спектру 1 на рис 4.13 б, отриманого зі збільшенням 100000 раз

Зразки з покриттям MoN/CrN (180 шарів) досліджувались за допомогою резерфордівського зворотнього розсіяння (РЗР) йонів He^+ . Було встановлено, що пучок проходить через перші 11 бішарів. Товщини шарів CrN та MoN на всіх періодах становили 86 та 75 нм відповідно, що дає товщину бішару 151 нм. На рис. 4.15 представлені профілі розподілу елементів Cr, Mo, N по глибині (на глибину до 1800 нм), які не змішуються в процесі осадження, принаймні на глибину аналізу йонного пучка.

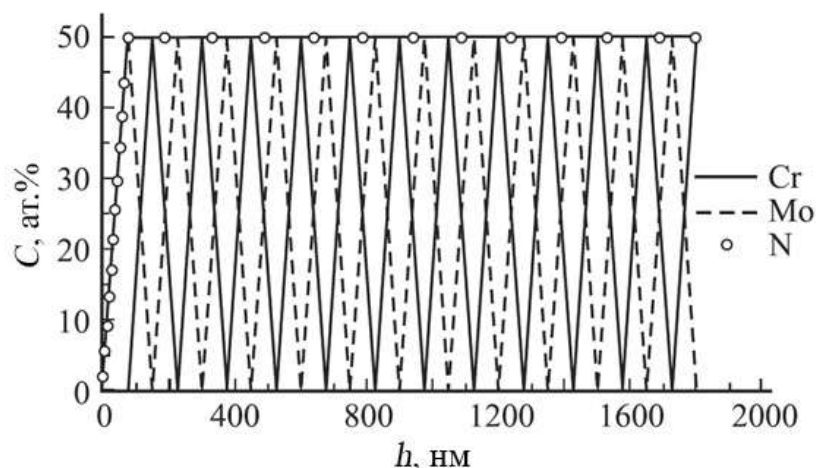


Рисунок 4.15 – Профілі розподілу елементів по глибині покриття, отримані зі спектрів РЗР йонів He^+ , на зразках з покриттями MoN/CrN

У той же час результати ВІМС-досліджень, представлених на рис. 4.16, доповнюють дані РЗР та також свідчать про гарну якість осаджених покриттів.

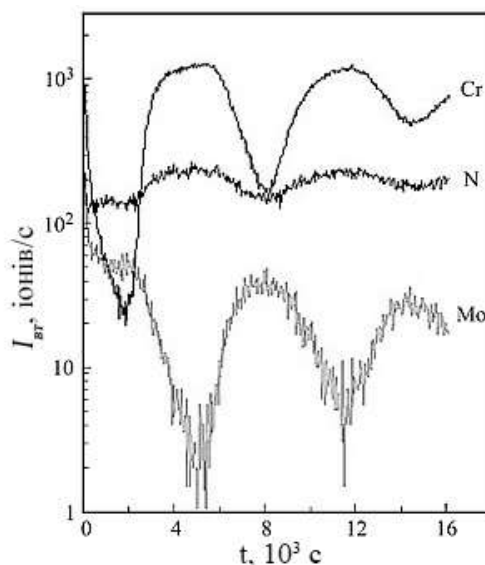


Рисунок 4.16 – Результати ВІМС-досліджень покриття MoN/CrN (180 шарів): перші чотири шари в збільшеному масштабі (I_{gr} – вторинний іонний струм)

По причині різних швидкостей розпилення шарів CrN та MoN спостерігається дещо занижена товщина шарів. Тому за допомогою нормування результатів ВІМС на результати РЗР-аналізу, а саме на товщину шарів, отриманих методом РЗР з точністю до 0,1 нм, ми отримали більш реальні значення в профілях концентрації азоту, ніж шари нітриду молібдену, про що

свідчить збільшення інтенсивності піків азоту, що співпадає з положеннями піків хрому. Отримані дані добре корелюють з даними РФА досліджень.

Результати дослідження твердості таких покриттів, що представлені на рис. 3.9, показують, що при низькому $U_n = -20$ В при зменшенні товщини шарів спостерігається підвищення твердості багатошарового композиту. Це може бути пов'язано з характерними ефектами зменшення розміру зерен (рівняння Холла-Петча) [70].

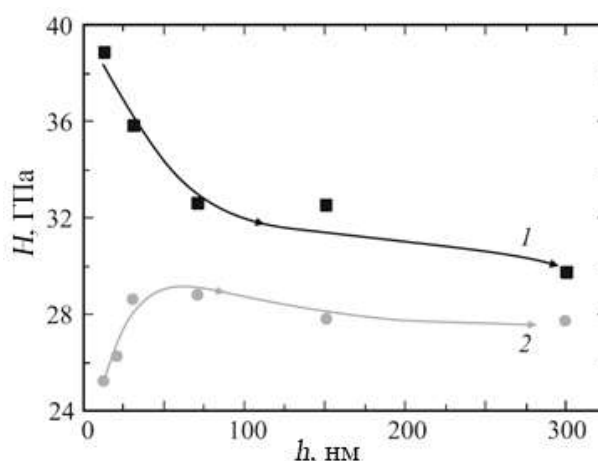


Рисунок 4.17 – Залежність мікротвердості H від товщини шару h для покриттів, отриманих при $U_n = -20$ В (1) та $U_n = -150$ В (2). Похибки експериментів вказані в якості довірчих інтервалів

При великому потенціалі зміщення $U_n = -150$ В така тенденція зберігається до товщин шарів близько 40 нм, в той час як при менших тріщинах спостерігається падіння твердості, що може бути пояснено великою кількістю меж зерен та збільшенням їх об'ємної долі в покритті. Причиною такого падіння є втрата міжфазною межею бар'єрних властивостей внаслідок утворення твердого розчину (Mo,Cr)N за рахунок перемішування високоенергетичних частинок (потенціал зміщення $U_n = -150$ В) на межах окремих шарів. Найбільша твердість досягається за наявності в шарах Cr-N фази CrN з кубічною решіткою та порівняно малою областю гомогенності по складу. Максимальні значення твердості (до 35,5 ГПа) спостерігаються в покриттях, у яких співвідношення Mo/Cr дорівнює 0,9.

ВИСНОВКИ

Сучасні адаптивні зносостійкі покриття можна розглядати як ієрархічні наноструктурні матеріали поверхневої інженерії. Вони мають динамічну ієрархію на двох основних структурних рівнях: нанорозмірні шари поверхні трибо плівок, які виконують захисну, змащувальну функцію, виступають у ролі теплового бар'єру і у значній мірі контролюють зносостійкість всієї поверхнево-інженерної системи; нано/мікрочешуйчасті покриття з складною нанокристалічною багат шаровою структурою та нерівноважним станом.

Термодинамічний аналіз вказує на те, що формування трибоплівок є сильно нерівноважним процесом, що приводить до зменшення утворення ентропії. Цей нерівноважний процес вимагає великих енергозатрат. Таким чином, трибосистема поглинає енергію, яка може пошкодити поверхню, що суттєво знижує швидкість зносу. Трибоплівки, як дисипативні структури, мають декілька характеристик, які найкраще за все підходять для підтримки різних умов експлуатації, тим самим забезпечуючи високі захисні та/або змащувальні функції поверхні тертя. Іншою важливою особливістю адаптивних покриттів з підвищеною здатністю до формування захисних/змащувальних трибоплівок є їх покращена термічна поведінка, що утворює сильний градієнт температури на межі інструмент/стружка та зменшуючи перегрів інструмента з покриттям. Відбувається концентрація більшої частини взаємодії між фрикційними тілами в тонких нанорозмірних шарах трибоплівок. У результаті пошкодження поверхні з покриттям значно знижується. Це пояснює, чому адаптивні покриття можуть витримувати важкі кліматичні умови.

При формуванні багат шарових покриттів з тонкими (близько 7 нм) шарами висока рухливість легких атомів азоту в процесі осадження приводить до їх направленої міграції до області з сильними нітридоутворюючими елементами та формуванню композиції нітрид/метал.

Експериментальні та теоретичні дослідження Nb-Al-N покриттів показують, що плівки, отримані при вибраних параметрах осадження, мають

нанокompatитну структуру і складаються з нанокристалітів $B1-NbN_z$ і $B1-Nb_{1-x}Al_xN_yO_{1-y}$, впроваджених в матрицю $\alpha-AlNO$. Нанокompatитні покриття в результаті мікродеформацій, що виникають через розходження атомних радіусів металевих складових кристалічних решіток, мають високі значення твердості (до 32 ГПа).

Показано, що при зміні потенціалу, що подається на підкладку, змінюється стехіометрія в $Ti-Hf-Si-N$ покритті і утворюються або дві фази $(Ti,Hf)N$ - твердий розчин, $\alpha-Si_3N_4$ квазіаморфная фаза, або одна (твердого розчину). Сформовані нанокompatитні покриття, отримані за допомогою катодного вакуумно-дугового осадження, у разі формування двох фаз мають більш високу твердість і дуже гарні трибологічні характеристики, а також досить високу адгезію до підкладки.

У процесі осадження $Ti-Zr-Cr-Nb-N$ системи формується двофазна структура з кубічної (TiN) і тетрагональної (Cr_2N) кристалічними решітками. Твердість отриманих покриттів $(Zr-Ti-Cr-Nb)N$ змінюється в залежності від умов осадження матеріалу і сформованого структурно-фазового складу. Максимальні значення твердості були виявлені у покриттів з найбільшими розмірами кристалітів. Значення навантаження на індентор при досягненні напруги, що перевищує когезійну міцність покриття, склало $LC = 62,06$ Н.

Показано, що в усьому інтервалі фізичних параметрів осадження $(Ti-Zr-Hf-V-Nb)N$ нітрідние наноструктурні покриття на основі високоентропійних сплавів включають тільки одну фазу твердого розчину з ГЦК-кристалічною решіткою типу $NaCl$ з переважною орієнтацією (111) . При відсутності активного газу відбувається формування ОЦК-кристалічної решітки $Ti-Zr-Hf-V-Nb$ з площиною текстури (110) . Розмір кристалітів становить від 75-80 нм. Осадження конденсатів при потенціалі зміщення від $U_{\pi} = 50-200$ В призводить до розвитку в покритті стискають напруг від -5,08 до -7,95 ГПа.

У результаті вакуумно-дугового осадження наноструктурного багатокомпонентного покриття $(TiZrHfVNbTa)N$ виявлено формування фази з ГЦК-решіткою структурного типу $NaCl$. Імплантація негативних іонів Au - дозою 1×10^{17} cm^{-2} призводить до формування полікристалічної структури без

переважної орієнтації ГЦК-фази, відбувається диспергування нанокристалітів від 5-7 нм до 1-3 нм в шарі глибиною до 35 нм. Величина нанотвердості збільшується до 33 ГПа, твердість за Віккерсу досягає значень 51 ГПа. У приповерхневій області формуються нанокластери з Au, а в самому покритті фіксується наявність ГЦК-решітки і утворення локальних областей Au. На глибинах понад 180 нм формуються ділянки з ГЦП-решіткою через малу концентрації азоту.

Виявлено, що в процесі осадження AlN-TiB₂-TiSi₂ матеріалу формується аморфноподібна нанокристалічна структура з розмірами областей впорядкування порядку 1 нм. Відпал зразків при температурах 900 і 1300°C призводить до того, що основну матрицю покриття формують атоми Al, B, O і C, а Ti і Si зникають зі складу захисного шару. Аналіз механічних характеристик показав, що при вибраних режимах осадження вдалося сформувати покриття з нанотвердістю 14.5 ГПа і модулем пружності 217 ГПа. Активація процесів кристалізації під впливом високих температур дозволяє отримати дифузійностійку і термічно стабільну наноструктуру. Її твердість знижується лише на 25% щодо твердості метастабільних покриттів в початковому стані.

Виявлено, що в процесі осадження AlN-TiB₂-TiSi₂ матеріалу формується аморфноподібна нанокристалічна структура з розмірами областей впорядкування порядку 1 нм. Відпал зразків при температурах 900 і 1300°C призводить до того, що основну матрицю покриття формують атоми Al, B, O і C, а Ti і Si зникають зі складу захисного шару. Аналіз механічних характеристик показав, що при вибраних режимах осадження вдалося сформувати покриття з нанотвердістю 14.5 ГПа і модулем пружності 217 ГПа. Активація процесів кристалізації під впливом високих температур дозволяє отримати дифузійностійку і термічно стабільну наноструктуру. Її твердість знижується лише на 25% щодо твердості метастабільних покриттів в початковому стані.

Виявлено вплив товщини нанорозмірного шару на зміну структури і властивостей нанокомпозитних багат шарових покриттів TiN/MoN. За допомогою методу Arc-PVD були отримані багат шарові покриття TiN/MoN з

товщиною наношару 2, 10, 20 і 40 нм. Виявлено формування двох фаз TiN (ГЦК) і γ -Mo₂N. Максимальне значення твердості, отримане для різних товщин шарів, не перевищує 28 - 31 ГПа. У наноструктурних багатошарових покриттях при товщинах шару 10 і 20 нм спостерігається найменше значення коефіцієнта тертя 0,09 - 0,12.

По мірі збільшення тиску робочої азотної атмосфери при осадженні покриттів MoN/TiSiN інтенсифікується насичення зв'язків азот-метал у шарах сильних нітридоутворюючих елементів Ti(Si). У результаті цього спочатку відбувається заповнення нітриду титана азотом до стехіометричного стану, після чого азот насичує і другу систему шарів (плівки молібдена) з утворенням фази γ -Mo₂N.

Найбільше значення твердості 38,0 ГПа, яке відповідає надтвердому стану, спостерігається в покритті MoN/CrN при $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. та $U_{\text{п}} = -70$ В. Максимальне навантаження адгезійного руйнування 145 – 159 Н властиве покриттям MoN/CrN, отриманим при параметрах: $P_N = 3 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. та $U_{\text{п}} = -70$ – -150 В.

Проведені фазовий та елементний аналіз мікро- та наноструктурних багатошарових покриттів на основі MoN/CrN, а також досліджена їх твердість у залежності від умов осадження. У результаті зміни потенціалу зміщення, що подавався на підкладку від -20 до -150 В, а також збільшення товщини бішарів від 24 до 300 нм у покриттях були отримані різні структури: від кубічної (типу NaCl) до утворення твердого розчину. Такі умови осадження суттєво вплинули на зміну структури росту багатошарових покриттів. При отриманні фаз CrN та γ -Mo₂N з кубічною ґраткою в покриттях фіксувалась найбільша твердість 35,5 ГПа. Співпадіння міжплощинних відстаней у контактуючих шарах нітридів хрому та молібдену свідчить про взаємопов'язане зростання цих двох структур.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Азаренков Н.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: основы получения; свойства; области применения: особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии / Азаренков Н.А., В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Д. А. Колесников. — Москва : Книжный дом «Либриком», 2013. — 368 с.
2. Pogrebnyak A. D. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev // *Physics-Uspekhi*. — 2009. — Vol. 52, No. 1. — P. 29–54.
3. Rebholz C. The effect of boron additions on the tribological behaviour of tin coatings produced by electron-beam evaporative pvd / C. Rebholz, A. Leyland, P. Larour[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 116. — P. 648–653.
4. Rebholz C. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered tialbn thin films / C. Rebholz, J. M. Schneider, A. A. Voevodin[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 113, No. 1. — P. 126–133.
5. Pogrebnyak A. D. Nanocoatings nanosystems nanotechnologies / A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev. — 2012.
6. Veprek S. Recent search for new superhard materials: go nano! / S. Veprek // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. — 2013. — Vol. 31, No. 50822. — P. 1–33.
7. Коротаев А. Д. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия / А. Д. Коротаев, В. Ю. Мошков, С. В. Овчинников[et al.] // *Физическая мезомеханика*. — 2005. — Vol. 8, No. 5.
8. Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering / J. Musil // *Nanostructured Coatings*. — 2006. — No. 10. — P. 407–463.
9. Ivashchenko V. First-principles quantum molecular dynamics study of $Ti_xZr_{1-x}N(111)/SiN_y$ heterostructures and comparison with experimental results / V. Ivashchenko, S. Veprek, A. Pogrebnyak, B. Postolnyi // *Science and Technology*

- of *Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 15, No. 2.
10. Pogrebnjak A. D. 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[et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2014. — Vol. 147, No. 3. — P. 1079–1091.
 11. Pogrebnjak A. D. Multicomponent (ti-zr-hf-v-nb)n nanostructure coatings fabrication, high hardness and wear resistance / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov[et al.] // *Acta Physica Polonica A*. — 2013. — Vol. 123, No. 5. — P. 816–818.
 12. Tyurin Y. N. Advances in the development of detonation technologies and equipment for coating deposition / Y. N. Tyurin, A. D. Pogrebnjak // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 111, No. 2–3. — P. 269–275.
 13. Barshilia H. C. Performance evaluation of tialcryn nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system / H. C. Barshilia, S. Acharya, M. Ghosh[et al.] // *Vacuum*. — 2010. — Vol. 85, No. 3. — P. 411–420.
 14. Faga M. G. Alsitin nanocomposite coatings developed via arc cathodic PVD: evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations / M. G. Faga, G. Gautier, R. Calzavarini[et al.] // *Wear*. — 2007. — Vol. 263, No. 7. — P. 1306–1314.
 15. Drory M. D. Deposition and characteristics of chromium nitride thin film coatings on precision balls for tribological applications / M. D. Drory, R. D. Evans // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 206, No. 7. — P. 1983–1989.
 16. Bondarev A. V Structure, tribological and electrochemical properties of low friction tialsicn/mosec coatings / A. V Bondarev, P. V Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, D. V Shtansky // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 327. — P. 253–261.
 17. Öztürk A. Comparative tribological behaviors of tin, crn and mon cu nanocomposite coatings / A. Öztürk, K. V Ezirmik, K. Kazmanl\i[et al.] // *Tribology International*. — 2008. — Vol. 41, No. 1. — P. 49–59.

18. Luo Q. Effect of tribofilm formation on the dry sliding friction and wear properties of magnetron sputtered tialcryn coatings / Q. Luo, Z. Zhou, W. M. Rainforth, M. Bolton // Tribology letters. — 2009. — Vol. 34, No. 2. — P. 113–124.
19. Veprék S. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: impurities, deposition and annealing temperature / S. Veprék, M. G. J. Veprék-Heijman // Thin Solid Films. — 2012. — Vol. 522. — P. 274–282.
20. Gershman J. S. Thin films and self-organization during friction under the current collection conditions / J. S. Gershman, N. A. Bushe // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 186, No. 3. — P. 405–411.
21. Chang Y.-Y. High temperature oxidation resistance of multicomponent Cr-Ti-Al-Si-N coatings / Y.-Y. Chang, C.-Y. Hsiao // Surface and Coatings Technology. — 2009. — Vol. 204, No. 6. — P. 992–996.
22. Dubrovinskaia N. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima[et al.] // Applied Physics Letters. — 2007. — Vol. 90, No. 10. — P. 101912.
23. Lewis D. B. The influence of the yttrium content on the structure and properties of $Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN$ PVD hard coatings / D. B. Lewis, L. A. Donohue, M. Lembke[et al.] // Surface and Coatings Technology. — 1999. — Vol. 114, No. 2. — P. 187–199.
24. Lin J. The structure and mechanical and tribological properties of tiben nanocomposite coatings / J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra[et al.] // Acta Materialia. — 2010. — Vol. 58, No. 5. — P. 1554–1564.
25. Al-Bukhaiti M. A. Tribological and mechanical properties of Ti/TiAlN/TiAlCN nanoscale multilayer pvd coatings deposited on AISI H11 hot work tool steel / M. A. Al-Bukhaiti, K. A. Al-Hatab, W. Tillmann[et al.] // Applied surface science. — 2014. — Vol. 318. — P. 180–190.
26. Lin S.-S. Effects of surface roughness of substrate on properties of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings / S.-S. Lin, K. Zhou, M.-J. Dai[et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2015. — Vol. 25, No. 2. — P. 451–456.

27. Beliardouh N. E. Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by rf magnetron sputtering / N. E. Beliardouh, K. Bouzid, C. Nouveau[et al.] // Tribology International. — 2015. — Vol. 82. — P. 443–452.
28. Wu M.-K. Influence of bilayer period and thickness ratio on the mechanical and tribological properties of CrSiN/TiAlN multilayer coatings / M.-K. Wu, J.-W. Lee, Y.-C. Chan[et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2011. — Vol. 206, No. 7. — P. 1886–1892.
29. Holmberg K. Friction and wear of coated surfaces—scales, modelling and simulation of tribomechanisms / K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, K. Wallin // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 202, No. 4. — P. 1034–1049.
30. Houska J. Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions / J. Houska, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu // Surface and Coatings Technology. — 2009. — Vol. 203, No. 22. — P. 3348–3355.
31. Zhao X. Nanoindentation of hard multilayer coatings: finite element modelling / X. Zhao, Z. Xie, P. Munroe // Materials Science and Engineering: A. — 2011. — Vol. 528, No. 3. — P. 1111–1116.
32. Gissler W. Structure and properties of Ti-BN coatings / W. Gissler // Surface and Coatings Technology. — 1994. — Vol. 68. — P. 556–563.
33. Veprek S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials / S. Veprek // Surface and Coatings Technology. — 1997. — Vol. 97, No. 1. — P. 15–22.
34. Mitterer C. Nanocrystalline hard coatings within the quasi-binary system TiN-TiB₂ / C. Mitterer, P. Losbichler, F. Hofer[et al.] // Vacuum. — 1998. — Vol. 50, No. 3. — P. 313–318.
35. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 207.
36. Pogrebnjak A. D. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses / A. D. Pogrebnjak, S. N. Bratushka,

- V. M. Beresnev, N. Levintant-Zayonts // *Russian Chemical Reviews*. — 2013. — Vol. 82, No. 12. — P. 1135–1159.
37. Goncharov A. A. Mechanism of formation of the columnar structure in films of transition metal diborides / A. A. Goncharov // *Physics of the Solid State*. — 2008. — Vol. 50, No. 1. — P. 168–172.
38. Musil J. Flexible hard nanocomposite coatings / J. Musil // *RSC Advances*. — 2015. — Vol. 5, No. 74. — P. 60482–60495.
39. Pogrebnjak A. D. A review of high-dose implantation and production of ion mixed structures / A. D. Pogrebnjak, A. M. Tolopa // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. — 1990. — Vol. 52, No. 1. — P. 25–43.
40. Pogrebnjak A. D. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams / A. D. D. Pogrebnjak, S. Bratushka, V. I. Boyko[et al.]. — 1998.
41. Pogrebnjak A. D. Arc-evaporated nanoscale multilayer nitride-based coatings for protection against wear, corrosion, and oxidation / A. D. Pogrebnjak, O. M. Ivasishin, V. M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2016. — Vol. 17, No. 1. — P. 1–28.
42. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta materialia*. — 2000. — Vol. 48, No. 1. — P. 1–29.
43. Voevodin A. A. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management / A. A. Voevodin, C. Muratore, S. M. Aouadi // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — Vol. 257. — P. 247–265.
44. Панин В. Е. Неравновесная термодинамика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. корпускулярно-волновой дуализм пластического сдвига / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин // *Физическая мезомеханика*. — 2008. — Vol. 11, No. 2.
45. Панин В. Е. Физическая мезомеханика и неравновесная термодинамика как методологическая основа наноматериаловедения / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин // *Физическая мезомеханика*. — 2009. — No. 4.
46. Adachi M. Self-organized nanoscale materials / M. Adachi, D. J. Lockwood. —

- Springer Science & Business Media, 2006.
47. Haken H. A macroscopic approach to complex system / H. Haken, G. Jumarie. — Springer, 2006.
 48. Feistel R. Self-organization of information and symbols / R. Feistel, W. Ebeling // *Physics of Self-Organization and Evolution*. — 2011. — P. 363–411.
 49. Хоменко О. В. Синергетика конденсированной среды / О. В. Хоменко, А. В. Хоменко, О. V. Khomenko[et al.] // 2002.
 50. Fox-Rabinovich G. Adaptive hard coatings design based on the concept of self-organization during friction / G. Fox-Rabinovich // *Encyclopedia of tribology*. — 2013. — P. 16–23.
 51. Fox-Rabinovich G. Self-organization during friction: advanced surface-engineered materials and systems design / G. Fox-Rabinovich, G. E. Totten. — CRC Press, 2006.
 52. Костецкий Б. И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов, others // Киев: Техника. — 1976. — Vol. 26. — P. 4.
 53. Гершман И. С. Термодинамические особенности трения и изнашивания ультрамелкозернистых материалов / И. С. Гершман, С. В. Чертовских, Л. Ш. Шустер // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. — 2011. — Vol. 13, No. 4–3.
 54. Бершадский Л. И. Структурная термодинамика трибосистем / Л. И. Бершадский // В помощь лектору. — 1990.
 55. Мигранов М. Ш. Особенности термодинамических процессов на контактных поверхностях режущего инструмента / М. Ш. Мигранов, Л. Ш. Шустер // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. — 2011. — Vol. 13, No. 4–3.
 56. Kondepudi D. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures / D. Kondepudi, I. Prigogine. — John Wiley & Sons, 2014.
 57. Fox-Rabinovich G. S. Tribofilm formation as a result of complex interaction at the tool/chip interface during cutting / G. S. Fox-Rabinovich, I. Gershman, M. A. El

- Hakim[et al.] // *Lubricants*. — 2014. — Vol. 2, No. 3. — P. 113–123.
58. Bershadsky L. I. On self-organizing and concept of tribosystem self-organizing / L. I. Bershadsky // *J. Frict. Wear*. — 1992. — Vol. 13. — P. 101–114.
59. Bhushan B. Scale effects in friction using strain gradient plasticity and dislocation-assisted sliding (microslip) / B. Bhushan, M. Nosonovsky // *Acta materialia*. — 2003. — Vol. 51, No. 14. — P. 4331–4345.
60. Fox-Rabinovich G. S. Self-organization during friction in complex surface engineered tribosystems / G. S. Fox-Rabinovich, I. S. Gershman, K. Yamamoto[et al.] // *Entropy*. — 2010. — Vol. 12, No. 2. — P. 275–288.
61. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 207. — P. 50–65.
62. Pogrebnjak A. D. Structure and properties of arc evaporated nanoscale tin/multilayered systems / A. D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias[et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2015. — Vol. 48. — P. 222–228.
63. Pogrebnjak A. D. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings / A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, V. M. Beresnev // *Physics- Uspekhi*. — 2009. — Vol. 52, No. 1. — P. 29–54.
64. Sobol' O. V. Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural mo-n coatings controlled by substrate bias during deposition / O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. A. Stolbovoi, V. E. Fil'chikov // *Technical Physics Letters*. — 2012. — Vol. 38, No. 2. — P. 168–171.
65. Veprék S. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: impurities, deposition and annealing temperature / S. Veprék, M. G. J. Veprék-Heijman // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 522. — P. 274–282.
66. Sobol O. V. Phase composition, structure, and stressed state of tungsten films produced by ion-plasma sputtering / O. V Sobol // *Physics of metals and metallography*. — 2001. — Vol. 91, No. 1. — P. 60–67.
67. Cavaleiro A. Nanostructured coatings / A. Cavaleiro, J. T. Hosson. — Springer,

2006. — 648 p.

68. Pogrebnjak A. D. Investigation of multilayer superhard Ti-Hf-Si-N/NbN/Al₂O₃ coatings for high performance protection / A. D. Pogrebnjak, A. S. Kaverina, V. M. Beresnev[et al.]. — 2015. — 163-171 p.
69. Beresnev V. M. Formation of biphasic state in vacuum-arc coatings obtained by evaporation of Ti-Al-Zr-Nb-Y alloy in the atmosphere of nitrogen / V. M. Beresnev, O. V Sobol, I. N. Toryanik[et al.] // Journal of nano-and electronic physics. — 2014. — Vol. 6, No. 1. — P. 1030–1031.
70. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // Thin Solid Films. — 2005. — Vol. 476, No. 1. — P. 1–29.