

УДК 539.32, 548.735, 539.531
УКПШ
№ держреєстрації 0116U002621
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. Чорноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
НАНОСТРУКТУРНИХ БОРИДНИХ, НІТРИДНИХ ТА
БОРИДОНІТРИДНИХ ПЛІВОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ
ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У МАШИНОБУДУВАННІ**

(остаточний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

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

О.Д. Погребняк

2018

Рукопис закінчено 25 грудня 2018 р.
Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від
27 грудня 2018 р. № 7

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д.ф.-м.н, професор	_____	О.Д. Погребняк (підрозділ 1.1.1)
	(25.12. 2018)	
Відповідальний виконавець к.ф.-м.н.	_____	В.М. Рогоз (підрозділ 1.1.2)
	(25.12. 2018)	
Провідний науковий співробітник д.ф.-м.н, професор	_____	О.А. Гончаров (підрозділ 1.2.1)
	(25.12. 2018)	
Старший науковий співробітник д.ф.-м.н, с.н.с.	_____	В.І.Іващенко (підрозділ 1.2.2)
	(25.12. 2018)	
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н, професор	_____	Б.В.Лобода (підрозділ 1.2.3)
	(25.12. 2018)	
Молодший науковий співробітник к.ф.-м.н, доцент	_____	О.С.Кривець (підрозділ 2.1.1)
	(25.12. 2018)	
Старш. наук. співроб. к.ф.-м.н., доцент	_____	А.М. Юнда (підрозділ 2.1.2)
	(25.12. 2018)	
Мол. наук. співроб. к.х.н., доцент	_____	С.А. Гончарова (підрозділ 2.1.3)
	(25.12. 2018)	
Старш. наук. співроб. д.т.н., проф.	_____	К.О. Дядюра (підрозділ 2.2.1)
	(25.12. 2018)	
Інженер 2 кат.	_____	О.Д. Міхалев (підрозділ 2.2.2)
	(25.12. 2018)	

Старш. наук. співроб.

к.т.н., доцент

(25.12. 2018)

С.В. Марченко

(підрозділ 3.1.1)

Мол. наук. співроб.

к.ф.-м.н.

(25.12. 2018)

Я.М. Литвиненко

(підрозділ 3.1.2)

Старший технік

(25.12. 2018)

С.О. Борьба-Погребняк

(підрозділ 3.1.3)

Лаборант

(25.12. 2018)

І.М. Шахова

(підрозділ 3.1.4)

Лаборант

(25.12. 2018)

Д.Ю. Юрченко

(підрозділ 3.2.1)

Інженер

(25.12. 2018)

І.В.Шелест

(підрозділ 3.2.3)

За цивільно-правовими договорами

(25.12. 2018)

А.В. Демченко

(підрозділ 3.2.2)

(25.12. 2018)

М.П. Янченко

(вступ)

(25.12. 2018)

І.М. Батухтін

(висновки)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 111 с., 53 рис., 12 табл., 155 джерел.

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, НІТРИДИ ТА БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.

Об'єкт дослідження - фізичні процеси при формуванні нанокристалічних, кластерних та аморфних плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів та їх взаємозв'язок з фізико-механічними характеристиками.

Мета роботи - дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних нітридних, боридних та боридонітридних плівок перехідних металів з задалегідь заданими фізико-механічними та зносостійкими властивостями.

Методи отримання та дослідження зразків - для осадження зразків використано методи магнетронного розпилення та вакуумного дугового осадження. Для дослідження структури і фазового стану – рентгеноструктурний аналіз та просвічуюча електронна мікроскопія, для вимірювання нанотвердості – нанотвердомер, для визначення товщини – інтерферометр, шорсткості поверхні – атомно-силова мікроскопія та скануюча електронна мікроскопія, хімічного складу - енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, для вимірювання адгезії - скретч-тестер.

Предмет дослідження - закономірності формування структури, складу та властивостей плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів; з'ясування впливу розмірних ефектів на формування фізико-механічних властивостей наноструктурних боридних, нітридних та композиційних плівок перехідних металів.

У даному остаточному звіті основна частина складається з 3-х розділів. У них відображені результати роботи над виконанням теми протягом 2016-2018 календарних років.

Звіт починається зі вступу, де наводиться загальна характеристика робіт за темою. У першому розділі проведено літературний огляд закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних нітридних покриттів. У другому розділі описані методи осадження та дослідження нанокомпозитних покриттів, які використані в даній роботі. Третій розділ містить в собі результати дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних боридних та нітридних плівок перехідних металів з задалегідь заданими фізико-механічними та зносостійкими властивостями.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОДНО- ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ	10
1.1 Одношарові покриття	10
1.1.1 Структура та властивості нітридних покриттів перехідних металів	10
1.1.2 Формування структури і властивостей багатокомпонентних і високоентропійних плівок нітридів перехідних металів	15
1.2 Мультишарові покриття	20
1.2.1 Узагальнення методів отримання структурних особливостей нанокompозитних багатошарових систем.....	20
1.2.2 Трибологічні властивості багатошарових покриттів на основі тугоплавких металів.	35
1.2.2.1 Механічні і трибологічні властивості багатошарових покриттів з адаптивним механізмом тертя.....	41
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ	53
2.1 Багатоелементні покриття.....	53
2.1.1 Диборидні покриття перехідних металів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2	53
2.1.2 Трьохелементні нанокompозитні покриття Nb-Si-N.....	53
2.1.3 Багатоелементні нітридні покриття $(ZrTiNb)N$, $(ZrTiCrNb)N$, $(ZrTiCrNbSi)N+(TiAlSiY)N+(TiZrNbAlYCr)N$	54
2.2 Багатошарові нітридні покриття	56
2.2.1 Багатошарові покриття $MoN/TiSiN$	56
2.2.4 Багатоелементні $(TiAlSiY)N/TiCrN$	57

	6
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	59
3.1 Формування структури і властивостей плівок диборидів перехідних металів	59
3.1.1 Закономірності формування структури плівок диборидів перехідних металів	59
3.1.2 Вплив структури на фізико-механічні характеристики плівок диборидів танталу.....	61
3.1.3 Ефект надтвердості плівок диборидів перехідних металів	66
3.1.4 Структура та фізико-механічні властивості диборидів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2	70
3.2 Вплив високотемпературного відпалу на фізико-механічні властивості Nb-Si-N.....	74
3.2.1 Структура та фізико-механічні властивості $(ZrTiNb)N$, $(ZrTiCrNb)N$, $(ZrTiCrNbSi)N$	78
3.2.2 Структура та фізико-механічні властивості покриттів $(TiAlSiY)N$ та багат шарових систем $(TiAlSiY)N/TiCrN$	83
3.2.3 Вплив високотемпературного відпалу на структуру та властивості $(Mo/TiSi)N$	87
ВИСНОВКИ.....	91
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	94

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;
ВЧ розпилення - високочастотне розпилення;
РСА – рентгеноструктурний аналіз;
РВД – фізичне осадження з парової фази;
ОЦК – об’ємоцентрована комірка;
ГЦК – гранецентрована комірка;
ВЕС – високоентропійний сплав;
ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія;
Метод РЗР – метод резерфордівського зворотного розсіювання;
ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія;
МСТР – спектрометрія тліючого розряду;
АСМ – атомно-силова мікроскопія;
 H – твердість твердого тіла;
 E – модуль пружності твердого тіла;
ВІЕ – вторинної іонної емісії;
АЕ – акустична емісія;
КТ – коефіцієнт тертя;
РЕМ - растровий електронний мікроскоп;
РФА – рентгено-фазовий аналіз;
 $T_{\text{п}}$ – температура підкладки під час осадження;
 $I_{\text{д}}$ – струм дуги;
 $L_{\text{С1..5}}$ – критичне навантаження етапів руйнування покриття під час трибологічного дослідження;
 P_{N} – тиск азоту в камері під час осадження;
 $U_{\text{п}}$ – напруга на підкладці під час осадження.

ВСТУП

Нітрид титану, отриманий методом фізичного осадження (PVD) на швидкорізальну сталь, непогано зарекомендував себе в якості зносостійкого покриття в 80-х роках минулого століття. Однак в даний час такі покриття вже не забезпечують гарні показники при захисті ріжучих інструментів, що працюють в екстремальних умовах роботи. В даний час отримані нанокompatитні покриття, що демонструють надвисокі показники твердості (> 45 ГПа) і стійкість до окислення при температурах близько 1000°C, однак ці покриття характеризуються відносно високим коефіцієнтом тертя при високих температурах, що ускладнює їх практичне застосування. Протягом останнього десятиліття, наукове співтовариство йшло різними шляхами для поліпшення і модифікації захисних покриттів. Загальною метою всіх досліджень є створення універсального багатофункціонального матеріалу, який би володів відтворюваними фізико-механічними і трибологічними характеристиками. Одним із шляхів подальшого вдосконалення нітридних покриттів є створення багатошарових систем з багаторазово повторюваним бішаром з нітридів перехідних металів, що дозволяє надати покриттю великий спектр властивостей.

Іншим напрямком у поліпшенні характеристик функціональних покриттів є утворення в покритті стабільного, термодинамічно-сталого твердого розчину з кількістю елементів не менше п'яти. Даний клас металевих з'єднань прийнято називати високоентропійними сплавами (ВЕС). Об'єднання шарів ВЕС і шарів з інших тугоплавких елементів в бішари також представляє особливий науковий інтерес.

У першому розділі узагальнені результати досліджень особливостей структури і фазового складу нанокompatитних одношарових та багатошарових покриттів, а також їх вплив на фізико-механічні та трибологічні властивості покриттів. Розглянуто покриття на основі розширеної групи тугоплавких металів III-VI періоду, отримані методом магнетронного і вакуумно-дугового осадження. Проаналізовано залежності таких характеристик, як твердість,

стійкість до зношування і тертя від структури, товщини і кількості бішарів в багат шарових нанокompозитних системах. Аналіз літературних джерел показав, що нітрідні багат шарові покриття (TiAlN/VN [1], TiN/CrN [2] і TiN/Nb [3]) мають більш високий опір до зношування, ніж широко використовувані одношарові TiN покриття.

У проведених дослідженнях описаний аналіз фазової стійкості боридних та нітрідних покриттів з різною кількістю складових елементів, що призвело до більш глибокого розуміння складного взаємозв'язку між мікроструктурою та механічними властивостями багатокompонентних покриттів. Для цих досліджень вибрано елементи перехідних металів V та VI групи: Ti, Cr, Zr, Nb, Si, Al, Y, Hf, Ta, що сформовані у багатокompонентні нітриди та дибориди з метою одержання захисних покриттів методом іонно-плазмових технологій.

Розглянуто вплив умов осадження і високотемпературного відпалу на морфологію, структурно-фазовий склад та взаємозв'язок з фізико-механічними та трибологічними властивостями. Систематизація отриманих результатів та виокремлення закономірностей формування структури і властивостей обраних покриттів забезпечили нове уявлення про поведінку захисної поверхні в екстремальних умовах. Окремо представлено дослідження термічної стабільності та зносостійкості плівкових покриттів для ріжучого інструменту.

1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОДНО- ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1.1 Одношарові покриття

1.1.1 Структура та властивості нітридних покриттів перехідних металів

У розглянутих нітридних покриттях перехідних металів проявляється закономірність в утворенні структури «типу NaCl» з переважною орієнтацією і формуванням стовбчастої структури.

У роботах [4, 5] досліджені вплив товщини покриття і парціального тиску азоту при розпилюванні мішені TiN на формування структури і текстури зростання плівок нітриду титану. Досліджено процес [4] зміни переважної орієнтації з товщиною плівки і вплив енергії деформації на зміну критичної товщини для TiN тонких плівок. При збільшенні товщини плівки TiN, орієнтація поступово змінюється від (200) до (111). Значення критичної товщини було оцінено по їх рентгенівським дифрактограмам, а результат був підтверджений аналізом знімка поперечного перерізу покриття, отриманого просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ). При збільшенні потужності високочастотного (ВЧ) розпилення або напруги зсуву підкладки, а також при зниженні робочого тиску, критична товщина монотонно зменшується за рахунок зниження енергії деформації в одиниці об'єму. Ці результати показують, що переважна орієнтація тонкої плівки TiN викликана рушійною силою, яка прагне до мінімуму загальної енергії, що складається з поверхневої енергії і енергії деформації. В роботі [5] розглядається вплив парціального тиску азоту на переважну орієнтацію тонкої плівки TiN, вирощену методом ВЧ розпилення. Результати показали, що збільшення парціального тиску азоту зменшує енергію деформації, накопичену в TiN плівці, за рахунок зменшення потоку більш високої енергії бомбардуючих частинок в ході процесу розпилення, що призводить до зміни переважної орієнтації плівки від (111) до (200).

Досліджено структуру та залишкові напруги методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) для трьох різних систем нітридних покриттів (моношарових TiN або (Ti,Cr)N і двошарових TiN/Ti), осаджених методом реактивного напилення на нержавіючу сталь AISI 304 [6]. Зміна типу текстури (111) TiN на (200) $Ti_xCr_{1-x}N$ з підвищенням тиску азоту P_N автори пов'язують з розмірним фактором наношарової структури, в якій чередуються $Ti_xCr_{1-x}N$ і β - (CrTi)₂N-шарів, і зі зміною механізму релаксації макронапружень σ , що виникають в процесі зародження і зростання шарів в умовах заміщення частини атомів Ti атомами Cr в ГЦК-решітці TiN [7]. Таким чином, відбувається утворення нітриду титану достехіометричного складу, і структура плівок, що формуються, залежить від нестачі або надлишку азоту, так як цим визначається утворення переважного хімічного зв'язку. Для атома азоту конфігурація $1s^22s^22p^3$ є стійким станом (з найменшою енергією) і відповідає конфігурації, де всі р-електрони займають різні орбіталі, що при складі близькому до стехіометричного приводить до утворення sp^3 -зв'язків і спрямованого ковалентного зв'язку з орієнтацією $\langle 111 \rangle$. Тому, для нітридів перехідних металів структурного типу NaCl (TiN, HfN, CrN) відбувається формування текстури найбільш упакованих площин (200), або (111), в залежності від процентного співвідношення азоту [8].

Докладні дослідження нітридів перехідних металів описані в роботах проф. Мусіла зі співавторами [9]. У монографії досліджено вплив потенціалу зміщення і температури підкладки, тобто питомої енергії, що виділяється на підкладці на формування структури покриттів на основі нітридів перехідних металів. Помічено, що при парціальному тиску азоту $(0,3 \div 0,4)P_{N_2}/P_{Ar}$ формуються покриття TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією (200). При цьому нанотвердість таких плівок становить $\sim 34,6$ ГПа, при тиску азоту $(0,2 \div 0,3) P_{N_2}/P_{Ar}$ формується плівка TiN з переважною орієнтацією (111), причому твердість такого покриття складає 36.1 ГПа. Таким чином, при низькому тиску азоту $(0,2 \div 0,3)$ переважне формування нітридів перехідних металів у площині (111), при збільшенні процентного співвідношення азоту відбувається зміна орієнтації на (200). У роботі [10] автори спостерігали зміни

орієнтації (111) і (200) в залежності від тиску азоту і температури підкладки. Цікаво, що при температурі підкладки 600°C відмічено формування текстури у напрямку $\langle 100 \rangle$ при більш низькому тиску азоту, ніж в роботах [4, 11, 12]. Тобто переважна орієнтація залежить в основному від енергетичних умов формування покриття, які є визначальними при формуванні структури та електронної структури одержуваного покриття.

Аналізуючи наведені результати досліджень плівок нітридів перехідних металів зі структурою NaCl можна зробити висновок, що покриття формуються переважно з текстурою росту у площинах росту (111) або (200), або тієї й іншої [10] і мають стовбчасту (волокнисту) структуру, і високі залишкові напруги. У роботах [13–15] аналізується вплив кінетики росту, морфології і залишкових напружень на формування орієнтації плівок нітридів перехідних металів. Відповідно до робіт [13–16], кінетичні чинники (анізотропія поверхневих коефіцієнтів дифузії, рухливість адатомів і ударно каскадні ефекти) впливають на переважний напрямок росту. З одного боку, площина (111) є площиною найбільш щільної упаковки для NaCl структури, в той же час площина (200) є найбільш відкритим напрямком каналоутворення. Тому, площина (200) має більш високу ймовірність існування, ніж площина (111) (анізотропія ударного ефекту). З іншого боку дифузія адатомів металу на поверхні (111) менше ніж на поверхні (200), тому адатоми на площинах (200) можуть бути включені (введені) в площину (111). При цьому, покриття нітридів перехідних металів, що володіють стовбчастою структурою і текстурою росту (111) або (200), як показують літературні дані, мають більш високі фізико-механічні характеристики [17], в порівнянні з покриттями, що такою структурою не володіють.

Аналізуючи літературні дані для карбідів перехідних металів [18, 19] можна зробити висновок, що при певних енергетичних умовах відбувається формування текстури і стовбчастої структури, як і при формуванні нітридних покриттів перехідних металів. Причому тип і досконалість переважної орієнтації плівки WC [19] зі структурою NaCl залежить від швидкості осадження, і відповідно від енергії і частки падаючих частинок в іонізованому

стані. При швидкості осадження $w = 0,4 - 0,5$ нм/с спостерігалася стовбчаста структура у напрямі [111], при збільшенні швидкості більше 0,5 нм/с спостерігалася текстура у напрямі [100], що відповідає одній з найбільш щільно-упакованих площин, аналогічно як і для покриттів нітриду металів.

В роботі [20] проведено дослідження та порівняльний аналіз формування нітридів і карбідів Ti, Al, Zr. Показано, що нітриди і карбіди Ti, Zr та Al мають структуру NaCl і формуються переважно у площині (111). На рисунку 1.1 зображені дифрактограми карбіду титану (параметри осадження: реактивний газ – C_2H_2 , тиск – $4 \cdot 10^{-2} \div 6 \cdot 10^{-2}$ і більше 100 В), на яких ми можемо спостерігати різні дифракційні піки в залежності від типу газу, що подається в камеру (ацетилен або метан).

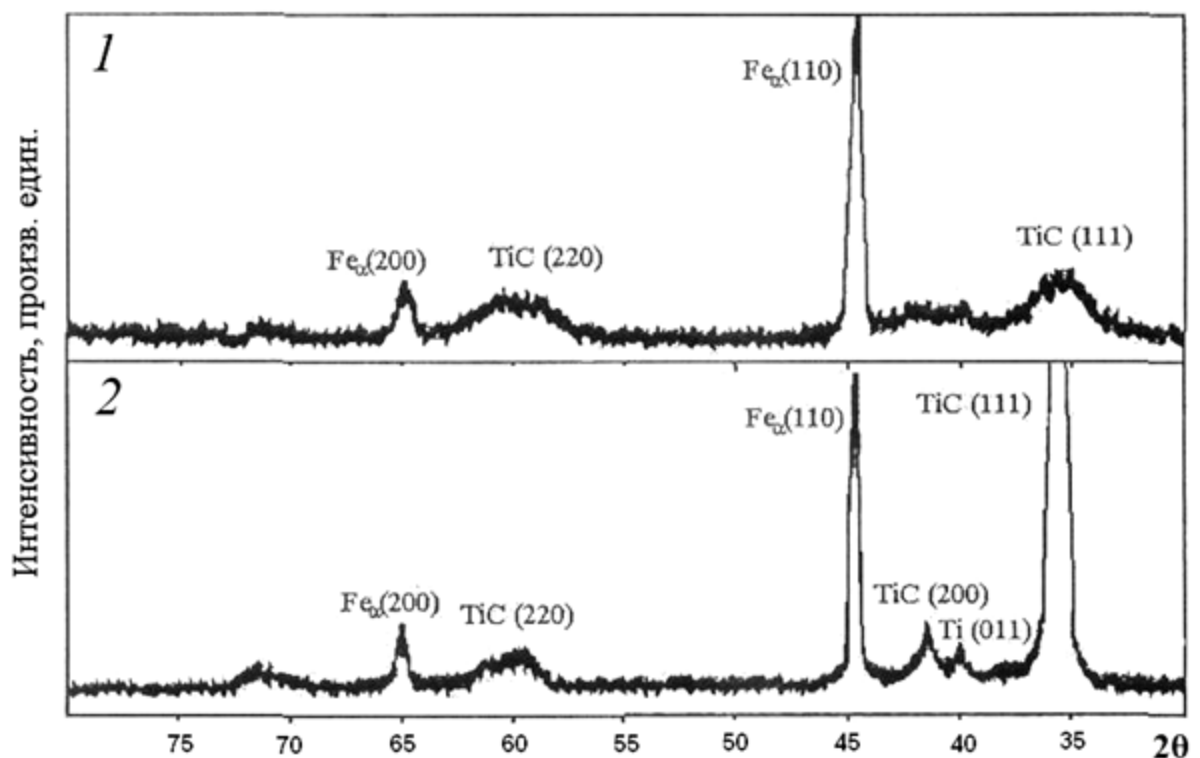


Рисунок 1.1 – Дифрактограми плівки карбіду титану: 1 C_2H_2 ; 2 – CH_4

На рисунку 1.1(1) представлена дифрактограма плівки TiC, що отримана з використанням робочого газу C_2H_2 , на якій видно два піки (220) і (111). При подачі в робочу камеру CH_4 (рис. 1.1(2)) пік (111) стає переважаючим, дифракційний пік (220) залишається без змін, починає рости пік (200). Це свідчить про те, що формування переважної орієнтація зростання плівки TiC

залежить як від температури, так і від реакційної газової суміші, що знаходиться в робочій камері.

На рис. 1.2 представлена дифрактограма покриттів (Ti,Al)N, на якій спостерігаються зміни інтенсивності дифракційного піку (111) (Ti,Al)N зі зростанням струму в катоді Ti. Для покриттів (Ti,Al)N на рис. 1.2(1) (при $I = 90$ А) чітко видно переважаючий пік (111) і слабкий пік (220) для нітриду титану. На рис. 1.2(2) видно, що при зниженні сили струму до $I = 50$ А величина піку (111) знижується, пік (220) зовсім пропадає, що свідчить про залежність орієнтації росту плівок від сили струму. Проаналізувавши два випадки зміни дифракційних піків для карбиду титану і нітриду титану, можна зробити висновок про подібність структурних особливостей формування нітридів і карбідів перехідних металів.

У роботі [21] показана залежність формування структури і текстури зростання плівок TiC від кількості імпульсів (10, 20, 30) при використанні пристрою фокусування щільної плазми, що також підтверджує залежність формування наноструктурних плівок з переважною орієнтацією від певних енергетичних умов.

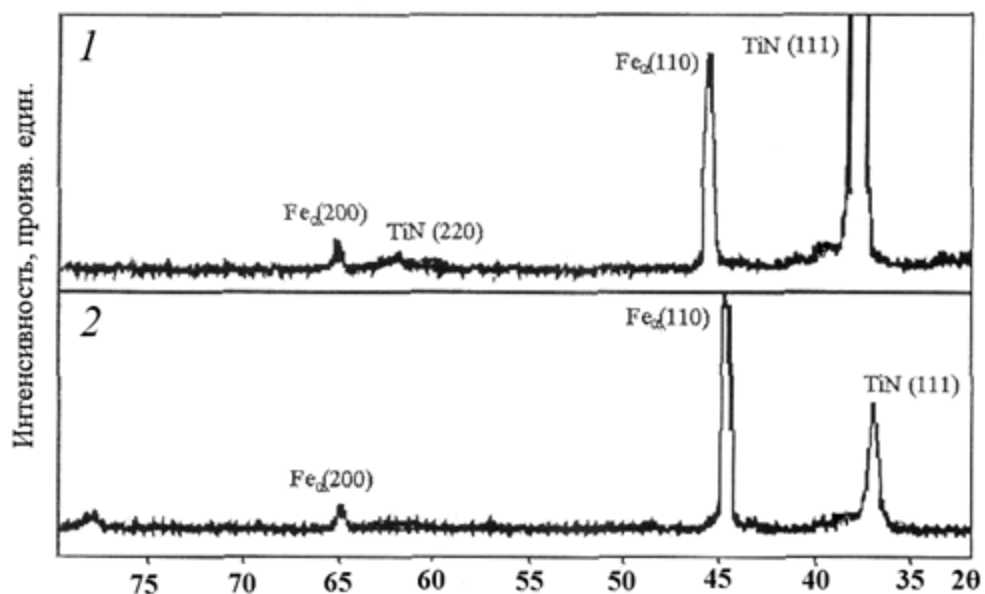


Рисунок 1.2 – Дифрактограми плівок (Ti,Al)N: 1 – $I_{Ti} = 90$ А; 2 – $I_{Ti} = 50$ А

У монографії [22] детально досліджено вплив умов синтезу (суміш газів, температура підкладки і вплив легуючих елементів) на формування структури

карбідів перехідних металів. На рисунку 1.3 показано вплив легуючих елементів на формування структури $(Ti_{1-x}Fe_x)C$.

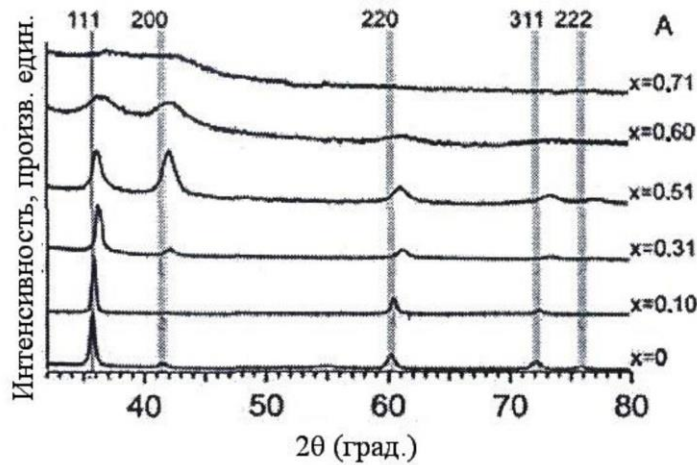


Рисунок 1.3 – Дифрактограми плівок з різним вмістом легуючих елементів

Рисунок наочно ілюструє, що переважна орієнтація (111) при збільшенні вмісту легуючого елемента (x) переходить в структуру (200), але не лінійно. Даний процес досягає свого максимуму при вмісті $x = 0,51$ легуючого елемента (Fe).

1.1.2 Формування структури і властивостей багатокomпонентних і високоентропійних плівок нітрідів перехідних металів

Особливості формування структури нітрідних плівок розглянуті для трикомпонентних систем Me-Si-N в роботах проф. Мусіла та ін. [23–28], для чотирьохкомпонентних Zr-Ti-Si-N і Ti-Hf-Si-N покриттів в роботах [29–33].

В роботі [29] досліджувалися структура і механічні властивості покриттів Zr-Ti-Si-N, що отримані при розпилюванні мішені Zr-Ti-Si (Zr - 92%, Ti - 3,9%, Si - 4,1%) і (Zr - 64,2%, Ti - 32,1%, Si - 3,7%) з використанням вакуумно-дугового джерела «Булат-6». Показано, що при зміні тиску газу від 0,3 Па до 0,7 Па і потенціалі зміщення -100 - -200 В відбувається формування текстури росту площиною (111) $(Zr,Ti)N$ з різним ступенем текстурування (Рис. 1.4 а, б, в) [29]. У всьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зміщення (-100 і -200 В), нанесених на сталеву підкладку, піки на рентгенограмах відносяться до твердого розчину $(Zr,Ti)N$ на основі ZrN з кубічною ґраткою типу NaCl.

Підвищення потенціалу зміщення від -100 та -200 В приводить до появи та посилення текстури росту з площиною (111) паралельно поверхні. Найбільш сильна текстура при -200 В і тиску 0,3 Па.

Як і для попередньої серії зразків у всьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зміщення (-100 і -200 В), нанесених на сталеву підкладку, по рентгенограмам визначені дифракційні рефлекси твердого розчину (Zr,Ti)N на основі ZrN з кубічною граткою типу NaCl.

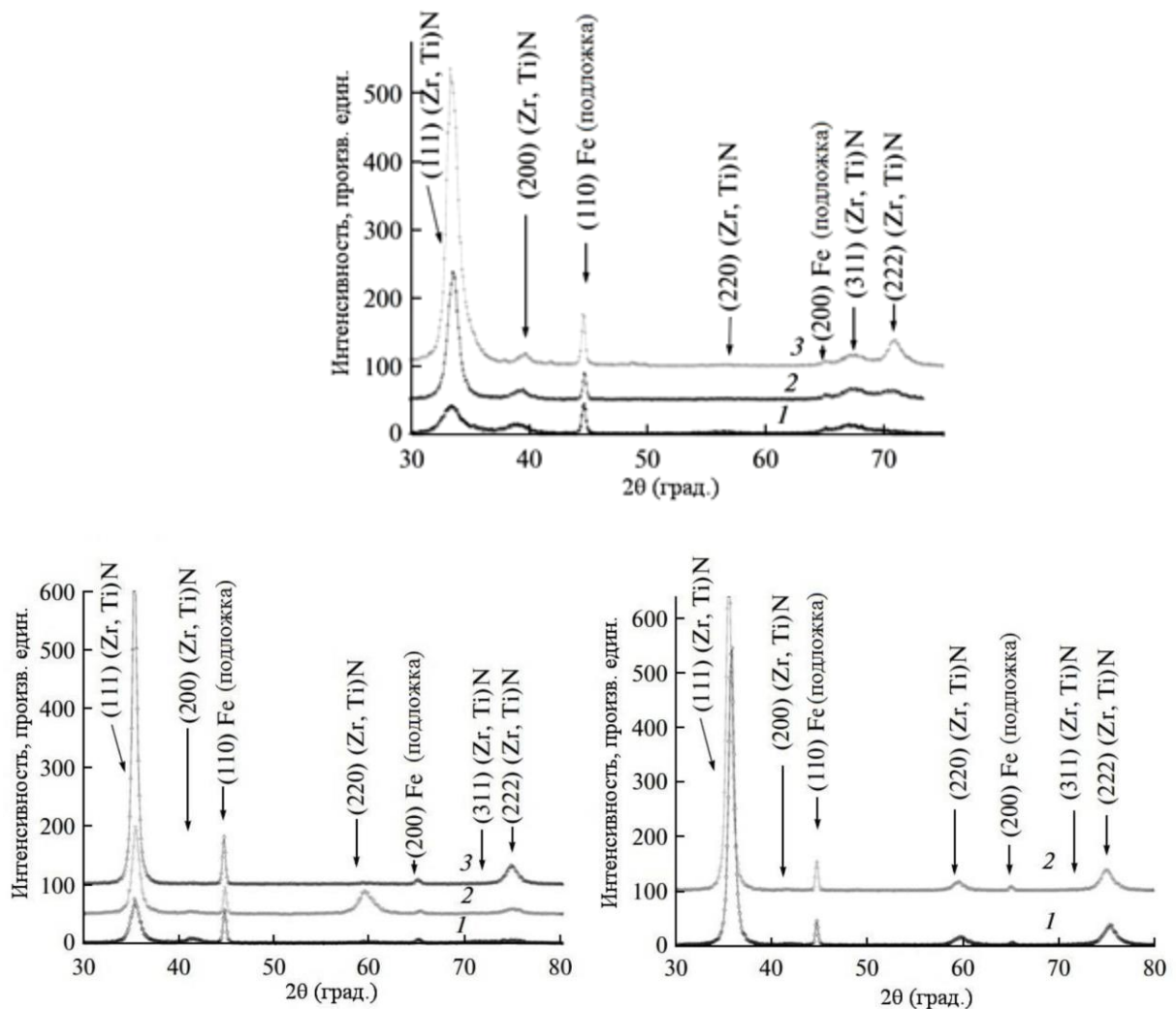


Рисунок 1.4 (а) - Ділянки дифракційних спектрів покриттів серії 1 (з невеликим вмістом титану); (б) – з великим вмістом титану: (1) $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па; (2) $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па; і (3) $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па; (в) - з великим вмістом титану і сепарацією іонно-плазмового потоку при $U = -200$ В: (1) $P = 0,1$ Па і (2) 0,8 Па [25]

Підвищення потенціалу зміщення від -100 та -200 В приводить до появи і підсилення текстури росту з площиною (111) паралельної до поверхні. Найбільш сильна текстура при потенціалі зміщення -200 В і тиску 0,3 Па. У разі більш високого тиску 0,6 Па в разі потенціалу зміщення -200 В відбувається формування другої осі текстури (220).

Визначені методом апроксимації середні розміри кристаліта твердого розчину (Ti,Zr)N в цій серії зразків змінилися від 38 нм для $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па і 55 нм для $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па до 75 нм для $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па.

В усьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зміщення (-100 В і -200 В), у дифракційних спектрах у плівках мікронної товщини виявляються кристаліти твердого розчину (Zr,Ti)N на основі кубічної решітки типу NaCl. Розміри кристалітів знаходяться в нанометровому діапазоні і складають $25 \div 75$ нм. Збільшення розмірів кристалітів в напрямку падіння плівкоутворюючих частинок (перпендикулярно площині зростання) сприяє підвищенню потенціалу зміщення від -100 до -200 В. Таке збільшення розмірів корелює з появою текстури зростання кристалітів [111]. Збільшення текстурованості плівок приводить до підвищення їх твердості.

Таким чином, розмір утворюваних кристалітів залежить від прикладеного потенціалу зміщення і змінюється в межах $25 \div 85$ нм. При цьому нанотвердість плівки, що виміряна за допомогою індентора Берковича, становила 33-37 ГПа.

Цими ж авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti-Hf-Si-N [30]. Плівки осаджували зі спеченого катода Ti-Hf-Si при різних тисках азоту і різних потенціалах зміщення на підкладці.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціала зміщення на підкладці, в осадженому покритті утворюються або одна фаза твердого розчину заміщення (Ti,Hf)N з текстурою зростання з переважною площиною (200), або дві фази: (Ti,Hf)N - твердий розчин і квазіаморфна фаза α -Si₃N₄ (розмиті піки слабкої інтенсивності присутні на дифракційному спектрі в інтервалі кутів $2\theta = 40 \div 60^\circ$ відносяться до спектру піків α -Si₃N₄ фази (рис. 1.5, крива 3)). Залежно від потенціалу зміщення, що подається на

підкладку, виявлені зміни розміру нанозерен від 3,9 до 10 нм, що призводить до значної зміни нанотвердості (від 37,4 до $48,6 \pm 1,2$ ГПа).

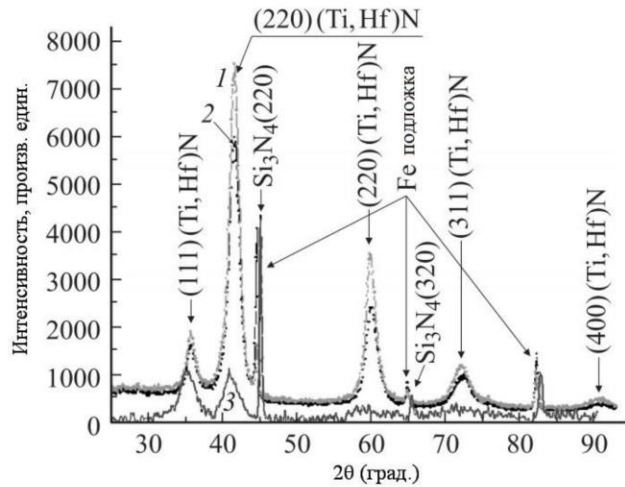


Рисунок 1.5 - Дифракційні спектри покриттів Ti-Hf-Si-N, що отримані для двох серій зразків: крива 1 - зразок №10 (серія 2), крива 2 - зразок №11 (серія 2), крива 3 - зразок №28 (серія 3) [26]

При дослідженні покриттів Ti-Hf-Si-N відзначено, що в залежності від співвідношення Hf/Ti змінюється ступінь текстури. При цьому визначальний вплив має текстура (200) (Ti,Hf)N (рис. 1.5) [30].

У продовженні досліджень [31] при розпилюванні Zr-Ti-Si мішеней в атмосфері азоту за допомогою ВЧ-магнетронного методу відбувається формування Ti-Zr-Si-N покриттів. Утворюється твердий розчин (Zr,Ti)N з текстурою росту в площині (111), як показано на рис. 1.6 (крива 1).

Проведені дослідження термостабільності показали (Рис. 1.6 (крива 2)), що відпал у вакуумі при $T = 1180^\circ \text{C}$ протягом 30 хв призводить до розширення дифракційного піку (Zr,Ti)N (111) і появи слідів оксидів TiO_2 і ZrO_2 , і фази $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (200).

Надалі були проведені дослідження структури і механічних властивостей багатокомпонентних покриттів TiAlCrYN, TiAlSiCuN і ін. [32-33]. Показано [32], що при синтезі Ti-Zr-Si-N-покриттів відбувається формування текстури зростання (Zr,Ti)N (111) з розміром кристалітів 10-12 нм.

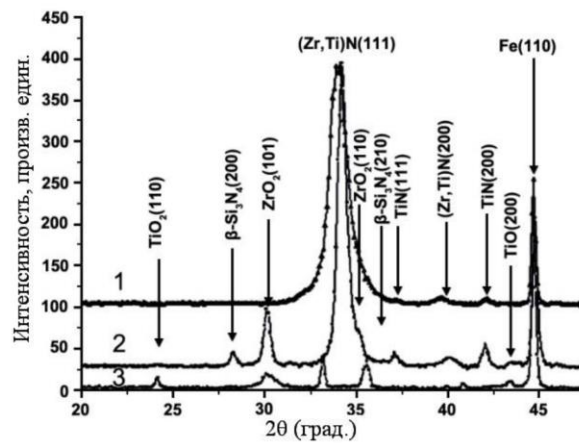


Рисунок 1.6 - Рентгенограма конденсатів системи Zr-Ti-Si-N після осадження (1) після 30 хв відпалу в вакуумі, (2) відпал $T_{an} = 1180^{\circ}\text{C}$, (3) відпал на повітрі $T_{an} = 800^{\circ}\text{C}$. Три не зазначених піки - це оксид (Fe_2O_3) на підкладці Fe.

При цьому відзначається збільшення твердості до 40,86 ГПа в порівнянні з однокомпонентними TiN і ZrN (36 ГПа). Відповідна тенденція зберігається для високоентропійних багатокомпонентних покриттів $(\text{TiHfZrVNb})\text{N}$, відбувається формування текстури (111) (рис. 1.7) у залежності від умов розпилення. Значення твердості високоентропійних покриттів збільшується до 44,3 ГПа, що пов'язано з особливостями формування при цьому електронної структури.

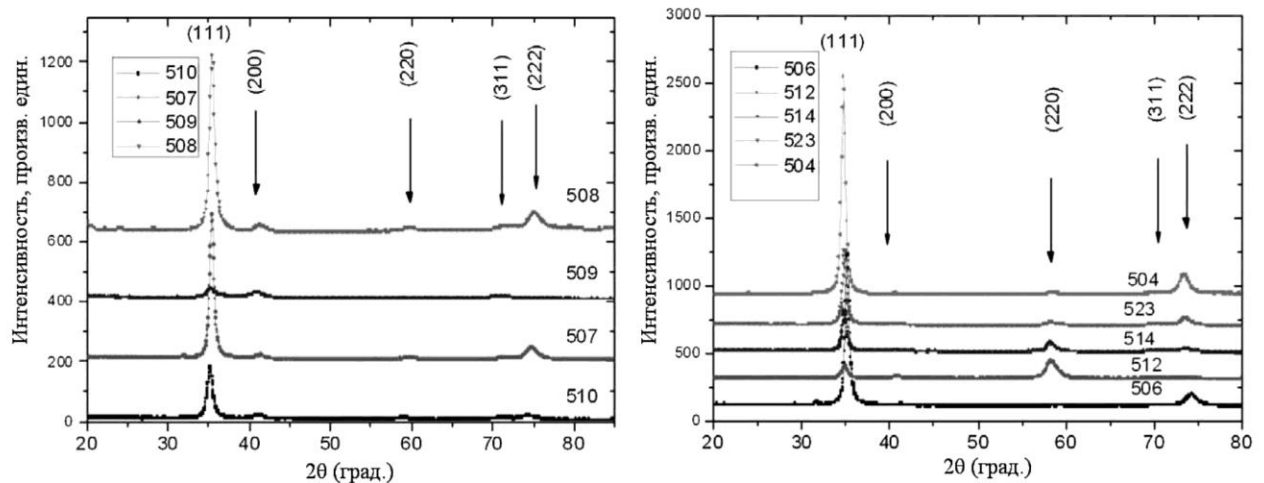


Рисунок 1.7 - Результати дифракційного аналізу для зразків серії 2.

Таким чином, на підставі проведеного аналізу отриманих експериментальних даних [32, 33] можна зробити висновок про те, що

високоентропійні плівки, що володіють текстурою росту (111), мають більш високі фізико-механічні характеристики в порівнянні з плівками, що такої структури не мають.

Як узагальнення щодо переважного зростання кристалітів, що спостерігається в конденсаті, можна відзначити, що формування текстури (111) знаходить наступне пояснення: утворення текстури (111) в решітці типу NaCl (металева ГЦК гратка і неметалеві атоми в октаедричних міжвузільях) визначається з одного боку тим, що такі площини в цьому типі решітки є найбільш щільноупакованими (з найбільшою ретикулярної щільністю) однотипними за елементним складом, тобто складаються лише з атомів металу і (або) неметалу шляхом їх чергування. Тому при досить високій рухливості атомів цього достатньо, щоб в процесі конденсації відбувалося розшарування і утворення щільноупакованих (111) площин на поверхні зростання. Такий процес посилюється зі збільшенням енергетичного фактора при підвищенні потенціалу зміщення і невисокому тиску робочої атмосфери, що дозволяє зменшити витрати енергії в міжелектродному проміжку на зіткнення.

1.2 Мультишарові покриття

1.2.1 Узагальнення методів отримання структурних особливостей нанокompозитних багат шарових систем

На даний час існує широкий спектр методів отримання багат шарових покриттів: лазерна абляція, термічне випаровування, вакуумно-дугове осадження, розпилення іонним пучком, магнетронне розпилення. Магнетронне розпилення і вакуумно-дугове осадження є найбільш поширеними з методів, що використовуються для осадження багат шарових нітридних покриттів.

Відзначимо наступні переваги магнетронного розпилення:

- висока ступінь хімічної чистоти одержуваних покриттів;
- нанесення покриттів на підкладки великої площі і досить складної геометричної форми;
- відсутність нагріву підкладки;

- при порівняних швидкостях осадження, адгезійна міцність покриттів до підкладки і шарів між собою істотно вище, ніж у аналогічних покритті, отриманих методами термовакуумного напилення.

Відмінною особливістю магнетронних розпилювальних систем є велика концентрація плазми в безпосередній близькості від розпилюваної мішені завдяки наявності магнітного поля. Тому в магнетронних розпилювальних системах можливе досягнення великих значень (відносно плазми) негативної напруги зсуву, а, отже, і більшої ефективності розпилення [34].

Особливості формування структури покриттів, що осаджуються можна продемонструвати на прикладі полікристалічного багат шарового покриття TiN/TaN [35], отриманого методом магнетронного розпилення. Чистота розпилюваних мішеней становила 99,9% (Ti) і 99,9% (Ta) відповідно. В якості перехідного шару на поверхню підкладки було нанесено плівку Ti товщиною близько 20 нм. У подальшому покриття формувалося по черговим осадженням TiN і TaN. Співвідношення модуляції $I_{\text{TaN}}/I_{\text{TiN}}$ було зафіксоване на рівні 3:1. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, наведеним на рисунку 1.8, одношарові покриття TiN мають кубічну структуру з постійною решітки 0,424 нм і переважною орієнтацією (200), в той час як одношарові TaN покриття характеризуються наявністю кубічної фази з постійною решітки 0,434 нм, невеликою кількістю гексагональної фази, переважною орієнтацією (111). Відповідно до наведених дифрактограм багат шарової системи TiN/TaN з різними періодами модуляції, найбільш сильні рефлекси відповідають напрямкам (111), (200) і (311), тим самим підтверджуючи утворення так званої надрешітки. Зі збільшенням періоду модуляції до $\Lambda = 11,3$ нм, інтенсивність піку, що відповідає напрямку (111), значно зростає, переважна орієнтація стає більш вираженою. Поряд зі зміною періоду модуляції до $\Lambda = 11,3$ нм, в покриттях формується гексагональна фаза $\text{Ta}_{\text{N}_{0,8}}$. Нордін і Еріксон спостерігали аналогічний феномен при вивченні особливостей формування багат шарових покриттів TiN/TaN_x PVD-методами [36].

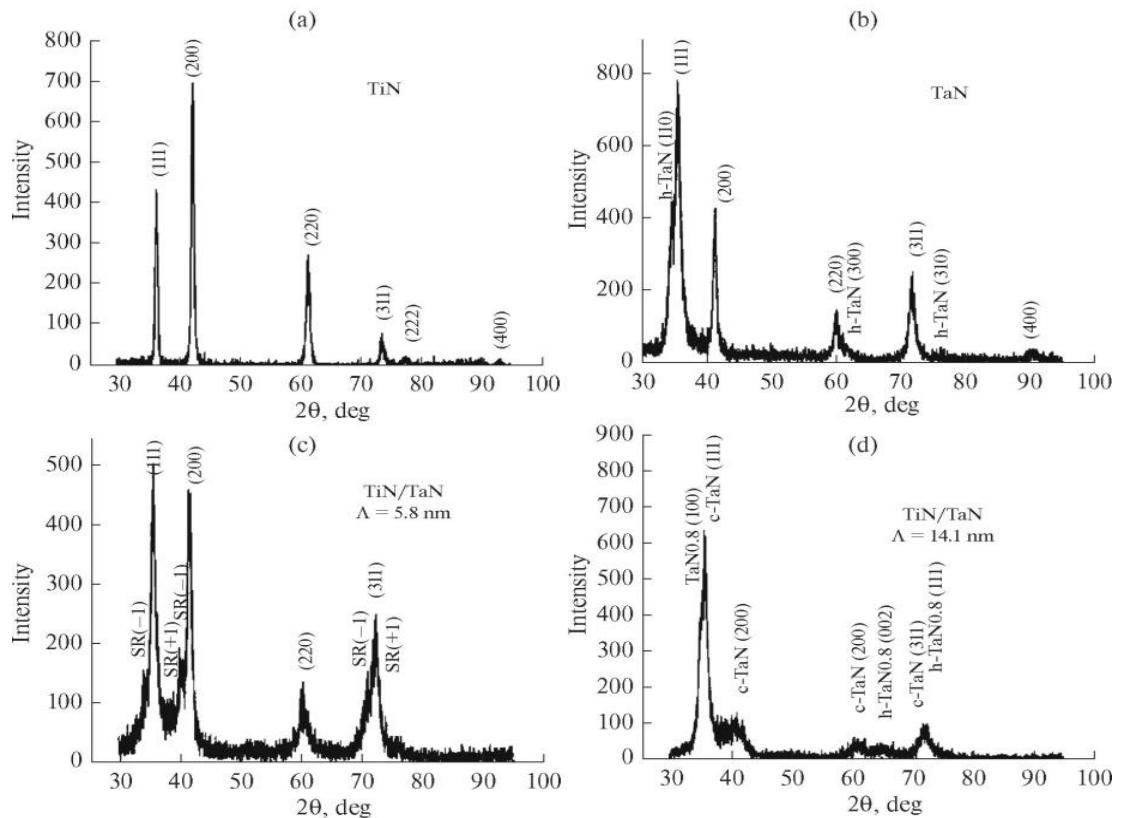


Рисунок 1.8 - Ділянки рентгенодіфракційних спектрів одношарових покриттів TiN, TaN і багатшарового покриття TiN/TaN: (а) TiN, (б) TaN, (в) $\Lambda = 5,8$ нм, (г) $\Lambda = 11,3$ нм [35]

Застосування методу реактивного магнетронного розпилення для отримання багатшарових нітридних покриттів на прикладі систем Ta/TaN показано в роботі [37], в якій досліджувалися триботехнічні характеристики покриттів Ta/TaN, отриманих як методом реактивного магнетронного розпилення, так і його комбінуванням з іонною імплантацією. Було проведено порівняння структури і властивостей осаджених покриттів з одношаровим покриттям TaN. На рисунку 1.9 б наведені результати растрової електронної мікроскопії для багатшарового покриття Ta/TaN і багатшарового покриття Ta/TaN, отриманого із застосуванням іонної імплантації (рисунку 1.9 а). Світлий шар відповідає Ta; темний шар - TaN. На рисунку 1.9 чітко видно послідовну структуру Ta і TaN з трьома періодами модуляції. Хоча загальний час виготовлення багатшарових покриттів Ta і TaN був однаковим, виявлено, що товщина зразка, виготовленого із застосуванням імплантації менше, ніж зразка отриманого виключно реактивним магнетронним осадженням.

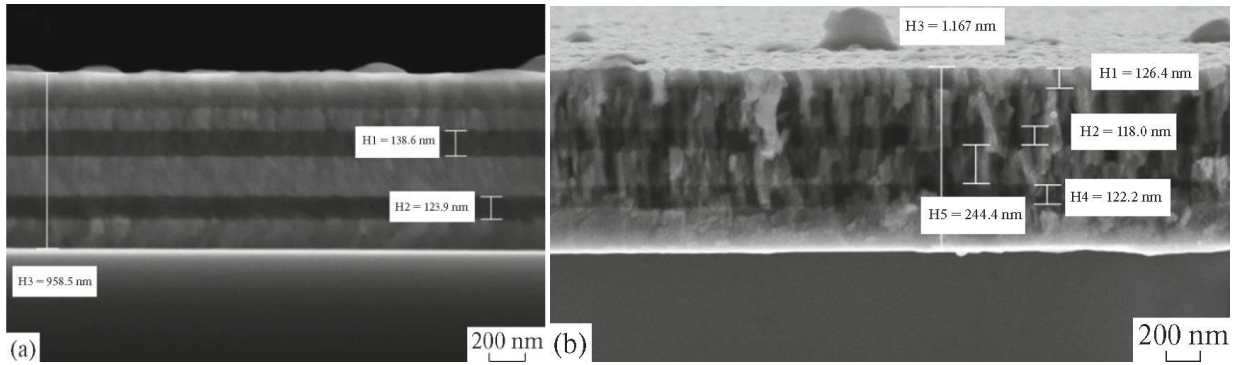


Рисунок 1.9 - СЕМ-зображення багатошарового покриття Ta/TaN з використанням іонної імплантації (а); без використання іонної імплантації (б) [34]

Товщина зразків становила 958,5 нм і 1,167 мкм відповідно. Причиною цього можуть бути досить високі енергії іонів, що призводять до домінування процесів розпилення шарів Ta і TaN над процесом магнетронного осадження.

Дифрактограми одношарового покриття TaN і багатошарового покриття Ta/TaN представлені на рисунку 1.10.

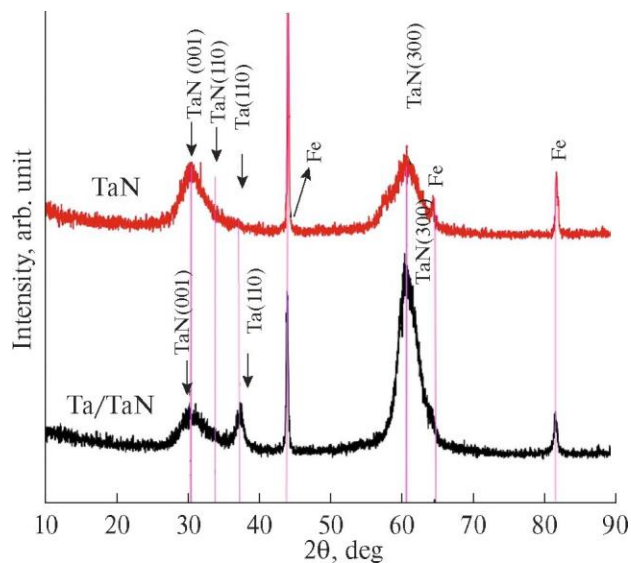


Рисунок 1.10. Ділянки дифракційних спектрів одношарового TaN і багатошарового Ta/TaN покриття [34]

Крім дифракційних рефлексів підкладки (на рисунку позначених Fe), на дифрактограмі відображені основні площинні рефлекси кубічної решітки Ta і гексагональної решітки TaN. Вирізняється на кутах 37,5 градусів рефлекс від фази Ta (110) присутній в зразку багатошарового

покриття. В одношаровому покритті пік (110) значно слабкіше через площинний рефлекс TaN (110). Рефлекси гексагонального TaN (001), TaN (110) і TaN (300) показані на кутах 32, 35 і 62, відповідно. Багатошаровий зразок Ta/TaN володіє більш яскраво вираженим піком TaN (300), що пояснюється більш високими енергіями іонів в разі використання методу реактивного магнетронного розпилення із застосуванням іонної імплантації.

У роботах [38–40] наведені результати досліджень механічних властивостей і термічної стабільності покриттів на основі Ta, що вказує на потенційне застосування багатошарових покриттів на основі цього елемента в якості функціональних з поліпшеними фізико-механічними характеристиками. Нітридні покриття на основі Ta, отримані методом фізичного осадження з парової фази (PVD), демонструють різноманітність складних з'єднань, включаючи ОЦК α -Ta(N), гексагональну γ -TaN, гексагональну ϵ -TaN, Ta₂N, і WC структури Θ -TaN, кубічну NaCl δ -TaN, гексагональну Ta₅N₆, тетрагональну Ta₄N₅, і орторомбичну Ta₃N₅ фазу [41, 42].

З урахуванням збільшеного наукового інтересу до багатошарових нітридних покриттів на основі Ta, особливий інтерес представляє робота [43]. За допомогою магнетронного розпилення авторами роботи було отримано ряд нітридних покриттів з різним фазовим складом: α -TaN, ϵ -TaN і багатошарове покриття TaN. Для отримання покриттів був використаний газ Ag як джерело плазми і хімічно активний N₂. Робочий тиск підтримувався на рівні $6 \cdot 10^{-1}$ Па в загальному потоці газу 20 см³/хв. Співвідношення потоку Ag до N₂ контролювали в пропорції 18/2 і 12/8, що дозволило формувати покриття TaN з різним складом і мікроструктурою. Багатошарове покриття TaN було отримано за допомогою послідовного осадження шарів ϵ -TaN (Ag/N₂ = 18/2) і α -TaN (Ag/N₂ = 12/8), що утворюють бiшар товщиною 20 нм. Загальна товщина покриття склала близько 1 мкм. Для більш детального розуміння структури та фазового складу обложених покриттів був проведений ПЕМ-аналіз α -TaN, ϵ -TaN і багатошарового покриття TaN покриттів. Як видно з рисунка 1.11 а, д, одношарове покриття ϵ -TaN є повністю кристалічною фазою ГЦК δ -TaN з переважними орієнтаціями (111), (200), (220), і (311).

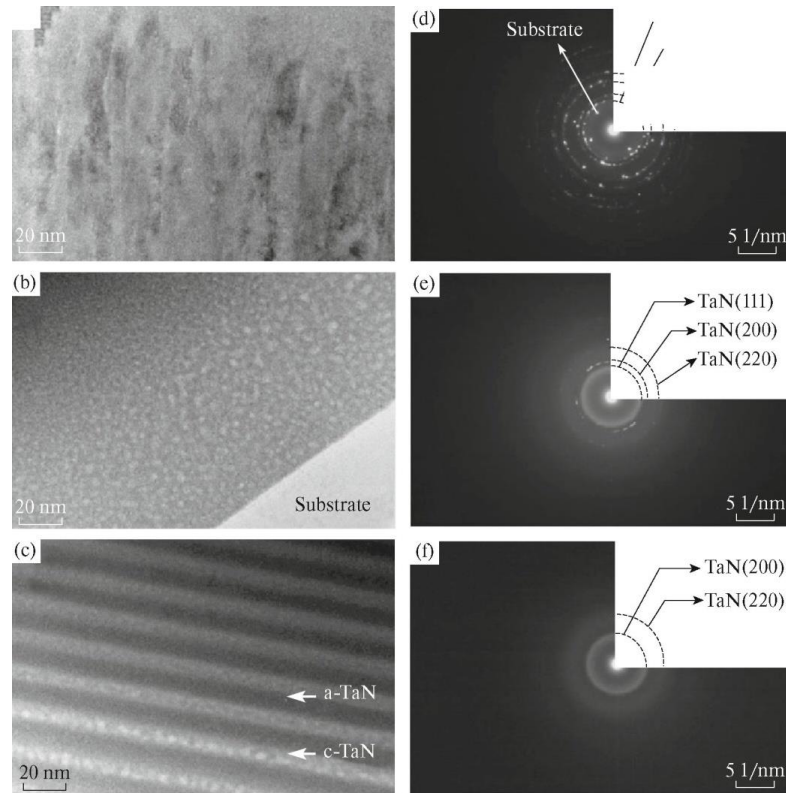


Рисунок 1.11 - ПЕМ зображення покриттів (а) с-TaN, (б) а-TaN, та (с) Ta/TaN; електронна дифракція на окремих регіонах покриттів (d) с- TaN, (е) а-TaN та (f) Ta/TaN [43]

На мікрофотографії (рисунок 1.11 а) чітко видно стовпчасту структуру с - TaN, і відрізняється від а - TaN, який має аморфну мікроструктуру з частковими включеннями кристалічного TaN (рис 1.11 б, д). При формуванні багатошарової структури а - TaN/с - TaN, в шарах а - TaN утворюється недостатній простір для формування довгого діапазону кристалічної фази TaN.

Переважає вплив гетероструктурної конфігурації покриття і товщини формованого бiшару на мікроструктуру і трибологічні властивості розглянемо на прикладі покриття CrN/ZrN [44]. Багатошарове покриття CrN/ZrN було отримано методом магнетронного розпилення при постійному струмі, також були виготовлені контрольні зразки одношарових нітридних покриттів CrN і ZrN. Базовий тиск підтримувався на рівні $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па, загальний робочий тиск Ar + N₂ складав $1,5 \cdot 10^{-1}$ Па. Періодична структура багатошарового покриття CrN/ZrN формувалася почерговим розпиленням мішеней Cr і Zr протягом 60 хвилин. Важливим в цьому випадку є відсутність

перехідного (адгезійного) шару між покриттям і підкладкою. Першим з боку підкладки і останнім - поверхневим шаром, був осаджений шар CrN.

З рисунка 1.12 випливає, що для одношарового покриття CrN характерна структура типу В1 з найбільш вираженим дифракційним рефлексом (200), середньої інтенсивності (111) і слабким дифракційним рефлексом (220).

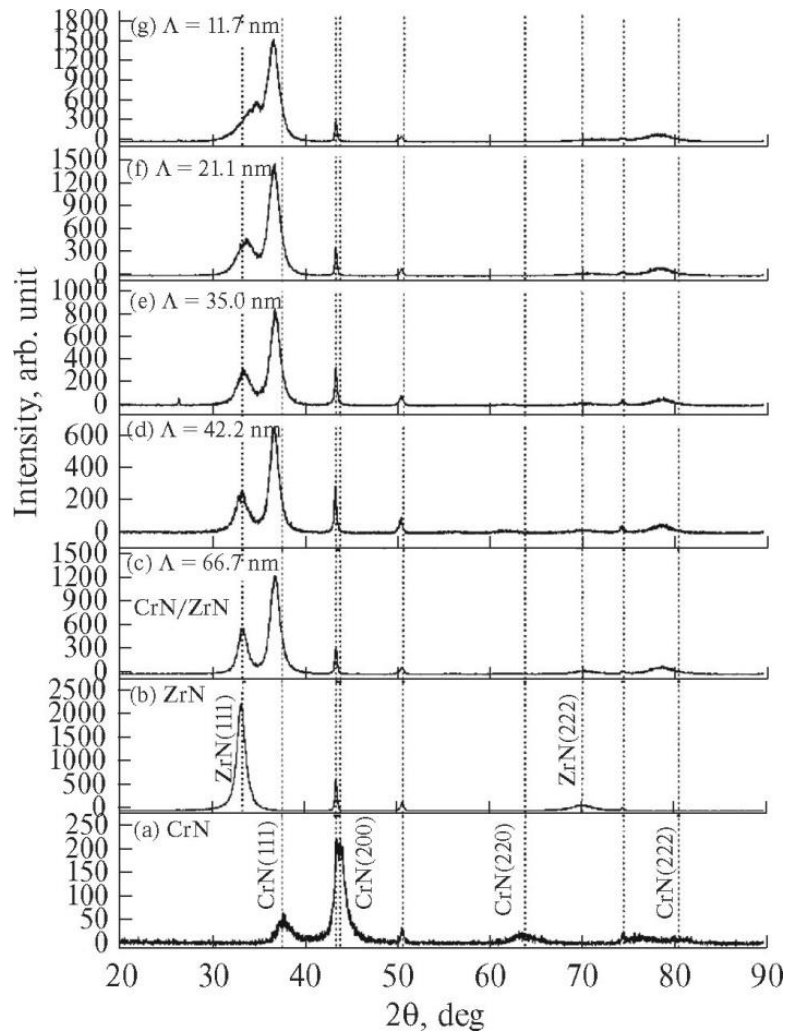


Рисунок 1.12 – Рентгенограми одношарових CrN та ZrN та багатошарових покриттів CrN/ZrN [44]

Інтенсивність піків ZrN вказує на переважну орієнтацію площини (111) і слабкий рефлекс (222). У багатошаровому покритті CrN/ZrN присутній критичний рівень внутрішньої напруженості, про що свідчать інтенсивні рефлекси відповідні переважної орієнтації $\langle 111 \rangle$, яка має тенденцію мінімізувати внутрішні напруги [45]. Зменшення товщини бiшару призводить до постійного зміщення рефлексів CrN в сторону низьких кутів. Дифракційний

максимум ZrN (111) не змінюється зі зменшенням бішару до 35,0 нм, після чого відбувається зміщення в бік більш високо кута дифракції. Коли товщина бішару становить 11,7 нм, покриття являє собою комбінацію шарів CrN (111) і ZrN з рефлексом (111). Дані результати, ймовірно, вказують на утворення структури надрешітки [46].

Для отримання багатошарового покриття MoN/CrN, автори роботи [47] використовували метод вакуумно-дугового випаровування катода. Однією з основних відмінностей даного методу від магнетронного розпилення є більш висока енергія розпилюваних частинок. Пріоритетним завданням для авторів було дослідження впливу негативного потенціалу зміщення - $U_{зм}$, що задає енергію осаджених частинок, і тиску азотної атмосфери в робочій камері, що визначає вміст азоту в покритті, на фазово-структурні стани в шарах осаджених покриттів і їх механічні властивості.

Тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні становив $P_N = (7 \div 30) \cdot 10^{-4}$ Тор. У процесі осадження на підкладки подавався постійний негативний потенціал величиною $U_{зм} = -20, -70, -150$ і -300 В. На рис. 1.13 представлені дані аналізу елементного складу покриттів в залежності від тиску P_N в камері і негативного потенціалу на підкладці $U_{зм}$.

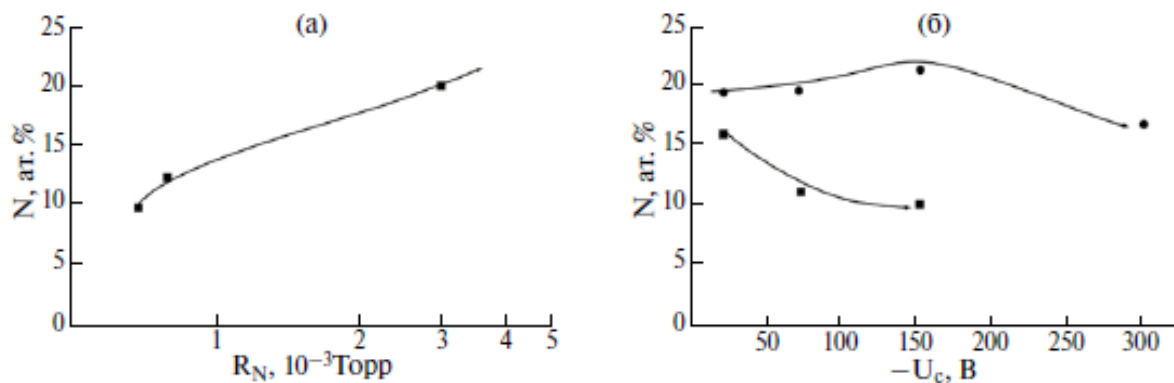


Рисунок 1.13 – Зміна вмісту азоту в покритті в залежності від: а – тиску при осадженні (P_N) і постійному $U_c = -70$ В; б – від U_c при постійному $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Тор (крива 1) і $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Тор (крива 2) [47]

Видно, що вміст азоту, як легкого елемента впровадження, в значній мірі залежить від величини P_N при осадженні (рис. 1.13 а). При цьому

вплив $U_{\text{зм}}$ позначається в меншій мірі (рис. 1.13 б) і проявляється у відносному зменшенні (внаслідок селективного вторинного розпилення з поверхні росту) атомної концентрації азоту при великих значеннях потенціалу зміщення - $U_{\text{зм}}$. Відзначимо, що посилення зв'язку між металом, що осаджується, і атмосферним азотом при високому тиску P_N призводить до стабілізації за складом покриття до значно більших за величиною $U_{\text{зм}}$ (рис. 1.13 б, крива 2).

Помітні труднощі в процесі осадження покриттів методом вакуумно-дугового випаровування полягає в тому, що якщо катодна пляма залишається в точці випаровування занадто довго, воно емітує велику кількість мікрочасток або крапельну фазу. Ці макровключення знижують характеристики покриттів, так як вони мають хороше зчеплення з підкладкою і можуть за розмірами перевершувати товщину покриття, проступаючи крізь нього. Зауважимо, що ще одним способом зменшення крапельної складової в покритті є використання імпульсних пучків для випаровування [48, 49].

В роботі [50] при отриманні покриттів TiN/ZrN також використовувався метод вакуумно-дугового осадження покриттів, що дозволило отримати двухфазну багат шарову систему TiN/ZrN з нанометровим діапазоном товщини і гарною площинністю. У ході експерименту авторами роботи було осаджено три серії зразків покриттів з різною товщиною бішару. Загальний тиск в камері осадження становив $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Тор при потенціалі зміщення -150 В. У першій серії зразків товщина одного бішару (Λ) TiN/ZrN покриттів склала близько 40 нм, при загальній товщині покриття близько 13 мкм. У 2-й серії зразків, товщина бішару TiN/ZrN була збільшена до значення $\Lambda \approx 70$ нм, при загальній товщині покриття $h \approx 14$ мкм. Третя серія багат шарового покриття TiN / ZrN була осаджена з товщиною бішару $\Lambda \approx 250$ нм і загальною товщиною покриття $h \approx 14$ мкм.

На рисунку 1.14 показаний фрагмент дифрактограми зразків даних багат шарових покриттів, з яких випливає, що покриття складається з фаз TiN і ZrN з кубічною кристалічною ґраткою (структурний тип NaCl), без переважної орієнтації (текстури). Інтенсивність рефлексу, відповідного шару

TiN, злегка зростає зі збільшенням товщини бішару, що проявляється в зміні співвідношення інтенсивностей фазових рефлексів TiN і ZrN (рис. 1.14 а і б).

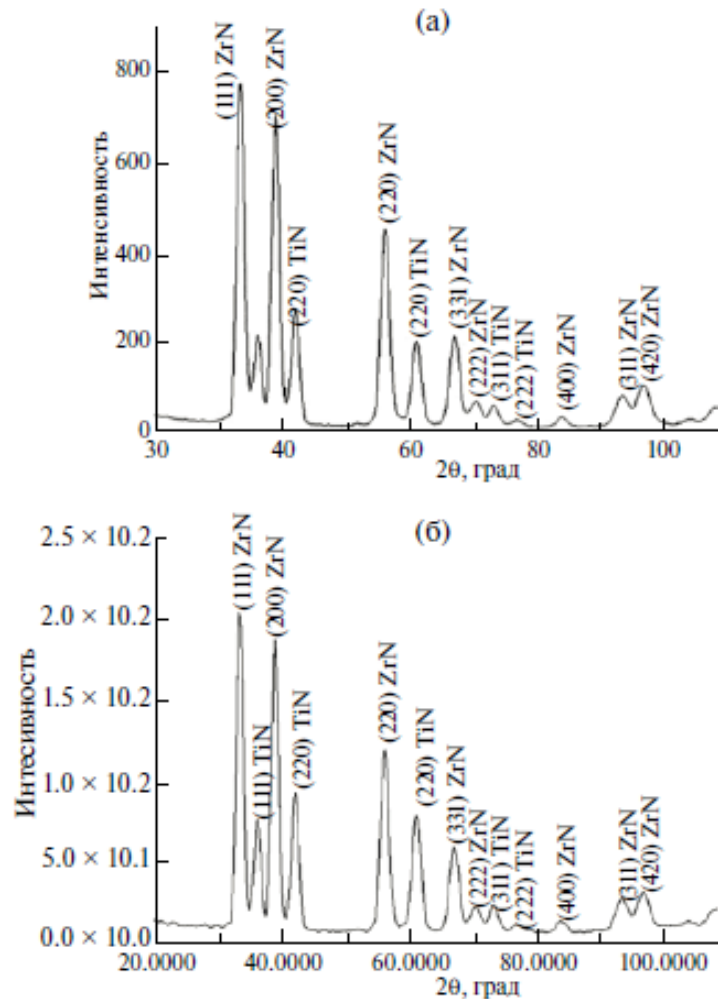


Рисунок 1.14 - Ділянки дифракційних спектрів багат шарового покриття TiN/ZrN при різній товщині бішару (Λ): (а) $\Lambda \approx 70$ нм, (б) $\Lambda \approx 250$ нм [50]

Період решітки в шарах змінюється зі збільшенням тривалості осадження і загального періоду багат шарової системи. Утворені нітриди в процесі осадження мають переважну орієнтацію кристалітів з віссю (111), перпендикулярної площині зростання покриття. Звідси випливає, що переважна орієнтація кристалітів TiN і ZrN з віссю (111) формується в початковій стадії росту під дією стискаючих напружень. Крім того, висока щільність упаковки шарів ускладнює дифузію кисню вглиб покриття при термічному впливі, завдяки чому утворення оксидів при відпалі відбувається тільки в поверхневому шарі покриття (до 5 мкм).

Незадовільні експлуатаційні властивості бінарних нітридних покриттів (TiN, TaN, VN та ін.) привели до необхідності легування бінарних сполук додатковими елементами, такими як Al, Cr, Si, B та ін., з метою поліпшення характеристик міцності і трибологічних характеристик. Попередні дослідження показали, що підвищити термостійкість багатоелементного покриття TiAlN можливо за рахунок включення до його складу Cr і утворення нітридів хрому, які володіють гарними показниками стійкості до корозії і зносу [51, 52]. Зміна концентрації Cr і товщини шарів CrN в нанокompatитному і багатшаровому покритті TiAlCrN впливає на його мікроструктуру і механічні властивості [53, 54].

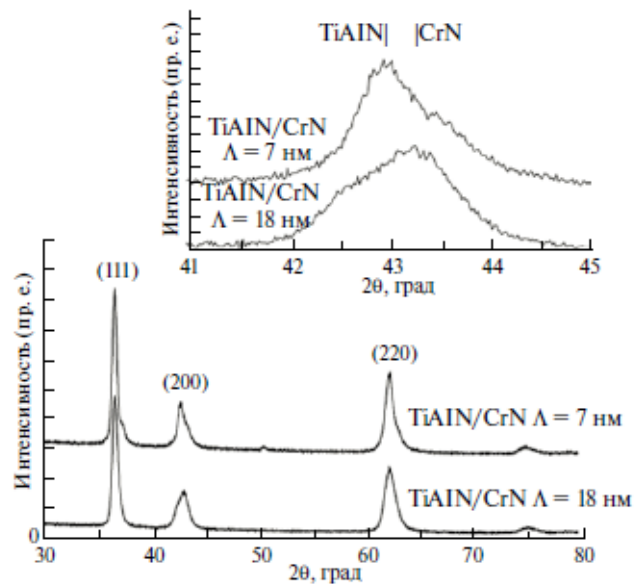


Рисунок 1.15 - Ділянки дифракційних спектрів багатшарових покриттів TiAlN/CrN з товщиною шарів, що чергуються $\Lambda = 7$ і 18 нм

Авторами роботи [55] були отримані катодно-дугові покриття TiAlN/CrN з товщиною шарів, що чергуються 8 і 17 нм. Рентгенограми багатшарового покриття TiAlN/CrN ($\Lambda = 8$ і 17 нм) представлені на рисунку 1.15. Згідно рентгеноструктурному аналізу TiAlN/CrN має кристалічну структуру типу B1-NaCl з переважною орієнтацією (111). Позиції рефлексів є усередненими положеннями від відображень фаз TiAlN і CrN. Дифракційний рефлекс (200) асиметричний, що викликано наявністю фаз TiAlN і CrN (вставка на рисунку 1.15). Виявлено, що CrN має більш високу

інтенсивність в усередненому рефлексі площини (200) в багат шаровому покритті TiAlN/CrN з товщиною шарів, що чергуються, 8 нм. Це вказує на те, що шари CrN впливатимуть на розвиток текстури $\langle 200 \rangle$ в багат шарових системах TiAlN/CrN, осаджених з різною товщиною шарів, що чергуються. Також, зміна ширини шарів призведе до конкурентного росту фаз CrN і TiAlN в багат шаровому TiAlN/CrN покритті.

Мікрофотографії поперечного перерізу катодного-дугових покриттів TiAlN/CrN ($\Lambda = 8$ і 17 нм) показані на рисунку 1.16.

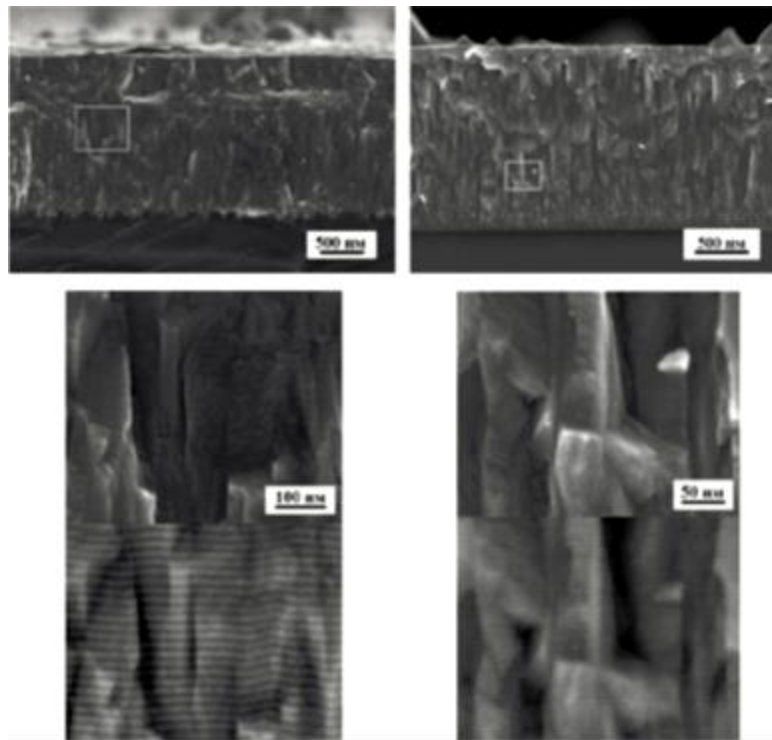


Рисунок 1.16 - РЕМ-зображення поперечного перерізу багат шарових покриттів TiAlN/CrN з товщинами бiшарів: (а) $\Lambda = 18$ і (б) $\Lambda = 7$ нм

Покриття мають щільну стовпчатую структуру, однак в результаті іонно-індукованих процесів відбувається утворення скупчень точкових дефектів і малих дислокаційних петель, що призводить до безперервному повторному зародженню нових зерен в процесі росту і, як наслідок, до порушення стовпчатої структури покриття. Мікрофотографії поперечного перерізу TiAlN/CrN підкреслюють відмінність між шарами TiAlN і CrN. Шари CrN мають більш яскравий контраст, оскільки відбивають більшу кількість

електронів. Для обох типів систем TiAlN/CrN $\Lambda = 8$ нм і $\Lambda = 17$ нм, в якості перехідного шару між підкладкою і покриттям був осаджений CrN. Найбільш чітка шарувата структура спостерігається у покриттів TiAlN/CrN з більшою товщиною шарів ($\Lambda = 17$ нм), межі розділу шарів TiAlN/CrN при $\Lambda = 8$ нм мають нечіткі контури з причини виникнення міжшарової дифузії.

Багат шарова архітектура функціональних покриттів дозволяє впливати на розміри кристалітів, що, в свою чергу, призводить до зміни їх механічних характеристик. Розміри кристалітів і деформації решітки для TiAlN/CrN були розраховані відповідно до графіка Вільямсона - Холла. У порівнянні з одношаровими покриттями TiAlN і CrN, розмір кристалітів в багат шаровому покритті зменшився на 11 нм і склав 31 нм для TiAlN/CrN ($\Lambda = 17$) нм і 38 нм для TiAlN/CrN ($\Lambda = 8$ нм). Зменшення розміру зерен викликано утворенням меж розділу між шарами [56]. Розміри зерен в багат шаровому покритті з меншою товщиною шару повинні мати пропорційно менший розмір зерна. Збільшення розмірів кристалітів TiAlN/CrN ($\Lambda = 8$ нм), цілком ймовірно, викликано дифузією атомів між шарами під час катодного-дугового осадження.

Залежно від енергетичних умов осадження, покриття можуть перебувати в аморфному і нанокристалічному станах, а також в нанокристалічному стані з переважно орієнтованою (стовпчатою) структурою. Для нітридних покриттів на основі розширеної групи тугоплавких металів є актуальною тенденція формування двох напрямків переважного зростання: з площиною (111) або (200). Площина (111) є площиною найбільш щільної упаковки для NaCl-структури, в той же час площина (200) є найбільш відкритим напрямком каналоутворення [57]. Істотна відмінність у формуванні текстури зростання спостерігається у розглянутих в даному огляді одношарових і багат шарових систем на основі Ta. При синтезі TaN і Ta/TaN покриттів, спостерігається прискорене зростання площин (001), (110), (300) і (311).

Для підвищення термічної стабільності наноматеріалів порівняно недавно була запропонована концепція багатокomпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС). Відповідно до цієї концепції, яка була доведена

експериментально для різних ВЕС [58–60], висока ентропія змішання може стабілізувати утворення неупорядкованої фази твердого розчину і запобігти утворенню інтерметалідних фаз в процесі кристалізації. Утворені таким чином ВЕСи можуть мати підвищену твердість у поєднанні з хорошою пластичністю. Ще ліпшими механічними і трибологічними властивостями володіють нітриди ВЕСів [61–65]. Однак при цьому в значній мірі зростає крихкість і знижується міцність матеріалу. Для підвищення функціональних властивостей в цьому випадку ефективний перехід до багат шарових композицій, в яких чергуються шари з різним за складом нітридів [47, 66, 67]

Як шари, автори роботи [68], використовували нітриди ВЕСи TiZrNbTaHf і перехідних металів VI групи (W або Mo). Багат шарові покриття (TiZrNbTaHf + W)N і (TiZrNbTaHf + Mo)N утворені методом вакуумно-дугового осадження, при цьому негативний потенціал зсуву на підкладці U_3 варіювався від -90 до -280 В.

Дослідження морфології зростання багат шарових покриттів продемонстрували досить високу однорідність і планарність осаджених шарів при всіх використовуваних режимах для обох типів систем (TiZrNbTaHf + Mo)N і (TiZrNbTaHf + W)N. Неоднорідності у вигляді крапельних фракцій частково були присутні на поверхні, що не приводило до суттєвого порушення планарності і середньої товщини осаджених покриттів.

Вплив потенціалу зміщення і тиску робочої азотної атмосфери також визначальним чином позначилися на фазовому складі і структурному стані покриттів. На рисунку 1.17 наведено ділянки рентгенограм покриттів, отриманих при різних технологічних умовах. Аналіз отриманих дифракційних спектрів показує, що для всіх режимів осадження характерне утворення фаз з кубічною (ГЦК) кристалічною решіткою у всіх шарах багат шарових покриттів.

У шарах на основі ВЕС - це неупорядкований твердий розчин (TiZrNbTaHf)N з кристалічною решіткою структурного типу NaCl [69], в шарах системи MoN - це фаза γ - Mo₂N, а в шарах системи WN - β -W₂N

(PDF 25-1257). При цьому схожість структурних станів в шарах на основі ВЕСів і нітридів перехідних металів VI групи (близьке співвідношення сформованих переважних орієнтацій кристалітів в шарах) свідчить про взаємозв'язок зростання структур шарів.

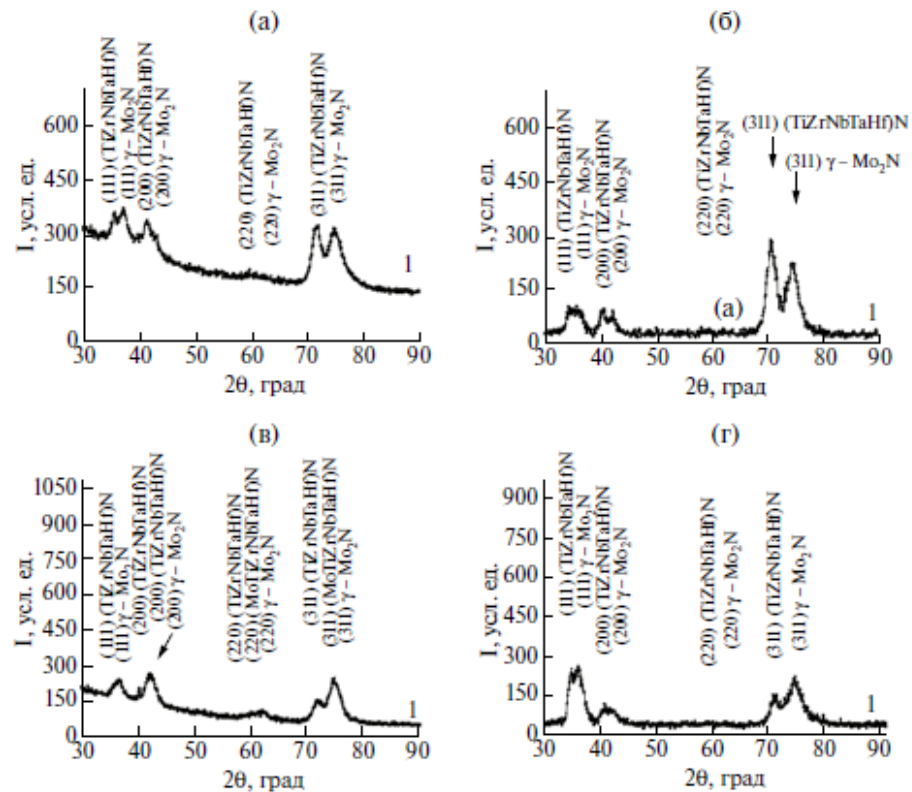


Рисунок 1.17 - Ділянки рентгенодифракційну спектрів покриттів (TiZrNbTaHf)N/MoN: (а) - $P_N = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Тор, $U_c = -50$ В; (б) - $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Тор, $U_c = -50$ В; (в) - $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Тор, $U_c = -200$ В і (г) - (TiZrNbTaHf)N/WN, $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Тор, $U_c = -90$ В [68]

З наведених спектрів також видно, що підвищення тиску робочої азотної атмосфери призводить до посилення ступеня текстурованості, що проявляється у відносному збільшенні інтенсивності рефлексів. Так, при порівняно невисоких значеннях U_3 в покриттях (TiZrNbTaHf)N/MoN така текстура має вісь (311) (рис. 1.17 а, б). Подача більшого негативного потенціалу зміщення $U_3 = -200$ В призводить до підвищення ступеня ентропії структури (характерна для малих U_3 текстура не проявляється при великих U_3), а також до збільшення дисперсності кристалічних утворень в шарах покриттів, що найбільш помітно для шарів γ - Mo₂N (рис. 1.17 г).

Переважний напрямок росту нітридних багатокомпонентних і високоентропійних покриттів визначається складним механізмом взаємодії «кінетичних» ефектів, які пов'язані з самим процесом зростання [57].

1.2.2 Трибологічні властивості багат шарових покриттів на основі тугоплавких металів

До теперішнього часу опубліковано безліч робіт, в яких описуються результати трибологічних випробувань одношарових і багат шарових покриттів на основі нітридів тугоплавких металів [70–73]. Підвищений інтерес до функціональних покриттів такого роду пояснюється головним чином великою областю їх потенційного застосування. В аерокосмічній, автомобільній та військовій промисловості постійно зростають вимоги до деталей, вузлів і цілих механізмів, які працюють в умовах сухого тертя, при підвищених температурах і під впливом агресивного середовища. Нітридні багат шарові системи успішно застосовуються при виготовленні елементів автомобільної трансмісії, ріжучих інструментів, вертолїтних редукторів і лопастей, компресорних лопаток двигунів з високим співвідношенням тяги до потужності, а також інших механізмів, що працюють в умовах підвищеного навантаження. Це обумовлює потребу в збільшенні інтервалів сервісного обслуговування, підвищення рівня надійності і поліпшення трибо технічних характеристик використовуваних покриттів.

Властивості багат шарових покриттів визначаються їх структурою і елементним складом, при цьому одним з ключових параметрів, що впливають на трибологічні властивості, є період модуляції шарів в багат шаровій системі. Нижче розглянуті найбільш вагомні результати трибологічних і трибо технічних випробувань багат шарових покриттів. У роботі [35] наведені результати порівняльних трибологічних випробувань багат шарового TiN/TaN і одношарового покриття TiN. Вимірювання коефіцієнта тертя можна умовно розділити на два етапи: початковий (притиральний) етап і стійку стадію. Найнижчий коефіцієнт тертя спостерігається на початку вимірювань, після чого відбувається плавне зростання його значень до деяких

стабільних величин. Вихід значень тертя на стійку стадію зайняв більше часу для багатошарового покриття TiN/TaN, що було викликано кращими значеннями його твердості в порівнянні з одношаровим TiN. Коефіцієнт тертя покриттів TiN/TaN склав $0,7 \div 1,0$ проти $0,5$ для одношарового TiN покриття. У той же час простежується зворотна залежність між зменшенням обсягу витертого матеріалу і збільшенням показань коефіцієнта тертя.

Для визначення механізмів зношування багатошарової системи TiN/TaN, авторами був проведений аналіз морфології зразків покриттів з різноманітними періодами модуляції (Рис. 1.18).

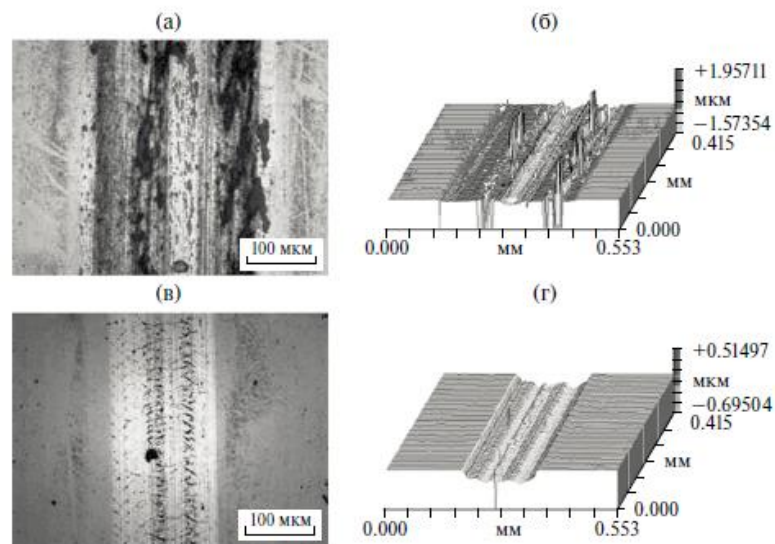


Рисунок 1.18 - Оптичні мікрофотографії і відповідне 3-D зображення доріжок зносу багатошарового покриття TiN / TaN з різним періодом модуляції:

(а) 2.8 нм; (б) 2.8 нм; (в) 8.5 нм; (г) 8.5 нм [35]

Слід зазначити, що доріжка зносу в основному складається з боріздов, а ширина зносу доріжки зменшується зі збільшенням твердості багатошарового покриття. Спостерігається перенесення невеликої кількості матеріалу з боріздов на доріжці зносу при трибологічних випробуваннях, що видно з рисунка 1.18 а, б і відповідного ЕДС-аналізу. Утворення відколів і перенесення матеріалу на поверхні доріжок зносу може бути пов'язаний з високими стискають напруженнями всередині покриття. Погана адгезія до підкладки, викликана високими стискають напруженнями, характерна для покриттів TiN/TaN з періодом модуляції близько 10 нм, що також відображено

в роботах інших авторів [3]. Зі збільшенням періоду модуляції характер зносу поверхні доріжки стає більш плавним (рис. 1.18 в, г). Таким чином, незважаючи на те, що коефіцієнт тертя одношарового покриття TiN нижче, ніж багат шарового TiN/TaN, зносостійкість останнього значно вище.

Особливу увагу хотілося б приділити роботі [37], в якій були проведені як трибологічні, так і промислові триботехнічні випробування нітридних покриттів на основі Ta. У таблиці 1.1 представлені результати механічних і трибологічних випробувань для трьох типів покриттів на основі Ta.

Таблиця 1.1 - Механічні та трибологічні характеристики покриттів на базі Ta [37].

	Твердість (ГПа)	Коефіцієнт тертя	Об'єм стертого матеріала (мкм ³)
Підкладка (Cr12MoV)	4,44	0,6	48,9
TaN	9,02	0,2-0,4	29,6
Ta/TaN	12,93	0,1-0,25	14,3
Ta/TaN*	10,92	0,1-0,25	19,4

*покриття отримано з використанням іонної імплантації

Серед трьох досліджуваних зразків, багат шарове покриття Ta/TaN володіє найвищою твердістю, найнижчим коефіцієнтом тертя і найкращою зносостійкістю. Можна припустити, що відносно низька твердість багат шарового покриття Ta/TaN, отриманого із застосуванням іонної імплантації, є закономірним результатом інтенсивного іонного бомбардування поверхні, так як в процесі імплантації важкими іонами відбувається роздроблення (подрібнення) нанозерен і формування розупорядкованої полікристалічної структури без переважної орієнтації [74, 75].

Для проведення триботехнічних випробувань, автори роботи покрили деталі паливного насоса багат шаровою системою Ta/TaN, осадженої як із застосуванням іонної імплантації, так і без неї. Метою даного експерименту було подовження ресурсу деталі авіадвигуна. На рисунку 1.19 а зображена

деталь паливного насоса з багат шаровим покриттям Ta/TaN після 1500 годин роботи.

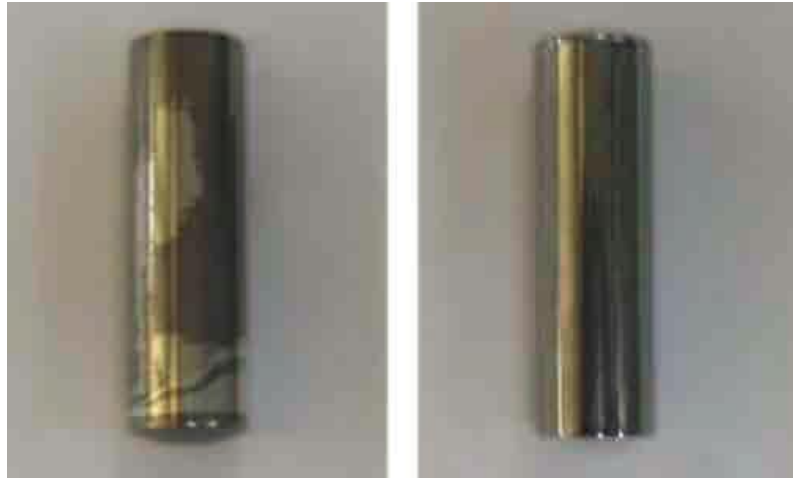


Рисунок 1.19 - Фотографії деталей паливного насоса: (а) - багат шарове покриття Ta/TaN, (б) - багат шарове покриття Ta/TaN із застосуванням іонної імплантації [37]

Спостерігається часткове відшаровування функціонального покриття, на відміну від деталі на рисунку 1.19 б. Багат шарова система Ta/TaN, отримана із застосуванням іонної імплантації, збільшила час безвідмовної роботи деталі насоса в 5 разів. У зв'язку з цим можна припустити, що чергування іонної імплантації та осадження дозволяє зняти залишкові напруги і підвищити пластичність матеріалу, що в свою чергу покращує адгезію покриття до матеріалу деталі.

Дослідження впливу періоду модуляції б'шару Λ на трибологічні характеристики багат шарового покриття CrN/ZrN розглянуто в роботі [44]. Для трибологічних випробувань було підготовлено два зразки багат шарового покриття CrN/ZrN ($\Lambda = 66,7$ нм і $\Lambda = 11,7$ нм). Як і для інших багат шарових систем, процес вимірювання коефіцієнта тертя умовно можна розділити на два етапи: початковий (притиральний) і стаціонарний режим. Різке збільшення значень коефіцієнтів тертя на початковому етапі може бути викликано впливом оксидних шарів, що утворилися на поверхні покриття, і зміною контактних напружень. Коефіцієнт тертя і обсяг витертого матеріалу зростають зі зменшенням періоду модуляції Λ . Для багат шарової системи CrN/ZrN

($\Lambda = 66.7$ нм) коефіцієнт тертя склав 0,32, обсяг витертого матеріалу $1 \cdot 10^{-7}$ мм³/м, в той час як для CrN/ZrN ($\Lambda = 11,7$ нм) коефіцієнт тертя і обсяг зносу виросли до значень 0,54 і $5,5 \cdot 10^{-7}$ мм³/м відповідно. Для більш детального аналізу морфології покриттів, авторами роботи була побудована 3D модель поверхні зразків після трибологічних випробувань (рис. 1.20 в, г).

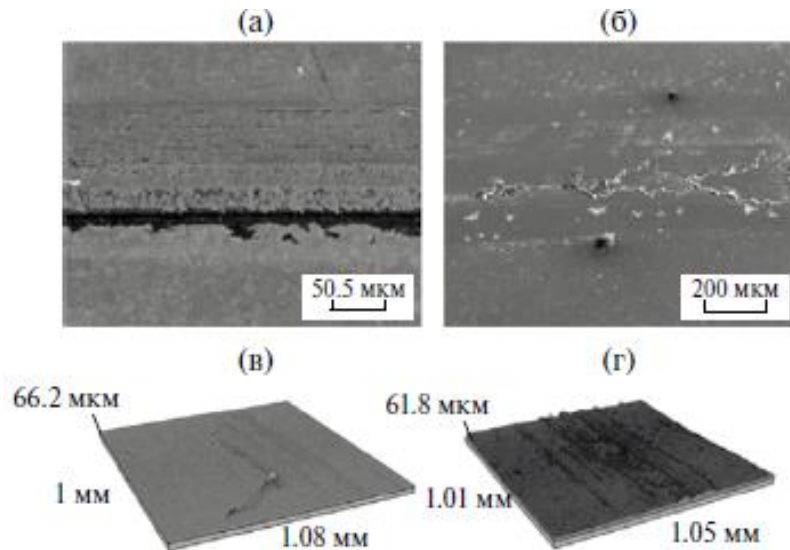


Рисунок 1.20 - Мікрофотографії поверхні і 3-D зображення багатошарового покриття CrN/ZrN після трибологічного тесту: (а), (в) - $\Lambda = 66,7$ нм; (б), (г) – $\Lambda = 11,7$ нм [44]

На рисунку 1.20 а чітко видно провал (утворення борозни) в середині доріжки зносу, а також є багато накопиченого (перенесеного) матеріалу навколо доріжки зносу, виходячи з рисунка 1.20 в. За допомогою ЕДС-аналізу було визначено, що в накопиченому матеріалі присутній W з поверхні контртіла. Висока температура, що виникає при сухому терті, привела до впресовування частинок контр тіла в поверхню покриття і утворення оксидів, що і вплинуло на значення коефіцієнтів тертя.

На малюнку 1.20 б можна побачити ширшу доріжку зносу і рівномірний, когезивний характер стирання матеріалу. Автори роботи стверджують, що сильний знос свідчить про те, що дане покриття є більш ефективним бар'єром, що перешкоджає руйнуванню ріжучого інструменту, викликаного пластичною деформацією або утворенням мікротріщин.

Вплив структурних особливостей і механічних характеристик на трибологічні властивості багатошарової системи CrN/TiN розглянуто в роботі [76]. Відповідно до теорії зношування матеріалів, твердість розглядається як один з непрямих параметрів підвищення зносостійкості [77]. Однак, незважаючи на високу твердість, ряд функціональних покриттів характеризується низькими значеннями пластичної деформації і схильний до сильного розтріскування поверхні [78]. У зв'язку з цим, авторами роботи [78] було проаналізовано значення пружної і пластичної деформації (H/E^* і H^3/E^{*2}), а також їх вплив на трибологічні властивості, механізм зносу і адгезійну міцність багатошарового покриття CrN/TiN.

На рисунку 1.21 показані результати розрахунків H/E^* і H^3/E^{*2} для серії багатошарових покриттів CrN/TiN з періодом модуляції Λ від 5,7 до 10,2 нм.

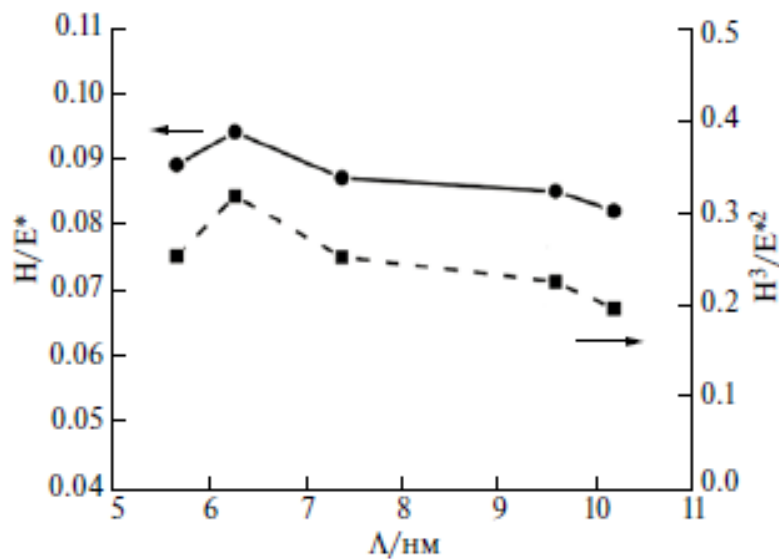


Рисунок 1.21 - Графічне представлення результатів розрахунку співвідношень H/E^* і H^3/E^{*2} у залежності від періоду модуляції Λ в багатошаровому покритті CrN/TiN [79]

При $\Lambda = 5,7 \div 10,2$ нм, співвідношення H/E^* і H^3/E^{*2} збільшувалися з 0,089 до 0,094 і від 0,222 до 0,316, з подальшим зниженням до 0,082 і 0,195 відповідно. Збільшення співвідношень H/E^* і H^3/E^{*2} досягається зменшенням періоду модуляції бiшару до значень $\Lambda = 6,3$ нм.

Результати трибологічних випробувань серії багатошарових покриттів CrN/TiN представлені на рисунку 1.22. Залежність коефіцієнта тертя і обсягу витертого матеріалу від періоду модуляції Λ була досліджена методом «куля-диск». Варто відзначити, що найбільш щільну структуру і високі показники ударної міцності демонструють покриття з високими значеннями H/E^* , H^3/E^{*2} і оптимальним періодом Λ ($\Lambda = 6.3$ нм) [40, 43, 56, 76, 80, 81]. Збільшення Λ призвело до зменшення щільності і кількості міжфазних кордонів, а також до збільшення розмірів зерен, що корелює зі зменшенням співвідношень H/E^* та H^3/E^{*2} . Різне збільшення значень коефіцієнтів тертя при $\Lambda = 9,5 \div 10,2$ нм викликано утворенням оксидів в приповерхневої області покриттів, в той час як подальше посилення характеру зносу обумовлено безперервним відшаровуванням покриття. Активне відшаровування шарів покриття і погіршення адгезії до підкладки стало результатом наявності високих залишкових напружень, що виникають при підвищенні потужності, яка подається на мішень Cr, збільшенні Λ і зростанні загальної товщини покриття.

1.2.2.1 Механічні і трибологічні властивості багатошарових покриттів з адаптивним механізмом тертя

У контексті даного огляду важливо відзначити клас функціональних покриттів з адаптивним механізмом тертя [82–86]. Особливістю адаптивних покриттів є можливість змінювати свої властивості, в першу чергу - коефіцієнт тертя, у залежності від умов експлуатації. Механічні і трибо логічні властивості адаптивних покриттів розглянемо на прикладі багатошарової системи CrTiAlN/MoN [87]. Відомо, що нанокмпозитні покриття CrTiAlN мають досить низьку швидкість зносу, високу стійкістю до окислення і гарну температурну стабільність, що дозволяє успішно застосовувати CrTiAlN, наприклад, для сухого різання [88]. Згідно з літературними джерелами, в умовах підвищених температур MoN утворює фази з дефіцитом кисню (фази Магнелі), що мають низький коефіцієнт тертя [89, 90]. Однак бінарне покриття MoN не підходить для практичного застосування в силу його високої окислюваності, комбінування CrTiAlN і MoN в багатошарову систему

CrTiAlN/MoN дозволяє отримати адаптивне функціональне покриття з поліпшеними механічними і трибологічними характеристиками.

На рисунку 1.22 наведено результати вимірювань коефіцієнта тертя для покриттів CrTiAlN і CrTiAlN/MoN. Як і очікувалося, багат шарова система CrTiAlN/MoN демонструє набагато більш низьке значення коефіцієнта тертя (0,43), ніж у CrTiAlN (0,78).

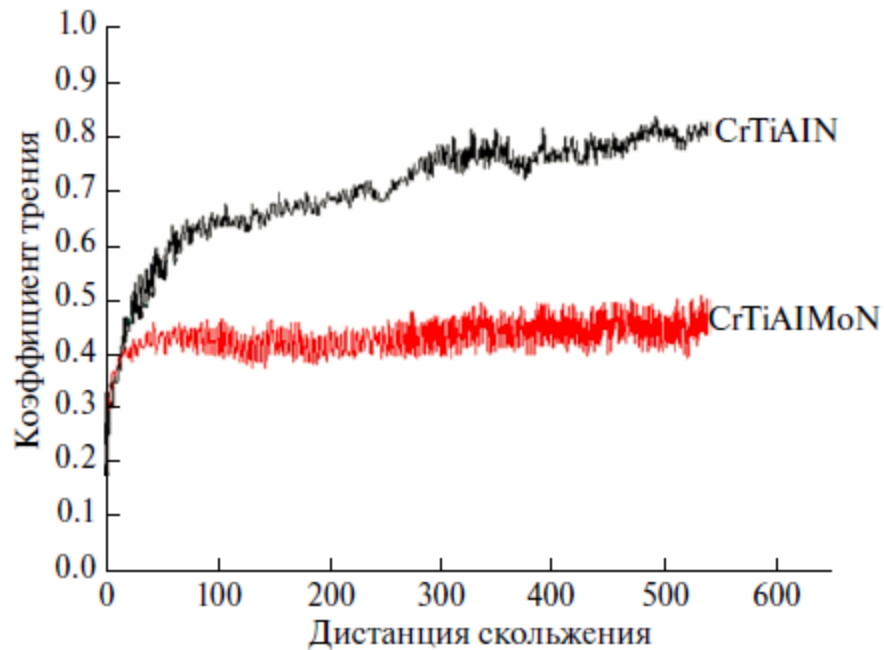


Рисунок 1.22 – Результати вимірювання коефіцієнта тертя методом «шарик-диск»

Таке значне зниження значень коефіцієнтів тертя, ймовірно, полягає в тому, що Cr, Ti і Al роблять різний вплив на формування оксиду молибдену і прояв ефекту змазування при терті. Значний вплив Al на утворення оксидної плівки і суттєве зменшення коефіцієнтів тертя молибден-містять покриттів підтверджено в роботі [91].

Оптичні мікрофотографії доріжок зносу CrTiAlN і CrTiAlN/MoN представлені на рисунку 1.23. З представлених мікрофотографій видно, що ширина доріжки зносу CrTiAlN/MoN значно менше ширини доріжки CrTiAlN, при цьому практично відсутня скупчення витертого матеріалу по краях доріжки зносу.

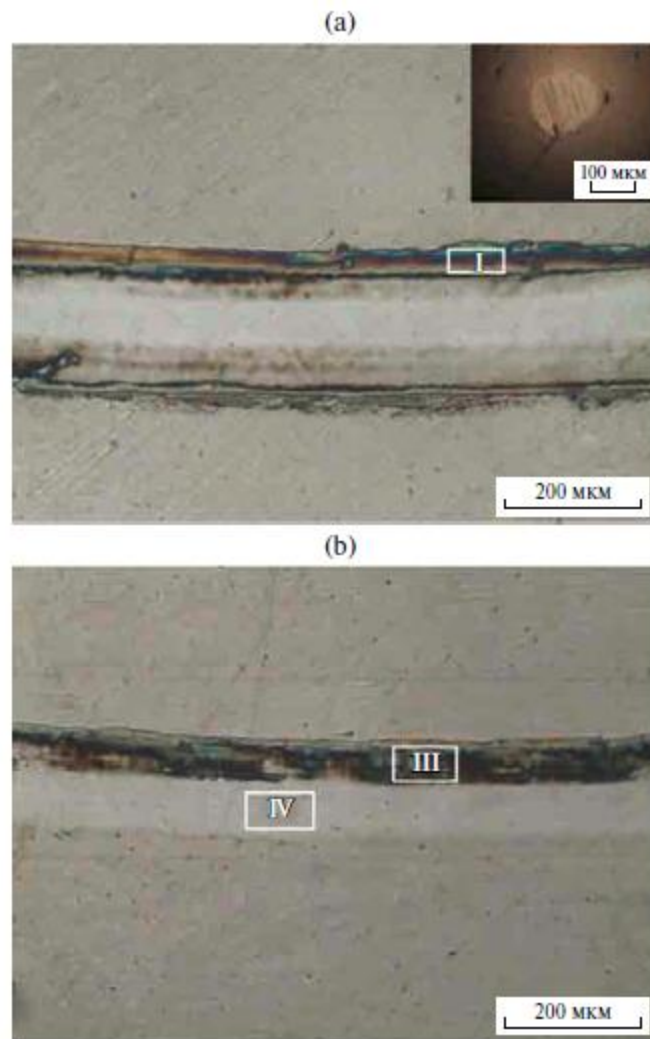


Рисунок 1.23 - Оптичні мікрофотографії поверхні покриттів після трибологічних випробувань методом «кулька-диск»: (а) CrTiAlN, (б) CrTiAlN/MoN [87]

Візуальний огляд витертого (перенесеного) матеріалу (Рис. 1.23 а, б) дозволяє зробити висновок про абразивному характер зносу покриття після тесту методом «куля-диск». ЕДА - дослідження продуктів зносу обох покриттів показав наявність елемента W тільки в спектрі CrTiAlN, що вказує на істотний перенесення матеріалу з контр тіла (WC - Co) на поверхню покриття. Аналогічний ефект перенесення матеріалу контр тіла описаний в роботі [44]. Відповідно до елементного аналізу CrTiAlN/MoN покриттів виявлено практично повну відсутність кисню на поверхні доріжки зносу, а також присутність оксиду молібдену в стертому матеріалі. Отже, включення Мо до

складу нітридних покриттів на основі тугоплавких і перехідних металів сприяє зменшенню коефіцієнта тертя при утворенні оксидної (змащувальної) плівки.

Як вироби триботехнічного призначення авторами в роботі [92] було розроблено адаптивне покриття CrN/VN. У ході експерименту були осаджені серії багатошарових систем CrN/VN з варійованим періодом модуляції ($\Lambda = 7, 13$ і 27 нм) для оцінки впливу багатошарової структури на твердість і трибологічні характеристики осаджених покриттів. Результати трибологічних випробувань для багатошарових CrN/VN і одношарових CrN і VN покриттів показані на рис. 1.24.

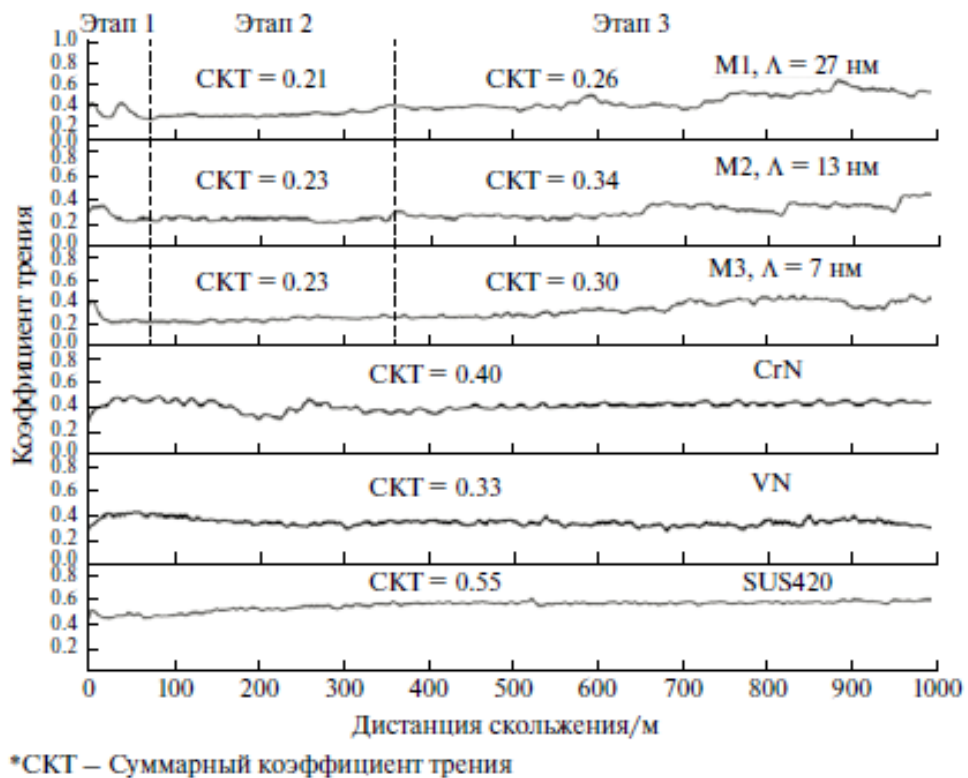


Рисунок 1.24 - Результати вимірювань коефіцієнта тертя для моношарів CrN, ZrN і багатошарового покриття CrN/VN [92]

Значення коефіцієнтів тертя багатошарових покриттів нижче, ніж у одношарових (контрольних) зразків, що вказує на переваги використання багатошарової системи. Вимірювання коефіцієнта тертя для CrN/VN можна розділити на три етапи. Стійкі значення коефіцієнта тертя відповідають другому етапу вимірів, так як на початковій стадії збільшення досліджуваного параметра є результатом змін контактних напружень і впливу шорсткостей

поверхні. Так, коефіцієнт тертя покриттів CrN/VN при $\Lambda = 27$ нм і $\Lambda = 7, 13$ нм склав 0,21 і 0,23 відповідно. Згідно з дослідженням Lu і ін. [93], протягом тесту методом «куля-диск» H_2O реагуватиме з витертою матеріалом, формуючи оксиди металів. Наявність оксидів ванадію, включаючи V_2O_3 і V_2O_5 , в стертих матеріалах підтверджується аналізом спектрів РФЕС V 2p_{3/2} (рис. 1.25).

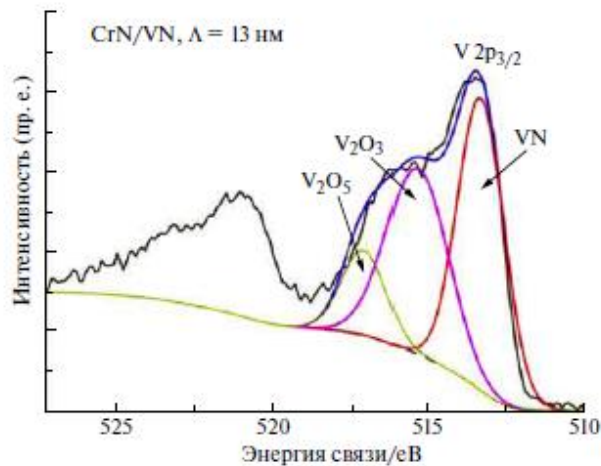


Рисунок 1.25 - РФЕС - спектри V 2p_{3/2} від продуктів зносу покриття CrN/VN, період модуляції $\Lambda = 13$ нм [94]

Зменшення коефіцієнта тертя багат шарового покриття CrN/VN викликане взаємодією VN з водою і, як результат, утворенням оксиду ванадію, що виконує роль мастила [95]. Збільшення коефіцієнтів тертя на третьому етапі обумовлено впливом підкладки SUS 420, внаслідок сильного зносу і зменшення товщини покриття.

1.2.3 Термічна стабільність і корозійна стійкість багат шарових нітридів покриттів

Термічно стабільними (термостійкими) прийнято називати матеріали, що зберігають свою початкову структуру і властивості при впливі високих температур [94, 96–100]. У контексті даного огляду діапазон розглянутих температур знаходиться в межах до 1100 °С. Термічний вплив призводить до фазових перетворень в об'ємі матеріалу, таким як формування оксидів контактуючої з повітрям поверхні (за рахунок дифузії атомів кисню) і

бездифузійних процесах рекристалізації. Зростаючий попит на промислове застосування захисних багатошарових покриттів, здатних функціонувати під впливом високих температурних навантажень показує актуальну потребу нових досліджень в цій області.

Добре відомо, що механічні і трибологічні властивості багатошарових нітридних покриттів багато в чому залежать від періоду модуляції Λ [56, 101]. Порівняльний аналіз функціональних покриттів CrAlN/TiN і CrAlN/ZrN ($\Lambda = 2, 7, 9$ нм відповідно) показав тенденцію до поліпшення механічних і термічних властивостей зі зменшенням періоду модуляції Λ [102]. У зв'язку з цим, особливий інтерес представляє робота [103], в якій розглянуті механічні і термічні властивості покриття CrAlN/ZrN при $\Lambda \sim 5$ нм.

На рисунку 1.26 представлені результати вимірювань твердості (H) для багатошарового покриття CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм) і контрольного зразка CrAlN/ZrN ($\Lambda = 9$ нм). Твердість покриття CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм) значно вище твердості контрольного зразка (30,7 ГПа проти 27,4 ГПа), що обумовлено переходом від неепітаксiального до локально-епітаксiального росту шарів при зменшенні періоду модуляції до 5 нм.

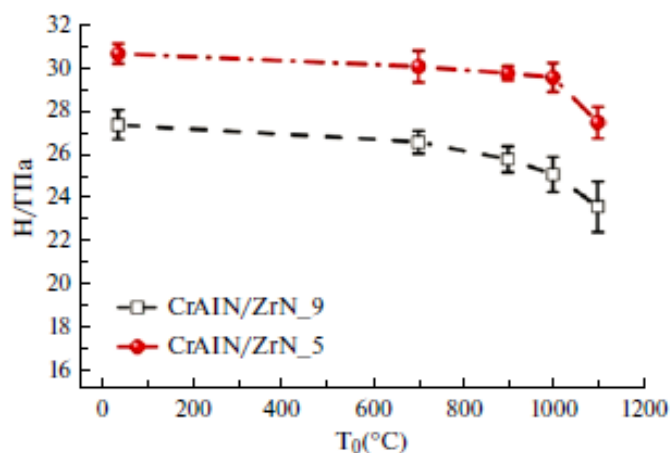


Рисунок 1.26 - Результати вимірювань твердості (H) покриття CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм і 9 нм) після термічного відпалу в вакуумі [103]

Поліпшення механічних і трибологічних характеристик багатошарових покриттів з епітаксiальним зростанням шарів викликано поєднанням різних механізмів зміцнення (ефект Холла-Петча, модель Кохлера, утворення

внутрішніх напружень, ефект переміщення дислокацій і ін.) [104–107]. Модуль пружності для покриттів CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ і 9 нм) становить $400,3 \pm 13,1$ і $395,9 \pm 10,5$ ГПа відповідно. Отже, при $\Lambda = 5$ нм покриття має більш високе значення H^3/E^2 ($\sim 0,18$), ніж при $\Lambda = 9$ нм ($\sim 0,13$), що свідчить про більш високий опір зносу CrAlN/ZrN [108].

Відпал багатошарових покриттів CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ і 9 нм) в вакуумі до $T_0 = 700$ °C викликає невелике зменшення твердості внаслідок процесів відновлення і релаксації внутрішніх напруг. З подальшим збільшенням температури відпалу до 1100 °C відбувається формування w-AlN і зменшення вмісту азоту в шарах CrAlN, що, в свою чергу, призводить до безперервного зменшення твердості. Таким чином, вплив високих температур (до 1000 °C) на покриття CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм) не призводить до істотної зміни твердості. Локальне епітаксійне зростання шарів в багатошаровій системі перешкоджає утворенню сколів і тріщин, тим самим підвищуючи адгезійну міцність покриття до підкладки. Адгезійна міцність CrAlN/ZrN ($\Lambda = 9$ нм) відповідає 74 Н і 86 Н для CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм).

В роботі [103] автори стверджують, що зменшення періоду модуляції шарів в покритті CrAlN/ZrN позитивно позначається на стійкості до окислення за рахунок впливу шарів CrAlN на епітаксійне зростання ZrN в процесі осадження. Крім того, межі розділу одиночних шарів можуть уповільнити процес дифузії атомів кисню вглиб покриття, тим самим підвищуючи захисні властивості багатошарової системи. Варто відзначити, збільшення кількості меж розділу шарів CrAlN/ZrN ($\Lambda = 5$ нм) також підвищення опору покриття до окислення [109].

Бінарні зносостійкі покриття, традиційно використовуються для зміцнення деталей механізмів, які працюють в умовах сухого тертя і високих температур, мають певний ступінь пористості і з цієї причини не є корозійно-стійкими. Зростаюча потреба в розробці і вдосконаленні існуючих рішень по підвищенню корозійної стійкості матеріалів спостерігається в медицині, суднобудуванні і промисловості [110, 111]. Ефективним методом формування безпористих зносостійких і корозійно-стійких покриттів є створення

наноструктурних багат шарових систем. Одношарові покриття на основі нітриду хрому (CrN), а також покриття, леговані алюмінієм (Cr - Al - N) досить непогано вивчені в зв'язку з їх гарними фізико-механічними характеристиками, такими як твердість, зносостійкість, висока термічна стабільність і стійкість до корозії [112–115]. Оскільки цирконій часто використовується в якості проміжного шару [116, 117] з метою підвищення корозійної стійкості, механічних і антифрикційних властивостей покриттів, багат шарова система Zr/CrN потребує детального аналізу.

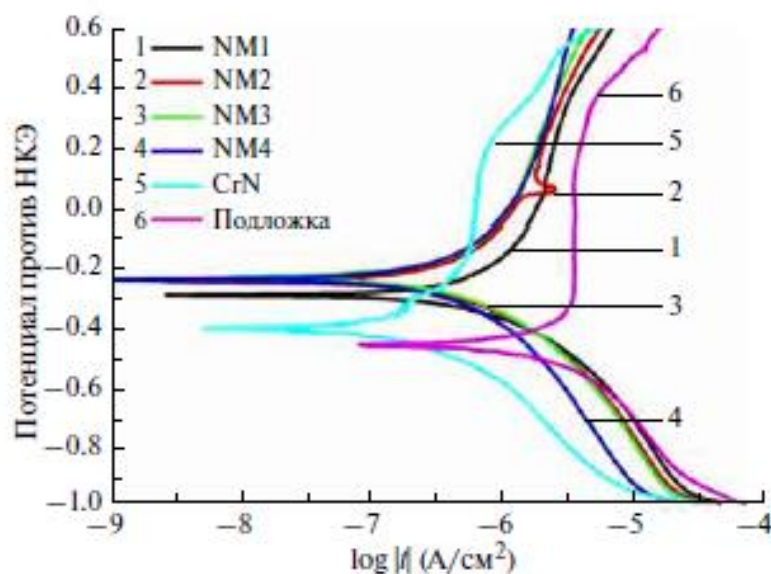


Рисунок 1.27 - Потенціодинамічні поляризаційні криві для серії покриттів Zr/CrN на сталевий підкладки [118]

В роботі [118] розглянуто вплив співвідношень модуляції шарів в системі Zr/CrN на структуру, трибологічні властивості і корозійну стійкість покриття. Для отримання конденсатів Zr/CrN був використаний метод катодного-дугового осадження. Співвідношення модуляції шарів для серії покриттів Zr/CrN представлені в таблиці 1.2, при цьому товщина бішару перебувала в межах від ~ 160 нм до ~ 370 нм.

Для аналізу корозійної стійкості покриттів, авторами роботи був підготовлений розчин, що імітує морську воду, відповідно до стандарту ASTM D 1141-98. Електрохімічна поведінка багат шарової системи було досліджено потенціодинамічним методом при кімнатній температурі.

Таблиця 1.2 - Співвідношення модуляції шарів і потенціодинамічні характеристики покриттів Zr/CrN [118]

Номер зразку	NM 1	NM 2	NM 3	NM 4	Підкладка
$E_{\text{корр}}$ (V)	-0.3	-0.25	-0.25	-0.25	-0.45
$I_{\text{корр}}$ ($\times 10^{-7}$ A/cm ²)	1.4	0.71	0.64	0.5	20.3
Співвідношення модуляційних шарів $t_{\text{CrN}}/t_{\text{Zr}}$	~0.9:1	~ 1.7:1	~2.5:1	~3.3:1	

На рисунку 1.28 представлені поляризаційні криві покриттів Zr/CrN, а також непокритої підкладки 316 L в якості контрольного зразка. На підставі поляризаційних кривих були отримані значення потенціалів корозії ($E_{\text{корр}}$) і щільності струму корозії ($I_{\text{корр}}$) (табл. 1.2). У порівнянні з непокритою підкладкою, зразки NM (1-4) демонструють більш високі значення $E_{\text{корр}}$ і більш низькі значення $I_{\text{корр}}$, що вказує на непогану корозійну стійкість покриття. Щільність струму корозії багат шарових покриттів обернено пропорційна збільшенню співвідношення модуляції $t_{\text{CrN}}/t_{\text{Zr}}$, з чого випливає, що зразок NM 4 ($t_{\text{CrN}}/t_{\text{Zr}} \sim 3,3:1$) має найкращу корозійну стійкість серед всіх розглянутих в роботі покриттів.

Як правило, нітрідні покриття на основі цирконію та інших елементів розширеної групи тугоплавких металів відносно інертні до хімічного впливу через більш високу позицію в електрохімічному ряді [119, 120]. Перевага багат шарових покриттів полягає в наявності кордонів розділу шарів, які виступають в якості бар'єру для дифузії електроліту до підкладки [121, 122]. Для більшості багат шарових систем збільшення кількості кордонів розділу шарів призводить до підвищення корозійної стійкості, однак в даному випадку покриття NM 1 має найбільшу кількість кордонів розділу, але демонструє щодо низький опір корозії [86, 87, 123]. Оскільки покриття володіють певним ступенем пористості і характеризуються наявністю дисперсних частинок на поверхні, контакт з агресивним водним середовищем активізує процес локальної гальванічної корозії. Сферична форма частинок вказує на те, що

вони, ймовірно, утворилися з крапельної фракції плазми дугового розряду. Основою частинок неправильної форми є тверді мікрочастинки катода, емісія яких може відбуватися внаслідок виникнення термопружних напруг в області катодної плями. Дисперсні частинки можуть утворювати локальні гальванічні пари, між однією частинкою як анодом і іншої частинкою, як катодом. Автори роботи стверджують, що зразок NM 1 має високу ступінь шорсткості поверхні через велику кількість крапельної фракції, яка і призводить до активного процесу гальванічної корозії. Крім того, межі розділу шарів не перешкоджають формуванню мікропор в покритті [121]. Збільшення товщини шарів CrN дозволяє не тільки зменшити гальванічні осередки між шарами, а й ускладнює перенесення заряду, тим самим покращуючи корозійну стійкість багат шарових покриттів Zr/CrN. Отже, багат шарові системи з найвищим співвідношенням модуляції ($t_{CrN}/t_{Zr} \sim 3.3:1$) демонструють найкращий опір корозії.

Використання нанокомпозитних покриттів TiAlN/ZrN з метою підвищення корозійної стійкості чавуну з кулястим графітом розглянуто в роботі [124]. Для ряду зразків було зроблено електролітичне нікелювання (EN) в якості проміжного шару між підкладкою і покриттям. Нікелювання ковкого чавуну направлено на поліпшення захисних властивостей функціонального покриття при впливі на нього агресивних середовищ і ерозії. Аналіз корозійної стійкості вакуумних конденсатів і нікельованого шару проводився потенціодинамічним методом при кімнатній температурі (25 °C). Потенціодинамічні поляризаційні вимірювання проводилися в 3,5% розчині NaCl. На рисунку 1.28 представлені поляризаційні криві для значення потенціалів корозії ($E_{корр}$) і щільності струму корозії ($I_{корр}$). Для всіх трьох отриманих покриттів спостерігалось зростання значення $E_{корр}$, що вказує на поліпшення корозійної стійкості в порівнянні з непокритим ковким чавуном. Так для ковкого чавуну значення $E_{корр}$ склало $-0,959 V_{НКЕ}$, при цьому для покриттів TiAl/Zr - DI і TiAlZr/EN потенціал корозії знаходиться на рівні -0.750 і $-0.117 V_{НКЕ}$ відповідно.

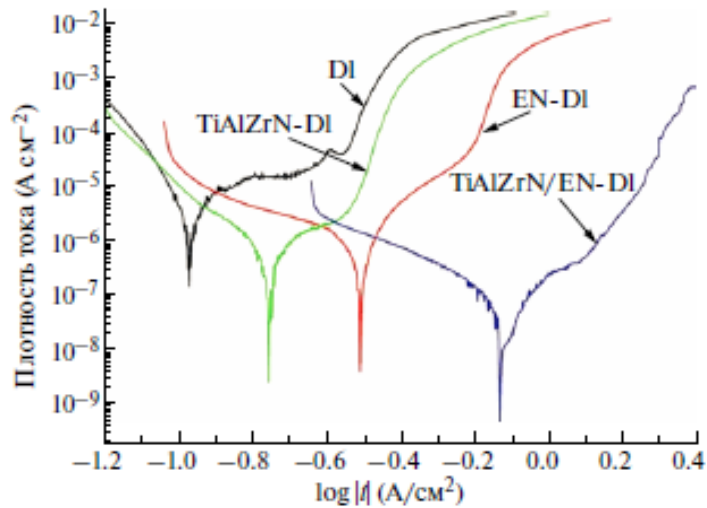


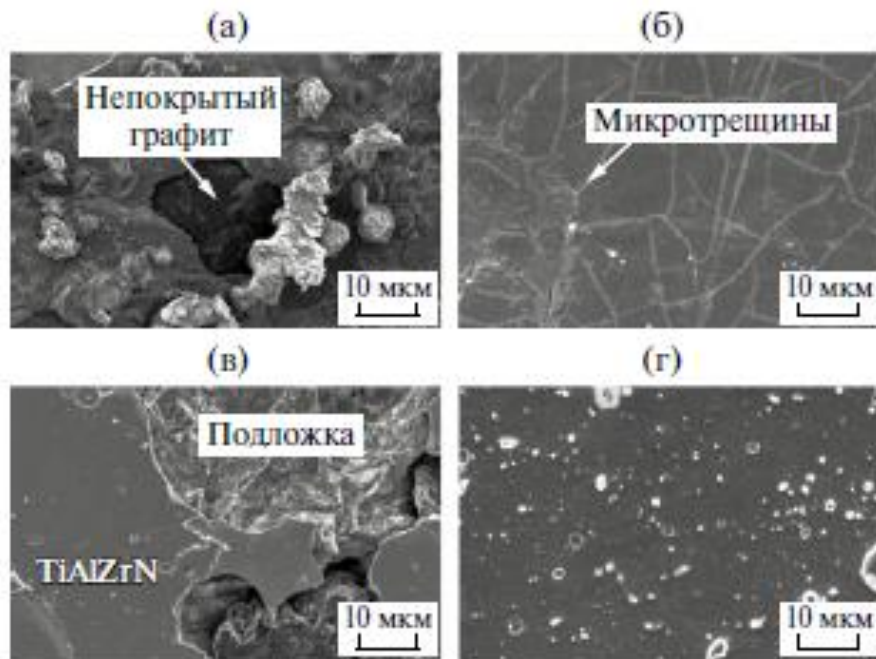
Рисунок 1.28 - Поляризаційні криві для непокритого чавуну і покриттів EN-DI, TiAlZrN-DI і TiAlZrN / EN-DI в розчині 3,5% NaCl

Щільність струму корозії була розрахована за допомогою рівняння Тафеля [125], отримані значення так само підтверджують поліпшення корозійної стійкості зразків з функціональним покриттям. Згідно отриманим результатами $I_{\text{корр}}$ ковкого чавуну складає $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, що значно більше, ніж у зразків з покриттям. Струм корозії для багатошарових покриттів TiAlZrN-DI і TiAlZrN/EN-DI становить $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ і $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ відповідно.

Після поляризаційних вимірювань поверхня зразків була досліджена за допомогою растрової електронної мікроскопії. Згідно мікрофотографій на рисунку 1.29 а, матриця - Fe навколо графітової частки була зруйнована корозією, що є характерним явищем для чавуну з кулястим графітом.

Після нанесення багатошарового покриття TiAl/Zr - DI область корозійного руйнування стала значно менше (рисунок 1.29 в) завдяки шаруватій структурі багатошарової системи.

Однак автори роботи стверджують, що найкращим корозійним опором володіє покриття TiAlZrN/EN - DI за рахунок створення перехідного шару методом електролітичного нікелювання. На рисунку 1.29 г можна бачити неглибокі локальні сліди корозії і відсутність мікротріщин. Крім того, нанесення перехідного шару EN дозволяє поліпшити адгезійну міцність покриття.



Рисункок 1.29 - РЕМ-зображення поверхні після поляризаційного тесту: (а) ДІ без покриття, (б) EN-ДІ, (в) TiAlZrN-ДІ, (г) TiAlZrN/EN-ДІ

У разі осадженні тільки монолітного EN з товщиною 25 мкм, на поверхні нанесеного шару утворюється велика кількість наскрізних мікротріщин, що дозволяють агресивному середовищі впливати на об'єкт, що захищається матеріал. Згідно рентгеноструктурного аналізу, шар EN має повністю аморфну структуру, в той час як TiAlZrN складається з кристалічних фаз TiAlN і ZrN. Таким чином, передбачається, що дворівневе багат шарове покриття TiAlZrN/EN - ДІ може поліпшити корозійну і ерозійну стійкість чавуну з кулястим графітом.

2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Багатоелементні покриття

2.1.1 Диборидні покриття перехідних металів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2

Тонкі плівки диборидів перехідних металів отримували методом ВЧ-магнетронного розпилення (13,56 МГц) при тиску аргону 0,56-0,64 Па, при постійній потужності генератора рівній 500 Вт, і при різних прикладених потенціалах зміщення і температурах підкладки. В якості мішеней використовували диски діаметром 120 мм. Товщину плівок контролювали методом багатопрменевої інтерферометрії за допомогою інтерферометра МП-4, вона змінювалася від 1 до 2 мкм. Структуру і фазовий склад покриттів досліджували на дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_{α} -випромінюванні (Ni- фільтр). Розрахунок розміру нанокристалітів проводили методом апроксимації. Механічні випробування проводили на нанотвердомері NanoIndenter II фірми "MTS Systems Corporation" (USA) індентором Берковича. Твердість і модуль пружності знаходили при аналізі кривої розвантаження індентора за стандартним методом.

2.1.2 Трьохелементні нанокompозитні покриття Nb-Si-N

Покриття на базі NbN осаджувались на дзеркально відполіровану пластину Si (100) методом незбалансованого DC магнетронного розпилення. Для осадження використовувались мішені Nb (99,9%, $\varnothing 72 \times 4$ мм), Si (99,999%, $\varnothing 72 \times 4$ мм). Двогранний кут між ділянками мішені складав близько 45° . Відстань між мішенню та тримачем підкладки складала 8 см. Підкладки з кремнію були очищені за допомогою ультразвуку, перед тим як вони були розміщені до вакуумної камери. Крім того, перед осадженням, підкладки були протравлені у водневій плазмі у вакуумній камері протягом 5 хвилин. Параметри осадження зразків приведено у таблиці 2.1.

Визначення фазового складу зразка та переважного напрямку формування та типу кристалічної ґратки покриття здійснювалось рентгенівською дифрактометриєю на приладі GBC EMMA з камерою для високотемпературних

досліджень та DRON-3M (BrukerAdvanced 8) в Cu-K_a випромінюванні.

Таблиця 2.1 - Параметри осадження Nb-Si-N

Тип катоду	Nb+ Si
Температура осадження T _п , °C	350
Напруга зміщення U _п , В	- 40; - 70
Швидкість потоку аргону F _{Ar} , см ³ /хв	40
Швидкість потоку азоту F _{N2} , см ³ /хв	13
Тиск у камері P _N , Па	0,17
Струм на мішені ніобію I _{Nb} , mA	150
Струм на мішені кремнію I _{Si} , mA	100

Дослідження поверхні покриттів та рентгеноспектральний аналіз проводився в камері скануючого електронного мікроскопу JEOL 7001F (SEI детектор) за допомогою EDX - приставки. Твердість по Кнупу (H_K) визначалася за допомогою твердо метра Micromet 2103 BuEHLERLTD при навантаженні 100 мН.

2.1.3 Багатоеlementні нітридні покриття (ZrTiNb)N, (ZrTiCrNb)N, (ZrTiCrNbSi)N

Покриття наносяться на шліфовані підкладки (матеріал - сталь 12x18H9T, A570) шляхом вакуумного дугового осадження за допомогою установки "Булат-6". Цілі сплави Zr-Ti-Nb (Zr -35 ат.%, Nb - 35 ат.%, Ti-30 ат.%), Zr-Ti-Cr-Nb (Cr - 37,39 ат.%, Zr - 27,99 ат.%, Nb - 22,30 ат.%, Ti - 12,32 ат.%) і Zr- Ti-Cr-Nb-Si (Cr-17,08 ат.%; Zr - 30,19 ат.%; Nb- 9,67 ат.%; Ti - 39,96 ат.%; Si - 3,1 ат.%) були виготовлені за допомогою електронно-променевого плавлення. Осадження покриттів (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N здійснювалось в атмосфері N₂, тиск робочого газу змінювався від 0,05 до 0,7 Па, з контрольованою зміною потенціалу підкладки від -100 до -200 В, підкладки нагрівали до температури 450 °C перед осадженням. Відстань між підкладками та катодом становила 250 мм. Товщина покриттів (Zr-Ti-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb)N становила 4 та 6,2 - 6,8 мкм, відповідно. Параметри осадження

покриттів (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 - Параметри осадження (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N покриттів

№	Матеріал катоду	I, А	P _N , Па	U, В
1	Zr-Ti-Nb	95	0,05	-100
2	Zr-Ti-Nb	95	0,5	-100
3	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0,3	-100
4	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0,7	-100
5	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0,3	-200
6	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0,7	-200
7	Zr-Ti-Cr-Nb-Si	110	0,3	-100
8	Zr-Ti-Cr-Nb-Si	110	0,3	-200

Хімічний склад і морфологія покриттів була досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії/енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (SEM/EDX) JEOL JSM-6610 LV та JEOL 7001TTLS з напругою 15-20 кВ. Кристалічну структуру та фазовий склад аналізували методом рентгенівської дифракції (XRD), використовуючи дифрактометри D8 ADVANCE і DRON-4. Зразки рентгенівського випромінювання були взяті в режимі точка-точка сканування з кроком сканування $2\theta = 0,02 \div 0,2^\circ$ у діапазоні кутів $25 \div 90^\circ$. Дослідження структури (Zr-Ti-Cr-Nb)N покриттів проводили за допомогою електронного мікроскопу JEOL JEM2100.

Вивчення механічних характеристик (твердості) нітридних покриттів проводилось на твердометрі DM-8. Відбитки були зроблені на відстані 1,0 мм один від одного, десять вимірювань для кожного зразка. Модуль нанотвердості та пружності вимірювали за допомогою наноіндентора Берковича (Hysitron TI 950 TriboIndenter), максимальне навантаження становило 10 000 мкН, значення розраховано за стандартним методом Олівера-Фарра.

Для вимірювання адгезії (Zr-Ti-Cr-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N і (Zr-Ti-Cr-Nb)N використовувався скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Для отримання достовірних результатів були зроблені дві подряпини на поверхні покриття. Поверхнева морфологія подряпин досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM450. Досліджуваний процес руйнування покриття умовно складав 5 етапів. Критичне навантаження, що відповідає моменту появи перших шевронних тріщин у нижній частині подряпин, визначалася як L_{C1} ; L_{C2} - розвиток шевронних тріщин у нижній частині подряпин; L_{C3} -відшаровування покриття; L_{C4} - локальне стирання ділянок покриття; L_{C5} - пластичне стирання покриття на підкладці, втрата міцності на адгезію.

2.2 Багатошарові нітридні покриття

2.2.1 Багатошарові покриття MoN/TiSiN

Зразки були виготовлені методом вакуумно-дугового осадження на модернізованій установці Булат-6. Тиск в робочій камері при осадженні був $P_N = (0,6-5,0)$ Па. Осадження покриттів здійснювалось з двох джерел (Mo та Ti + Si) при безперервному обертанні зразків, закріплених на підкладках зі швидкістю 8 об/хв, що дозволило отримати шар з товщиною ~ 7 нм із загальною кількістю шарів 960 (або 480 двошарових періодів). Загальний час нанесення покриття становив близько 1 години. У процесі осадження на підкладки подається постійний від'ємний потенціал $U_{\text{п}} = -100$ В і -200 В. Високотемпературні відпали проводили при температурі 750°C протягом 1 години у вакуумній печі VNT 8/22-GR NaberthermGmbH.

Фазовий та структурний аналіз проводили за допомогою рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні Cu- K_{α} на установці DRON 4. Твердість покриттів вимірювалася за допомогою методу Віккерса при навантаженні на відступ 50 г за допомогою твердометра DM 8. Елементний склад покриттів отримано шляхом аналізу спектрів характерного рентгенівського випромінювання, яке генерується електронним пучком в

скануючому електронному мікроскопі FEI NovaNanoSEM 450. Спектри були взяті з використанням енергетичного дисперсійного рентгенівського спектрометра PEGAS (Компанія EDAX), який вбудовано в мікроскопі.

2.2.2 Багатоелементні (TiAlSiY)N/TiCrN

Зразки з покриттями були отримані вакуумно-дуговим методом на модернізованій установці «Булат-6». Для нанесення багатошарових покриттів виготовлені катоди таких складів: Ti - 58 ат.%; Al - 38 ат.%; Si – 3 ат.%, Y - 1 ат.%, Ti - 62 ат.%; Cr - 38 ат.%. Катоди спікаються на установці іскрового плазмового спікання SPS 25-10. Тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні (P_N) становив $4,5 \cdot 10^{-3}$ Тор. Покриття осаджувалися на поверхню зразків зі сталі 12X18H10T протягом 2 годин. Це дозволяло отримувати покриття із загальною товщиною близько 9 мкм. Осадження здійснювалося як в одношаровому, так і в багатошаровому варіантах. В останньому випадку покриття були отримані шляхом випаровування двох катодів (TiAlSiY і TiCr) з фіксованим часом зупинки підкладки на 10, 20 або 40 секунд біля кожного з двох катодів. В процесі осадження на підкладки подавався постійний від'ємний потенціал U_{SM} величиною -50, -200 або -500 В. Струм дуги (I_d) для обох типів катодів становив 100 А, а струм фокусування - 0,5 А. Основні дослідження проведені для покриттів, отриманих при потенціалі $U_{п} = -200$ В; умови осадження наведені в таблиці 2.3 (в разі режиму 5 використовувався підшар з титану, товщиною 50 нм).

Структурно-фазовий аналіз проводився на установці ДРОН-4 методом рентгенівської дифрактометрії в випромінюванні $Cu-K_{\alpha}$. Для монохроматизації реєстрованого випромінювання застосовувався графітовий монохроматор, встановлений перед детектором. Вивчення фазового складу, структури (текстури, субструктури) проводилися з використанням традиційних методик рентгенівської дифрактометрії шляхом аналізу положення, інтенсивності та форми профілів дифракційних рефлексів. Для

розшифровки дифрактограм використовувалися таблиці міжнародного центру дифракційних даних PowderDiffractionFile.

Таблиця 2.3 - Матеріал катодів та параметри осадження покриттів загальною товщиною 9 мкм

№ серії	Матеріали катодів	$U_{зм}$, В	Час осадження шару, с	Кількість шарів
1.	TiAlSiY	200	5400	1
2.	TiAlSiY з підшаром Ti	200	5400	1
3.	TiAlSiY/TiCr	200	10	533
4.	TiAlSiY/TiCr	200	20	270
5.	TiAlSiY/TiCr	200	40	135

Твердість покриттів вимірювалася методом мікроіндентування за допомогою алмазної пірамідки Віккерса в якості індентора при навантаженнях 50 мН. Дослідження проводилося на приладі 402MVD фірми Instron Wolpert Wilson Instruments.

Елементний склад покриттів вивчався з використанням електронно-іонного скануючого мікроскопу Quanta200 3D, топографія поверхні досліджувалася на скануючому мікроскопі NowaNanoSEM 450.

Для визначення адгезійної міцності, стійкості до подряпин використовувався скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). Одночасно реєструвалися інтенсивність сигналу акустичної емісії, коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора, а також величина нормального навантаження. Для отримання достовірних результатів на поверхню кожного зразка з покриттям наносилось по три подряпини.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Формування структури і властивостей плівок диборидів перехідних металів

3.1.1 Закономірності формування структури плівок диборидів перехідних металів

При формуванні плівок диборидів перехідних металів (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , VB_2 , HfB_2 і ін.) помічений широкий спектр структурних станів від аморфного до нанокристалічного стовбчастого, з текстурою росту площиною (00.1), [126–133] (Рис. 3.1 а, б, в, г). При цьому ступінь текстури в роботах різних авторів змінювалася дуже істотно, що вказувало на відмінність умов отримання плівок.

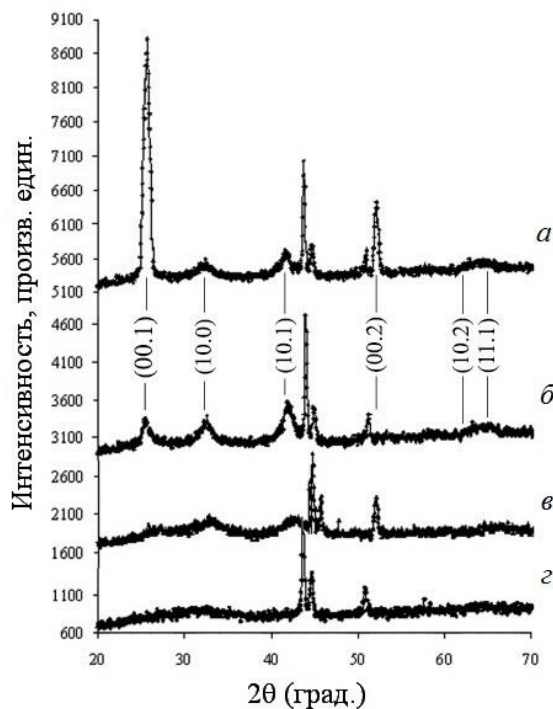


Рисунок 3.1 – Дифрактограми плівок HfB_2 : наноструктурна сильнотекстурована (а), наноструктурна слаботекстурована (б), наноструктурна (в), аморфноподібна (г)

Цікавість до формування текстури (00.1) для плівок диборидів перехідних металів обумовлена тим, що плівки, які мають таку текстуру і стовбчасту структуру за своїми фізико-механічними характеристиками перевершують, як правило, аналогічні плівки, які такою структурою не володіють. Даний факт

для плівок TiV_2 був відзначений проф. Холлеком [134] ще в 1986 році. Наприклад, для плівок TiV_2 , що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) автори [135] отримали твердість ~ 70 ГПа, що в 2 рази вище, ніж для масивного стану ($\sim 33,7$ ГПа [136]). Крім того, автори в роботі [135] досліджують вплив ступеня текстури (по площині (00.1)) на твердість отриманих плівок. Значення твердості змінювалися від 59 до 77 ГПа і мали максимальне значення у плівок з більш досконалої текстурою. На наш погляд, отримані значення є дещо завищеними, проте якісно вони збігаються з даними інших авторів. У роботі [137] автори звертали увагу на формування слабо вираженою стовбчастої структури в плівках TiV_2 , без утворення текстури (00.1). При цьому твердість плівок була досить висока і становила $\sim 35 \div 40$ ГПа при модулі пружності $350 \div 400$ ГПа, однак нижче ніж для сильнотекстурованих плівок [135]. Це можна пояснити, як показано в [137], складом плівок, які, за даними Оже-аналізу, містили досить багато домішок азоту, кисню і вуглецю.

При розпилюванні диборидів перехідних металів в суміші аргону з азотом формування плівок з аксіальної текстурою (00.1) не відбувалося. Вплив парціального тиску азоту в робочій суміші на утворення диборидів CrB_2 , TaB_2 досліджено в роботах [138, 139], в яких показано, що утворюються багатофазні плівки MeB_2 і BN . В результаті відбувається зниження твердості і модуля пружності нанокомпозитних плівок в порівнянні з текстурованими плівками MeB_2 . Порівняльний аналіз плівок, що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) з аморфними плівками, показав, що стовпчасті наноструктурні плівки мають значення твердості і модуля пружності в $1,5 \div 2$ рази вище, ніж плівки, що не мають такої орієнтації.

У ряді робіт був проведений порівняльний аналіз, який показав, що для плівок TiV_2 [17], що мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1), значення твердості мали величину $\sim 33 \div 36$ ГПа при модулі пружності $330 \div 365$ ГПа проти $20,1$ ГПа і 126 ГПа, відповідно, для плівок в аморфному стані. Інші автори [140] для квазібінарної системи $Ti-W-V$ довели, що найбільші значення твердості і модуля пружності показали плівки, які мають стовбчасту структуру і текстуру (00.1) $37,9$ ГПа і 317 ГПа проти $27,3$ ГПа і 291 ГПа, для

наноструктурних нетекстурованих плівок. В продовження роботи [141] автори провели порівняльний аналіз структурних даних з результатами дослідження твердості і модуля пружності отриманих плівок методом наноіндентування. Вони показали, що при підвищенні ступеня структурного упорядкування покриття, яке спостерігається в інтервалі температур конденсації ($300 \div 700$ °C) відбувається безперервне зростання твердості і модуля пружності від $H = 28,6$ ГПа і $E = 290$ ГПа при $T_s = 300$ °C до $H = 34,6$ ГПа і $E = 323$ ГПа при $T_s = 700$ °C. До 300 °C плівки перебували в кластерному стані, при цьому значення їх твердості і модуля пружності знаходилися в межах $H = 13 \div 19$ ГПа і $E = 160 \div 200$ ГПа, що вказувало на залежність їх характеристик від розмірного фактора.

Аналогічні результати спостерігалися також для диборида хрому. В роботі [130] сильнотекстуровані плівки у напрямку $\langle 00.1 \rangle$ мали нанотвердість в межах $42 \div 49$ ГПа, проти 33 ГПа [138] і $27 \div 28$ ГПа [133] зі слабо вираженою аксіальною текстурою, при якій вісь «С» збігається з напрямком зростання покриттів. Отримані результати перевершують також в $1,5 \div 2,0$ рази значення твердості (21 ГПа [136]) в порівнянні з масивним станом. Подібні результати отримані нами для плівок диборидів танталу і гафнію: плівки зі стовбчастою структурою і текстурою (00.1) мали твердість ~ 44 ГПа [142], проти 28 ГПа [136] в масивному стані.

Також в роботах [142, 143] показано, що має місце явно виражена залежність механічних властивостей покриттів диборидів гафнію і танталу від їх структурного стану і складу (рис. 3.1).

3.1.2 Вплив структури на фізико-механічні характеристики плівок диборидів танталу

Рентгеноструктурні дослідження фазового складу плівок диборида танталу (рис. 3.2) показали, що в залежності від умов отримання формувалися плівки різного структурного стану від аморфноподібного до нанокристалічного текстурованого. Аналогічні результати були отримані для плівок диборидів гафнію [144]. При заземленій підкладці і при подачі на неї потенціалу зміщення

(-50 В) і температурі підкладки 500°C формувалися текстуровані плівки з переважним зростанням нормаллю до площини (00.1), близькі за складом до стехіометричній фазі TaB_2 (структурний тип - AlB_2 , просторова група симетрії $-\text{R}\bar{6}/\text{mmm}$) (рис. 3.2 а, б).

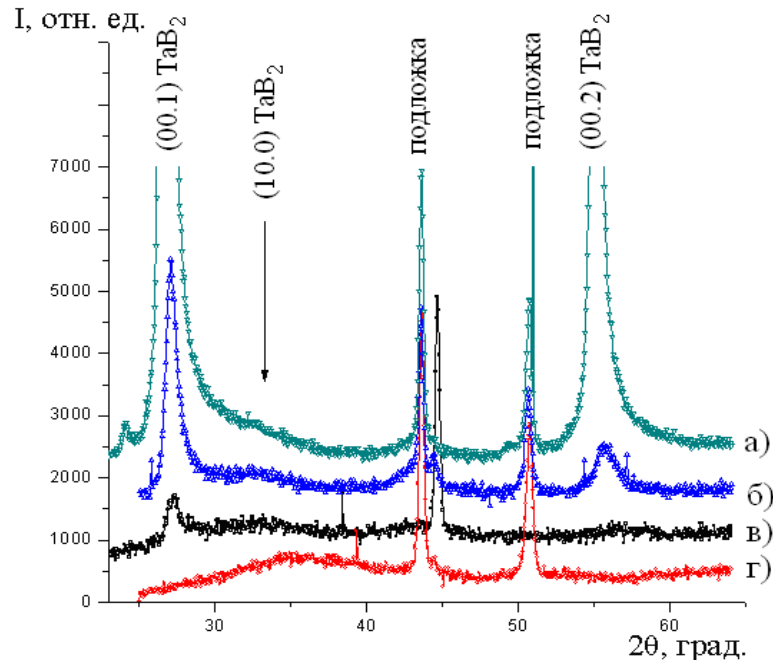


Рисунок 3.2 – Дифрактограми плівок диборида танталу: а) сильнотекстурована нанокристалічна; б) слаботекстурована нанокристалічна; в) аморфно-кристалічна; г) аморфноподібна

Параметри решітки істотно відрізнялися від табличних значень ($a = 0,30981$ нм, $c = 0,32266$ нм), параметр a змінювався в межах $0,3157$ - $0,34$ нм, параметр c – $0,3271$ - $0,3333$ нм. Розмір нанокристалітів змінювався в межах від 24 до 42 нм. Зі збільшенням їх значень росла досконалість текстури формувалися покриттів. Подача на підкладку негативного потенціалу зміщення (-25 В) без підігріву підкладки привела до істотної зміни структури і складу одержуваних покриттів. Формувалася аморфноподібна фаза TaB_2 (рис. 3.2 г), з розміром кристалітів $0,9$ нм.

Підігрів підкладки до 300°C при подачі негативного потенціалу зміщення призводить до формування аморфно-кристалічної плівки (рис. 3.2 в) з розмірами нанокристалітів приблизно рівним 5 нм (за формулою Шеррера) і $6,7$ нм (методом апроксимації). При заземленому підкладкотримачі і

температурі підкладки 500°C відбувається подальше зростання текстури площиною (00.1) і процесів кристалізації плівки, що призводило до збільшення розміру кристаліта до 24 нм (за формулою Шеррера) і до 15,5 нм (методом апроксимації), що підтверджує достовірність отриманих результатів. Подача потенціалу зміщення (-50 В) при температурі підкладки 500°C призводить до подальшої кристалізації плівки і формування нанокристалічної текстурованої плівки площиною (00.1) з розмірами кристалітів $30 \div 40$ нм.

Дослідження фізико-механічних властивостей показало істотну відмінність характеристик плівок, що мають різну структуру (рис. 3.3).

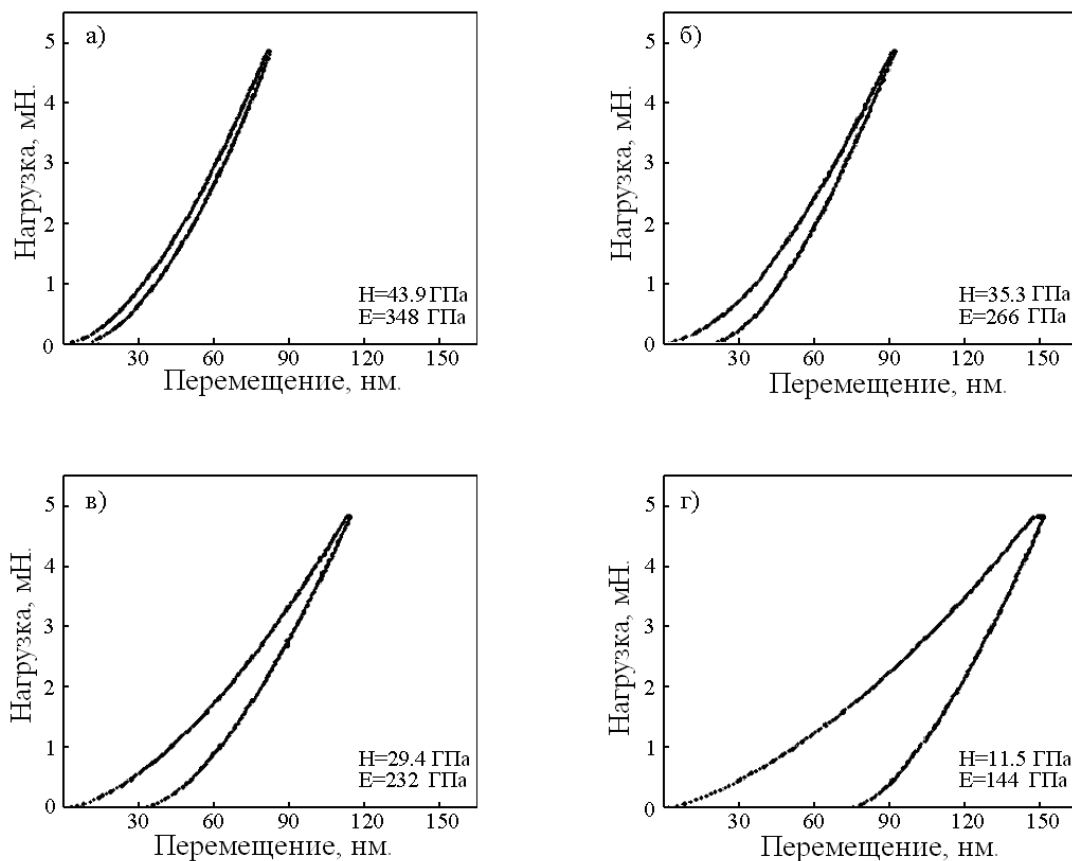


Рисунок 3.3 – Діаграми впровадження індентора Берковича плівок диборида танталу, мають різну структуру: а) наноструктурна сильнотекстурована; б) наноструктурна слаботекстурована, в) аморфно-кристалічна, г) аморфноподібна

У табл. 3.1 наведені результати досліджень складу, субструктури і фізико-механічних характеристик диборида танталу. Порівнюючи відповідні значення нанотвердості і модуля пружності покриттів різної структури – від

аморфноподібної до нанокристалічної з текстурою зростання площиною [00.1], можна стверджувати, що структурний стан є визначальним при формуванні їх фізико-механічних властивостей. Аналогічну залежність ми раніше спостерігали для плівок диборидів гафнію [15].

Таблиця 3.1 – Склад, субструктура та фізико-механічні характеристики плівок диборида тантала

Товщина плівки, нм	Зсув, В	Температура підкладки, °С	Склад за ВІМС	Розмір нано-кристалітів, нм		Е, ГПа	Н, ГПа	Н/Е
				метод Шеррера	метод аппроксимациі			
Підкладка						209 ± 13	5,3 ± 0,5	0,025
Масивний стан						262	25 ± 0,42	0,095
1150 ± 150	- 50	500	2,2-2,6	42	38	348 ± 33	43,9 ± 5,7	0,13
1000 ± 150	0	500	1,96	24	15,5	266 ± 15	35,3 ± 2,2	0,13
1000 ± 100	- 25	300	1,8	5-10	6,7	232 ± 21	29,4 ± 3,2	0,1
900 + 150	- 25	100	1,4-1,6	1	0,9	144 ± 13	11,5 ± 1,7	0,08

Аморфноподібні покриття за своїми фізико-механічними характеристиками істотно відрізнялися від плівок в нанокристалічному стані.

Твердість покриттів 11,5 ГПа (при зміщенні -25 В) виявилася значно нижче її значення для масивного стану диборида танталу стехіометричного складу (25 ГПа [19]), при цьому модуль пружності плівок також виявився нижче – 144 ГПа і 262 ГПа відповідно. Відношення атомної концентрації В/Та при дослідженні методом ВІМС для аморфноподібних плівок становило 1,4 ÷ 1,6, при цьому відбувається зниження твердості і модуля пружності.

Значення відношення величин твердості до модуля пружності, що характеризує індекс пластичності, тобто здатність матеріалу до зміни розмірів і форми в процесі деформації для покритті, отриманих при різних умовах напилення, змінювалися від 0,13 для текстурованих плівок, до 0,08 для аморфно-кристалічних.

Підігрів підкладки до температури 300 °С призводить до процесу кристалізації синтезованих плівок і формування аморфно-кристалічних плівок з розмірами кристалітів близько 5-10 нм, що призводить до різкого зростання твердості до 29.4 ГПа і модуля пружності до 232 ГПа. При заземленому підкладкотримачі і температурі підкладки 500°С (рис. 10 б) відбувається подальший процес кристалізації, що приводить до зростання кристалітів з розміром від 15 до 24 нм і формування текстури зростання з площиною (00.1). При цьому, ставлення атомної концентрації В/Та за методом ВІМС становила 1,96, що в межах похибки відповідало стехіометричної фази ТаВ₂. Збільшення значення потенціалу зміщення на підкладці супроводжувалося підвищенням ступеня текстурування покриттів і збільшенням розмірів нанокристалітів. Отримані текстуровані покриття зі стовбчастою структурою демонстрували підвищення значень нанотвердості і модуля пружності відповідно від 35 ГПа і 266 ГПа (заземлена підкладка) до 44 ГПа і 348 ГПа (потенціал зсуву – 50 В). Вимірювання відносин атомних концентрацій В/Та для сильнотекстурованих плівок показує, що відносна концентрація по бору вище на 10 ÷ 30% в порівнянні зі значенням для вихідного порошку мішені, що відповідає відношенню В/Та ≈ 2,2 ÷ 2,6, про що раніше повідомлялося для плівок диборида гафнію [15], і яке корелювало зі значенням для плівок ТіВ_{2,4} (48,5 ГПа) [4]. Нанотвердість плівок також була визначена за методом Олівера і Фарра. Також автори [20] відзначають аномально високе значення величини пружного відновлення (82%), що корелює з результатами для плівок ТаВ₂ (88%) [12] і НfВ₂ (87%) [14, 15].

Порівняльний аналіз фізико-механічних характеристик нанокристалічних, аморфно-кристалічних і аморфноподібних плівок диборидів перехідних металів показав, що нанокристалічні плівки за своїми характеристиками перевершують

аморфно-кристалічні і аморфні. Причому, «надстехіометричні» покриття за своїми показниками перевершують стехіометричні, що дає можливість судити про визначальну роль ковалентного зв'язку В-В при їх синтезі.

Сильнотекстуровані плівки диборидів перехідних металів, що отримані при потенціалі зміщення -50 В (ПС) або $+50$ В (ВЧ) і температурі підкладки $500-550^{\circ}\text{C}$ [11] мали найбільш високі значення нанотвердості: $H_v = 44$ ГПа (CrB_2), 44 ГПа (HfB_2), $8,5$ ГПа (TiB_2), 44 ГПа (TaB_2). Дослідження складу показали збільшення концентрації по бору для TiB_2 [130–132], TaB_2 і HfB_2 в межах $\text{B}/\text{Me} = 2.2-2.6$, що, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури плівок (утворенням додаткового зв'язку В-В (і/або В-Ме)) диборидів перехідних металів [143], що приводить до збільшення нанотвердості в порівнянні зі стехіометричними плівками відповідно: $H_v = 33$ ГПа (CrB_2), 36 ГПа (HfB_2), 37 ГПа (TiB_2) і 35 ГПа (TaB_2).

3.1.3 Ефект надтвердості плівок диборидів перехідних металів

У роботах проф. Мітгерера і Майхофера [20] запропонована модель (рис. 3.4), згідно з якою надстехіометричні плівки мають колонки шириною ~ 20 нм, які складені з менших стехіометричних підколон TiB_2 із середнім діаметром ~ 5 нм, розділених тонкою В-фазою, товщиною 1-2 моношари, чим автори і пояснювали підвищену твердість.

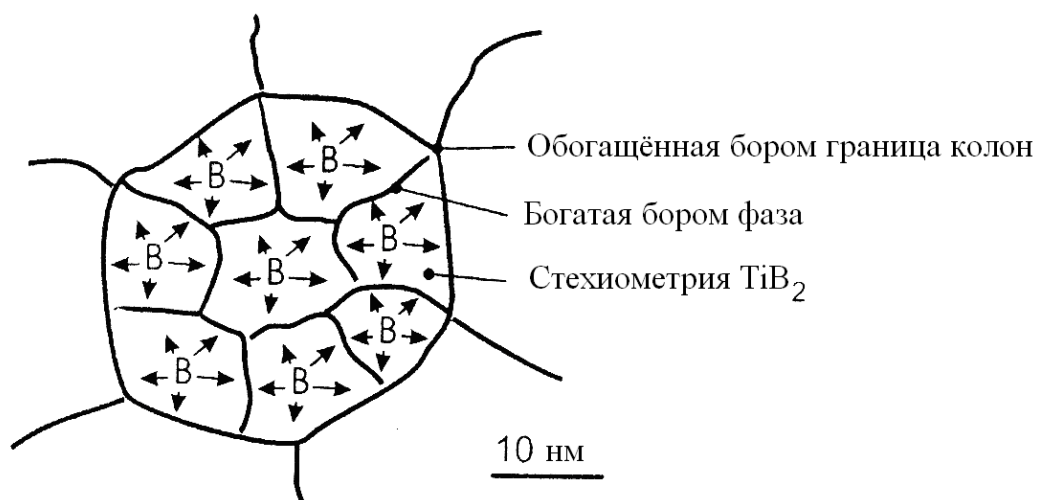


Рисунок 3.4 – Схематичне зображення текстури зростання (00.1) з шириною колони 20 нм, і формування В-В-зв'язків з орієнтацією $\langle 00.1 \rangle$ [20]

Склад «надстехіометричних» плівок диборида титану $TiB_{2,4}$ був визначений за довжиною хвилі дисперсійним електронним дослідним аналізатором (EPMA).

Таким чином, таке завищення відносної концентрації по бору суперечить діаграмі фазового рівноваги і, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури диборидів перехідних металів.

Питання формування «надстехіометрії» по бору, на наш погляд, залишається відкритим, так як при розпилюванні стехіометричної мішені TiB_2 не зрозуміло, звідки може взятися надлишок по бору, якщо утворюються стехіометричні субзерна TiB_2 за схемою рис. 3.4.

Як відомо, методи дослідження складу (EPMA, ВІМС, ЕОС) засновані на різних фізичних процесах, при цьому всі вони є непрямими, тобто залежними від електронної структури і енергії зв'язку [18]. При дослідженні складу надтвердих плівок диборидів танталу (43.9 ГПа) і гафнію (44 ГПа) відмічено посилення вторинної іонної емісії (ВІЕ) по бору на $\sim 20\%$ в порівнянні з еталонним зразком (мішенню). При цьому ВІЕ Ta^+ і Hf^+ були практично такі ж як і з мішеней TaB_2 і HfB_2 , що в результаті призводило до того, що в надтвердих плівках співвідношення V/Me було більше 2, що суперечило діаграмі фазового рівноваги.

Отримані результати можна також якісно пояснити в рамках обмінних теорій ВІЕ, використовуючи одну з моделей ВІЕ, що показують, що збільшення ступеня іонізації V^+ можна пояснити посиленням «ковалентного зв'язку» В-В.

Склад тонких плівок найбільш доцільно досліджувати комплексом методів, що включає ВІМС, що дозволяє отримати нову важливу інформацію про склад і властивості плівкових наноструктур.

Тому, для підтвердження отриманих результатів визначення елементного складу плівок диборидів перехідних металів був використаний метод оже-електронної спектроскопії. Як еталон використаний монокристал HfB_2 .

Фрагменти диференціальних оже-електронних спектрів, що зареєстровані після іонного травлення стехіометричного монокристала HfB_2 і на надтвердої

плівці HfV_x (44 ГПа) на сталі наведені на рис. 3.5. Результати кількісної обробки цих спектрів наведені в табл. 3.2.

Для нанокристалічної тонкої плівки Hf-V дослідженої методом ЕОС відношення оже-електронних спектрів з високою роздільною здатністю оже-переходів V_{KLL} до Hf^+_{MNN} становить 2,7, що корелює з результатами, отриманими ВІМС. Ми вважаємо, що при розпилюванні стехіометричної мішені TaV_2 і доданому потенціалі -50 В утворюється нанокристалічна надтверда плівка з колонкової структурою. Для отримання таких плівок потрібна додаткова енергія, яка може бути доставлена на підкладку при підвищеній температурі (близько 500°C) або при підвищеній енергії падаючих частинок на ростову поверхню (-50 В на підкладці).

Наші вимірювання відносного змісту елементів V/Hf і V/Ta виконані методами оже-спектроскопії та мас-спектрометрії показали надмірний вміст бору в порівнянні зі стехіометричним для зразків з колонкової (стовбчастою) структурою. Такий результат можна пояснити, вважаючи, що в проміжках між стехіометричними колонами, що володіють надтвердістю, розташовуються фази боридів з ковалентними зв'язками B-V . Тобто, надвисока міцність боридних сполук HfB_2 і TaB_2 в умовах формування плівок з підвищеною енергією падаючих частинок може бути пов'язана зі зміною енергії зв'язку B-V .

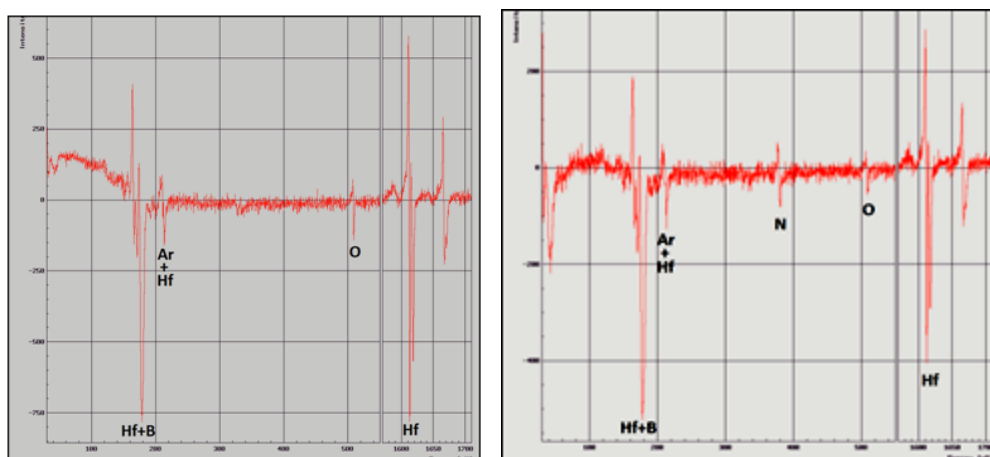


Рисунок 3.5 – Фрагменти диференціальних оже-електронних спектрів з високою роздільною здатністю, що містять групи оже-піків V і Hf , зареєстровані після іонного травлення на стехіометричному монокристалі HfB_2 (а); для HfV_x надтвердого покриття на сталі, колір «металік» (б) [14]

Таблиця 3.2 – Результати визначення складу монокристала HfB_2 і тонкої нанокристалічною плівки HfB_x методом оже-електронної спектроскопії.

Зразок	Концентрація, ат.%					Відношення В/Hf за ЕОС
	В	С	N	О	Hf	
Монокристал HfB_2	66,7	-	-	-	33,3	2,0
Нанокристалічна плівка Hf-B на сталій підкладці	70,8	-	2.2	0.9	26,1	2,7

Механізм утворення зв'язку за типом AlB_2 полягає в наступному. Атоми компонента В, які мають s^2p^1 -конфігурацію, в збудженому стані утворюють три гібридних sp^2 -орбіталі, що розташовані під кутом 120° одна до іншої. Перекриття таких орбіталей призводить до появи зв'язків В-В σ -типу і утворення плоских гексагональних сіток. Ці сітки чергуються з щільноупакованими моношарами металу (Hf, Ta).

Розподіл електронів в атомі бору $1s^22s^22p^1$ (рис. 3.6 а) вказує на наявність єдиного неспареного $2p$ електрона на зовнішній орбіті, що володіє трьома p^3 -функціями, придатними для зв'язку, що обумовлює здатність атомів бору до міцного ковалентного зв'язку, як у власних кристалах, так і при з'єднанні його з перехідними тугоплавкими металами, і виражається в утворенні в решітці боридів характерних ланцюжків і сіток з атомів бору, що з'єднані один з одним міцними ковалентними зв'язками [22].

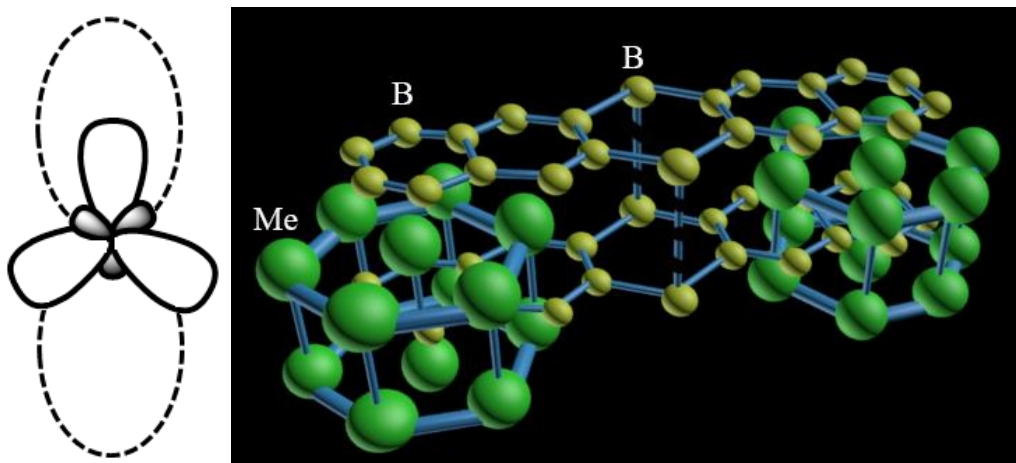


Рисунок 3.6 – Утворення трьох гібридних хмар sp^2 і вакантної p_z орбіталі атома бору (а), схема хімічних зв'язків стехіометричних плівок диборидів перехідних металів і утворення зв'язків В-В (б)

При утворенні борида танталу або гафнію атом бору, який має в ізольованому стані конфігурацію валентних електронів s^2p -, по-перше, прагне утворити більш стійку конфігурацію sp^2 внаслідок одноелектроного $s \rightarrow p$ переходу, що в підсумку призводить до формування стехіометричних плівок диборидів перехідних металів.

Ми припускаємо, що підвищення енергії падаючих на поверхню іонів (гафній, бор) сприяє переходу їх в збуджений стан Hf^* ($6s^{14}f^{14}5d^3$) і B^* ($2s^12p^2$). Валентні електрони атома гафнію в збудженому стані ($6s^{15}d^3$) можуть перейти на $2p_z$ -оболонку атома бору відповідно до класичної теорії валентності Григоровича-Більця [23], утворюючи сильний ковалентний зв'язок між металом і бором з переважним напрямком росту кристалу по осі z , і формуванню ковалентного зв'язку В-В по межах субзерен.

Таким чином, «ефект надстехіометрії» пов'язаний з утворенням додаткового зв'язку В-В, що утворюється в міжзереному просторі, що приводить до виникнення надтвердих покриттів.

Твердість аморфноподібних покриттів (11,5 ГПа) виявилася значно нижче її значення для масивного стану дибориду танталу стехіометричного складу (25 ГПа) [19]. Модуль пружності плівок також виявився нижче – 144 ГПа і 262 ГПа відповідно. Відношення атомної концентрації В/Та при дослідженні методом ВІМС для аморфноподібних плівок склало $1,4 \div 1,6$, що можна пояснити великою кількістю обірваних та ще несформованих хімічних зв'язків, характерних для аморфноподібного стану.

3.1.4 Структура та фізико-механічні властивості диборидів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2

Плівкові покриття диборидів перехідних металів (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , HfB_2 , та ін.) в даний час активно досліджуються завдяки їх високим фізико-механічними характеристиками. З'єднання даного класу мають високі температури плавлення, тому їх синтез в плівковому стані проводиться методами магнетронного розпилення (високочастотне та при постійному струмі). При цьому, особливості синтезу плівкових матеріалів нітридів, карбідів

і боридів перехідних металів проявляють залежність формування структури і відповідно властивостей від енергії падаючих іонів і температури підкладки, що призводять до формування плівкових конденсатів в різних структурних станах - аморфному, кластерному або нанокристалічному [22].

У даному підрозділі для осадження тонких плівок диборидів перехідних металів (Ti, Hf, Cr, Ta) застосовували ВЧ-магнетронне розпилення мішеней в атмосфері аргону. Метод ВЧ-магнетронного розпилення дозволив в широких межах варіювати склад, структуру та фізико- механічні властивості отриманих тонких плівок.

Як показано в роботах [22-25] найбільш характерною морфологічною особливістю формування структури плівок диборидів перехідних металів синтезованих PVD-методами є стовпчаста структура з текстурою зростання в площині (00.1). На рисунку 3.7 представлені дифрактограми плівок диборидів танталу і гафнію з текстурою зростання (00.1) Співвідношення інтенсивності дифрактометричних піків вказує на те, що плівки мають різний ступінь текстурованості. Найбільш сильно текстура виражена для плівок на рисунку 3.7а). Оптимальними, як показали результати попередніх досліджень [26], при магнетронному розпиленні (ПС і ВЧ) є енергетичні умови, при потенціалі зміщення (-50 В) для ПС та (± 50 В) для ВЧ, і температурі підкладки $\sim 550^\circ\text{C}$. Плівки диборидів гафнію і танталу отримані при подачі на тримач підкладки позитивного потенціалу зміщення і температурі підкладки $\sim 500^\circ\text{C}$.

Порівняльний аналіз дослідження складу і фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів, що володіють стовбчатою структурою і текстурою зростання в площині [00.1] наведено в таблиці 3.3, де чітко простежується взаємозв'язок між фізико-механічними властивостями і складом формованих плівок.

Сильнотекстуровані плівки диборидів перехідних металів, отримані при потенціалі зміщення -50 В (ПС) або +50 В (ВЧ) і температурі підкладки 500-550 $^\circ\text{C}$ володіють найбільш високими значеннями нанотвердості: Н = 44 ГПа (CrB₂), 44 ГПа (HfB₂), 48,5 ГПа (TiB₂), 44 ГПа (TaB₂).

Таблиця 3.3 - Структура, склад, субструктурні, фізико-механічні характеристики стехіометричних плівок диборидів перехідних металів

№	Мішень	Параметри кристалічної решітки, нм				Склад В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нанотвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
		a_0	a	c_0	c				
1.	TiB ₂	-	-	-	-	2,0	20	36	365
2.	HfB ₂	0,314	0,316	0,347	0,346	2,0	15-20	36	340
3.	CrB ₂	0,297	0,297	0,307	0,306	2,0	20-40	33	276
4.	TaB ₂	0,3098	0,3093	0,3226	0,322	1,96	17-19	35	266

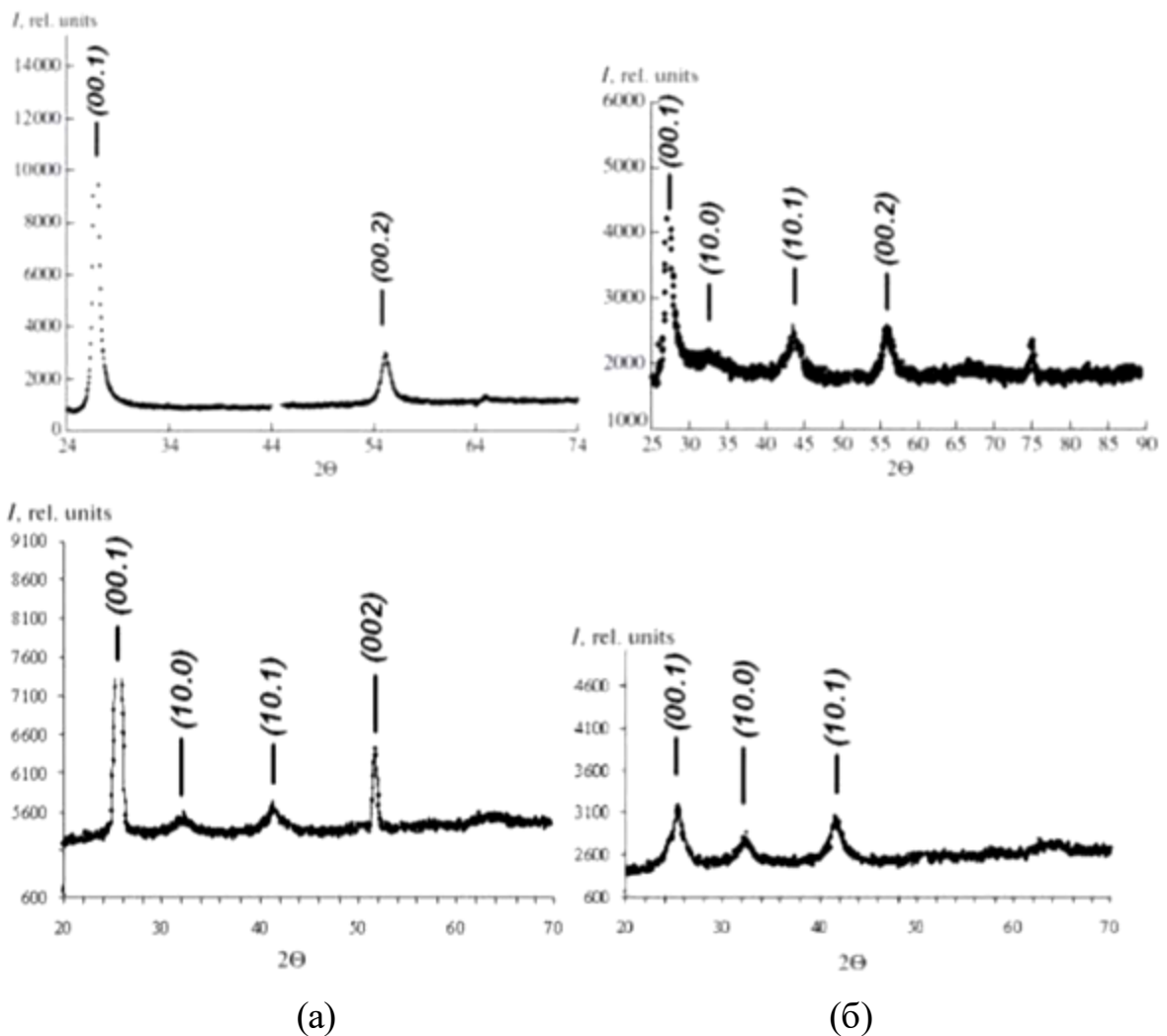


Рисунок 3.7 - Дифрактограми плівок диборидів танталу (а) та гафнію (б) з текстурою росту (00.1)

При цьому дослідження складу показало збільшення концентрації бору для TiB_2 , TaB_2 та HfB_2 в межах $B/Me = 2,2 \div 2,6$. Це пов'язано з особливостями електронної структури плівок перехідних металів [26-27], що призводить до збільшення нанотвердості в порівнянні зі стехіометричними плівками (табл. 3.3, рис. 3.7б), відповідно: $H = 33$ ГПа (CrB_2), 36 ГПа (HfB_2), 37 ГПа (TiB_2), 35 ГПа (TaB_2).

Подача від'ємного потенціалу зміщення -25 В при температурі підкладки ~ 300 °С призводить до формування аморфно-кристалічних плівок диборидів танталу і гафнію (Рис. 3.8).

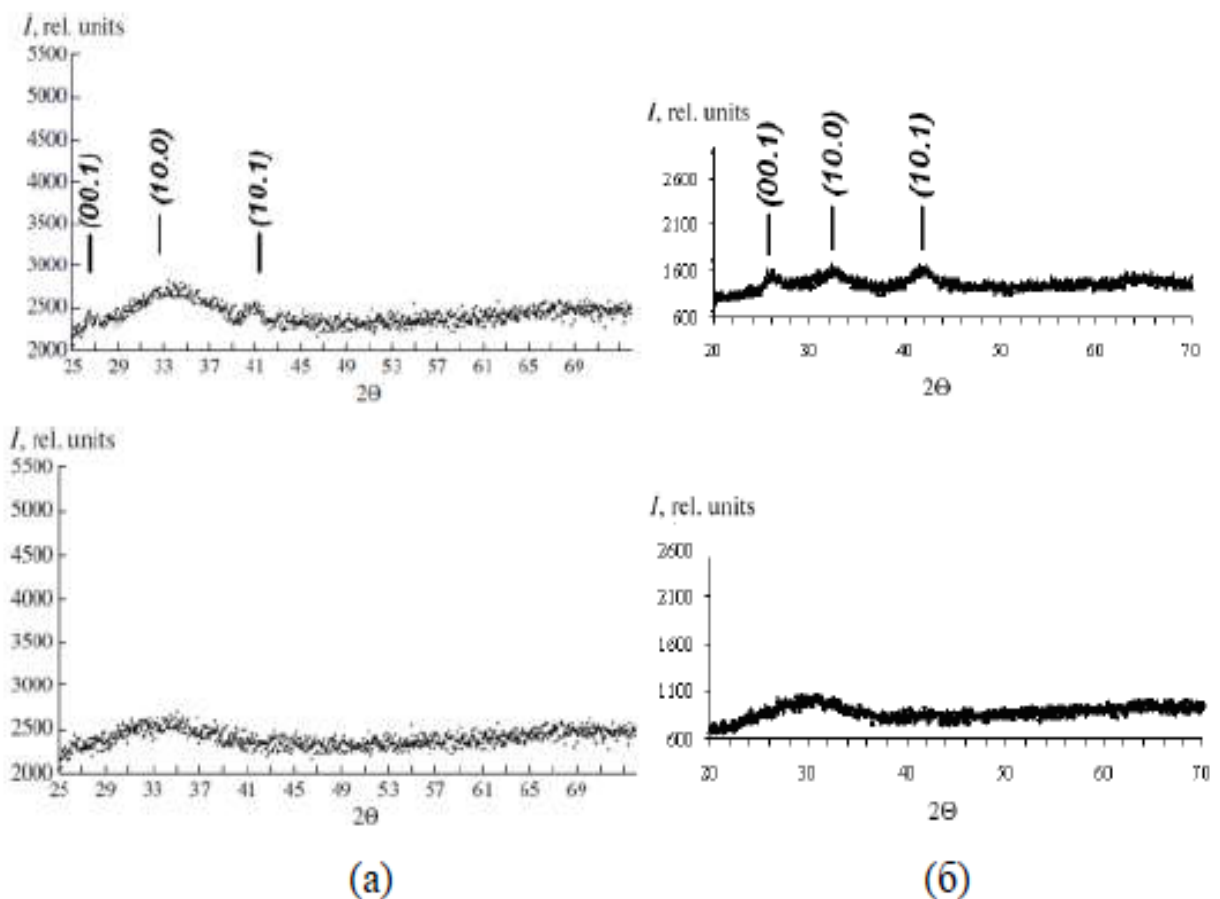


Рисунок 3.8 - Дифрактограми аморфно-кристалічних та аморфних плівок диборидів танталу (а) і гафнію (б)

При формуванні плівок спостерігається істотне розширення дифракційних піків з одночасним зниженням їх інтенсивності, при цьому відбувається збільшення параметра a і зменшення параметра c . Розмір зерен при цьому становить $\sim 5-10$ нм. Для аморфно-кристалічних плівок має місце

утворення плівок диборидів перехідних металів "достехіометричного" складу. Це призводить до подальшого зниження твердості і модуля пружності для HfB_2 : 26 ГПа і 254 ГПа, і для TaB_2 : 29,4 ГПа і 232 ГПа, відповідно.

На рисунку 3.8 чітко простежується формування галоподібних кривих, які відповідають дифракційним пікам (00.1) і (10.0) аморфно-кристалічного стану, що зливаються в одну систему. Це призводить до формування аморфноподібних плівок, з розміром нанокристалітів менше 1 нм.

Для аморфних плівок відбувається подальше зменшення атомної концентрацій бору В/Ме. Це можна пояснити великою кількістю обірваних і несформованих хімічних зв'язків, що в підсумку призводить до значного зниження твердості - до 13 ГПа (HfB_2) і 11,5 ГПа (TaB_2), і відповідно модуля пружності - до 187 ГПа (HfB_2) і 144 ГПа (TaB_2).

3.2 Вплив високотемпературного відпалу на фізико-механічні властивості Nb-Si-N

З метою дослідження можливостей покращення функціональних властивостей покриттів на базі MeN були досліджені нанокристалічні та аморфні системи, типу $\text{Me} - \text{Si-N}$. В результаті було помічено, що додавання Si в бінарні з'єднання MeN призводять до суттєвого покращення твердості, термічної стабільності та хімічної інертності покриттів. В результаті утворення тернарної сполуки Nb-Si-N в залежності від співвідношення азоту до ніобію можливе утворення широкого спектру фазових композицій. В роботі проведено дослідження зі зміною від'ємного потенціалу на підкладці від -40 до -70 В та при проведенні високотемпературного відпалу покриттів. В результаті варіації цих параметрів, елементний склад покриття змінюється у бік переважної концентрації азоту (табл. 3.4).

У результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.9) виявлено, що при незначному відхиленні азоту від стехіометричної рівноваги в наноконкомпозиті утворюється структура $\text{nc-}\gamma\text{-NbN/nc-}\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Особливістю даної структури є формування двофазної системи з кристалітами великого розміру ($34 \div 74$ нм) (табл. 3.5).

Таблиця 3.4 - Залежність концентрації елементів покриття Nb-Si-N від напруги підкладки ($k = C(N)/(C(Nb)+C(Si))$, AWV - відпал у повітряному середовищі, VA - відпал у вакуумі)

U _п , В	Відпал	C(Nb), ат.%	C(Si), ат.%	C(N), ат.%	C(O), ат.%	k, в.од.	Метод
-40	-	32,1	15,7	52,2		1,09	EDX
	AWV	7,6	13,4	52,3	26,6	2,49	EDX
-70	-	27,4	11,9	55,7	5,0	1,42	WDS
	VA	29,6	10,2	55,2	5,0	1,39	WDS

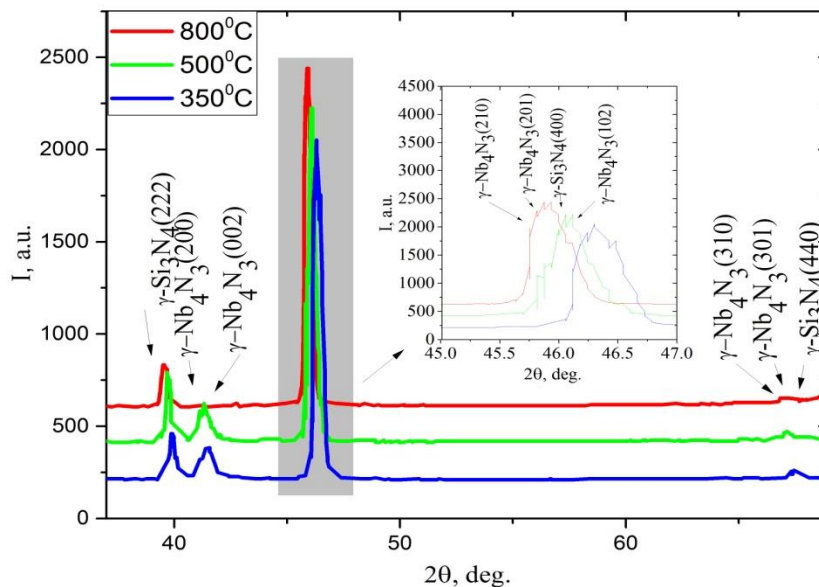


Рисунок 3.9 - Спектри рентгенівського розсіювання для покриттів Nb-Si-N отриманих при $U_{п} = -40$ В в залежності від температури відпалу.

Недоліком відсутності аморфної фази є вразливість до окислення по всій глибині та відшаровування від підкладки під дією високих температур у повітряному середовищі (рис. 3.10), що негативно позначається на фізико-механічних властивостях покриття.

При цьому, на відміну від першого випадку, структура змінюється до вигляду $\text{nc-}\gamma\text{-NbN/a-}\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$. У даному випадку за рахунок аморфної фази $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$, що розміщується навколо кристалітів $\gamma\text{-NbN}$ відбувається захист покриття від окислення по всій глибині зразків.

Таблиця 3.5 - Структурні та субструктурні характеристики Nb-Si-N отриманих при $U_n = -40$ В в залежності від температури відпалу

U_n , В	T_n , С	Фаза	a_0 , А	L, нм	ϵ , %	c_0 , А
40		γ -NbN	4,386	34,4	0,09	4,360
		γ -Si ₃ N ₄	7,820	73,7	0,04	-
	500	γ -NbN	4,408	50,2	0,06	4,380
		γ -Si ₃ N ₄	7,850	74,0	0,04	-
	800	γ -NbN	4,423	56,8	0,05	4,379
		γ -Si ₃ N ₄	7,881	30,0	0,10	-

Збільшення співвідношення концентрації азоту до ніобію в покритті при підвищенні потенціалу на підкладці призводить до формування фази δ -NbN_x замість γ -NbN_x, що співпадає з поведінкою фазової діаграми для нітриду ніобію [145].

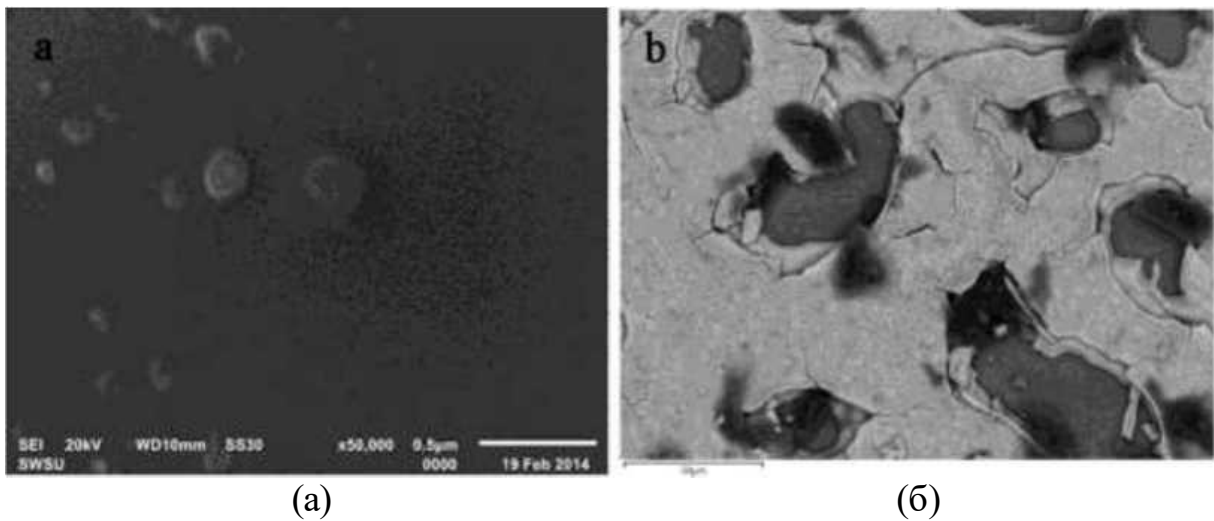


Рисунок 3.10 - Морфологія поперечного перетину покриття, отриманого при потенціалі на підкладці -40 В до (а) та після безвакуумного відпалу (б)

В результаті утворення нанокompозитної структури, покриття Nb-Si-N демонструють високу термічну стабільність при відпалі до 1000 °С у вакуумному середовищі (рис. 3.11).

Отримані злами зразків після осадження мають дуже щільну мікроструктуру. Зокрема, для Nb-Si-N покриттів (рис. 3.12 а) при більшому збільшенні помітна дрібнозерниста кульова морфологія. Після вакуумного відпалу (рис. 3.12 б),

можна помітити, що зберігається цілісність плівки, хоча розшарування на кордоні розділу покриття/підкладка може відбуватися на місцевому рівні. Деякі стовпці видно на верхній частині відпаленого покриття Nb-Si-N (рис. 3.12 б), що може бути приписане до зростання зерен або рекристалізації, що підтверджується РФА. Можна спостерігати відсутність оксидного шару в відпалених покриттях, що вказує на їх високу термічну стабільність, що співпадає з WDS аналізом відпалених плівок.

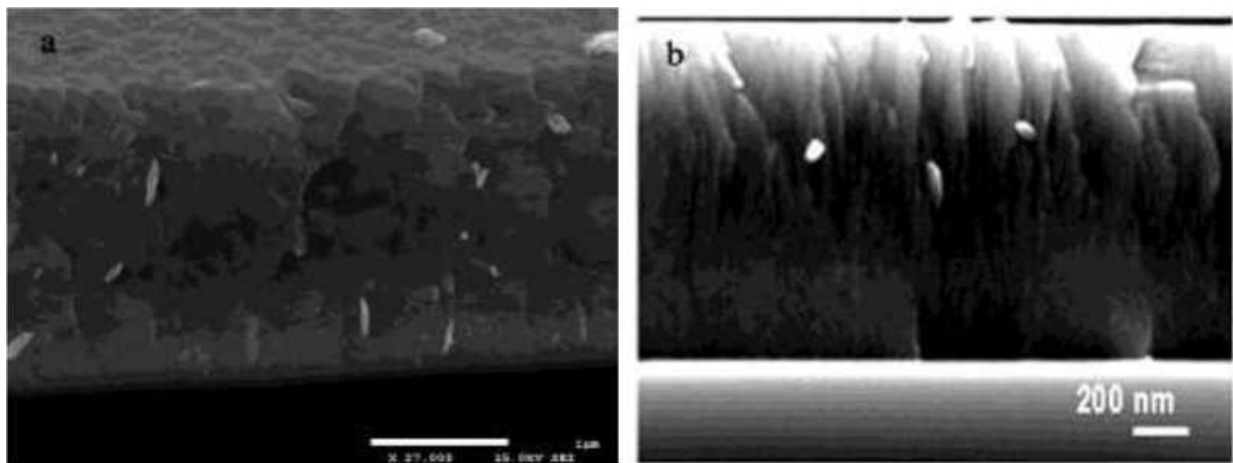


Рисунок 3.12 - Морфологія поперечного перетину покриття, отриманого при потенціалі на підкладці - 70 В до (а) та після відпалу (б)

У результаті відпалу покриття в вакуумі відбувається зміна механічних властивостей в результаті зміни субструктурних характеристик (рис. 3.13).

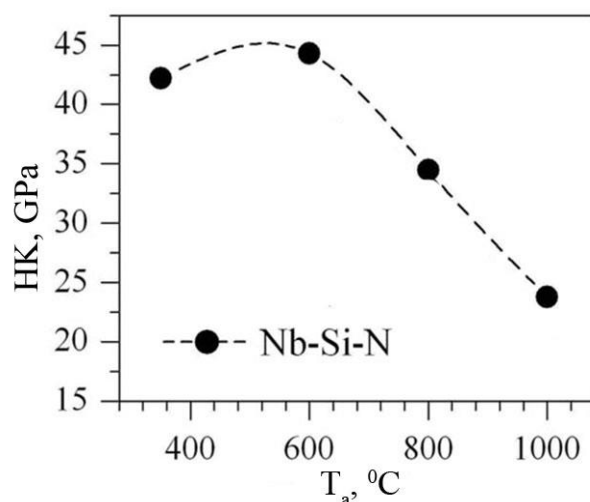


Рисунок 3.13 - Твердість по Кнупу покриттів Nb-Si-N в залежності від температури відпалу, точка 350 °C відповідає умовам осадження покриття

При незначному відпалі до 600 °С твердість по Кнупу підвищується до 45 ГПа за рахунок рекристалізації покриття. Подальше нагрівання зразка призводить до зменшення твердості в результаті релаксації міжфазної структури [146].

3.3 Багатокомпонентні та багат шарові нітридні покриття

3.2.1 Структура та фізико-механічні властивості (ZrTiNb)N, (ZrTiCrNb)N, (ZrTiCrNbSi)N

На рисунку 3.14 показані зображення поверхонь і злам нітридного покриття (Zr-Ti-Nb)N. Вивчення морфології поверхні показує, що осадження покриттів призводить до збільшення шорсткості поверхні (від 0,09 до 0,42 мкм) за рахунок краплинної складової потоку плазми. З зображення поперечного перерізу на рисунку 3.14,б покриття показана стовпчаста структура, що характерна для матеріалів отриманих вакуумно-дуговим осадженням. Слід зазначити наявність дефектів мікропорожнин та тріщин.

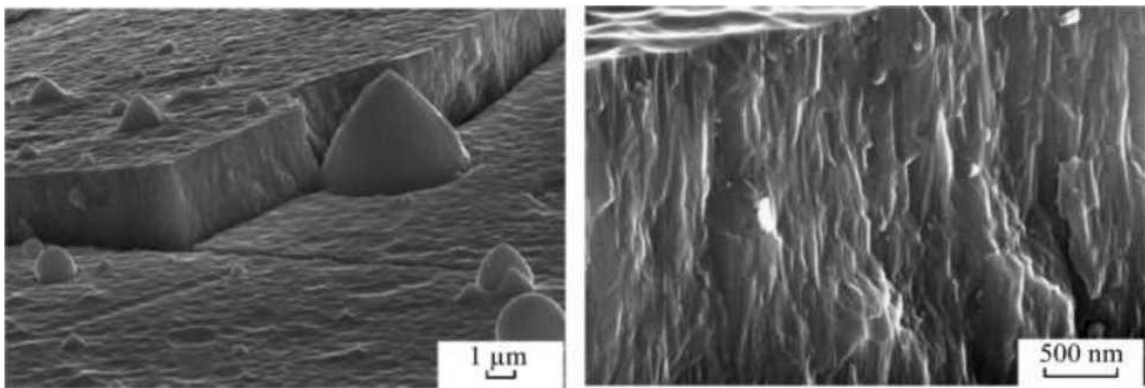


Рисунок 3.14 - Зображення злому покриттів (Ti-Zr-Nb)N отриманих при тиску азоту P_N 0,5Па

Концентрація різних елементів у всіх покриттях був близький до концентрації елементів у мішені розпилення. На рисунку 3.15 показані спектри РФА покриттів (Zr-Ti-Nb-Cr)N та (Zr-Ti-Nb-Cr-Si)N. Аналіз спектру рентгівського дифрактометра показує, що визначальна фазова композиція - це фаза з гранецентрованою кубічною решіткою. З підвищенням тиском реакційного газу (від 0,05 до 0,5 Па) характерним є зміщення піків сімейства

площин $\{111\}$, що визначається збільшенням досконалості переважної орієнтації росту кристалітів з перпендикулярною віссю $[111]$ до площини поверхні. Виявлено, що розмір кристалітів збільшується з 10 нм при найнижчому тиску, до $0,05 \div 63$ нм при максимальному робочому тиску 0,5 Па.

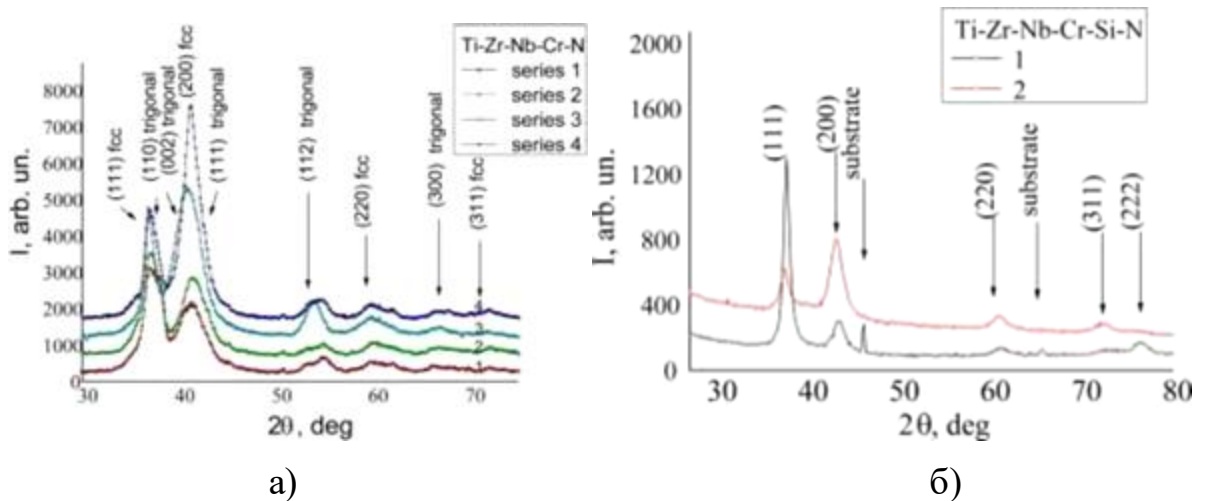


Рисунок 3.15 - Спектри XRD нітридних плівок отримані при різних значеннях P_N та U_H а) $(Zr-Ti-Cr-Nb)N$; б) $(Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N$

Фазовий аналіз покриттів $(Zr-Ti-Cr-Nb)N$ показав наявність фази TiN ГЦК ($a = 0,243$ нм, $a_{tab} = 0,244$ нм) та модифікації Cr_2N (просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,4800$ нм, $c = 0,4472$ нм) (рис. 3.15а). Зі спектрів XRD виявлено, що потенціал зміщення сильно впливає на зміну орієнтації з (111) , до змішаних фаз (111) та (200) , і появи (112) і (300) рефлексів на високих кутах (Cr_2N , тригональна фаза). Розмір зерен покриттів нітриду $(Zr-Ti-Cr-Nb)N$ становить приблизно 5,5 нм при різних значеннях потенціалу зміщення, що означає, що плівки мають дуже тонкі нанокристалічні структури. Це твердження підтверджено результатами електронної мікроскопії та дифракційних досліджень. Як видно з рисунку 3, перехідні метали системи $Zr-Ti-Cr-Nb$ при конденсації утворюють покриття з тонкодисперсною структурою. В електронно-дифракційних моделях спостерігаються кільця фаз ГЦК.

На рисунку 3.15 б показано спектри XRD плівок $(Zr-Ti-Nb-Cr-Si)N$, нанесених при $P_N = 0,3$ Па та $U_H = -100$ В і -200 В. Для даної серії покриттів XRD спектр відповідає пікам (111) , (200) , (220) , (222) та (311) структури ГЦК

фази $V_1(\text{NaCl})$. Добре відомо, що нанокompatитні покриття типу TiSiN характеризуються утворенням аморфних (Si_3N_4)/кристалічних (TiN) композиційних структур. Нітрид Si_3N_4 , має низьку розчинність у структурі ГЦК, і в процесі осадження може відбуватися термодинамічна сегментація. Слід зазначити, що відповідний вміст Si для досягнення шару (Si_3N_4) навколо кожного зерна TiN дорівнює 5-12 ат.%, хоча точна кількість змінюється залежно від середнього розміру зерна [147].

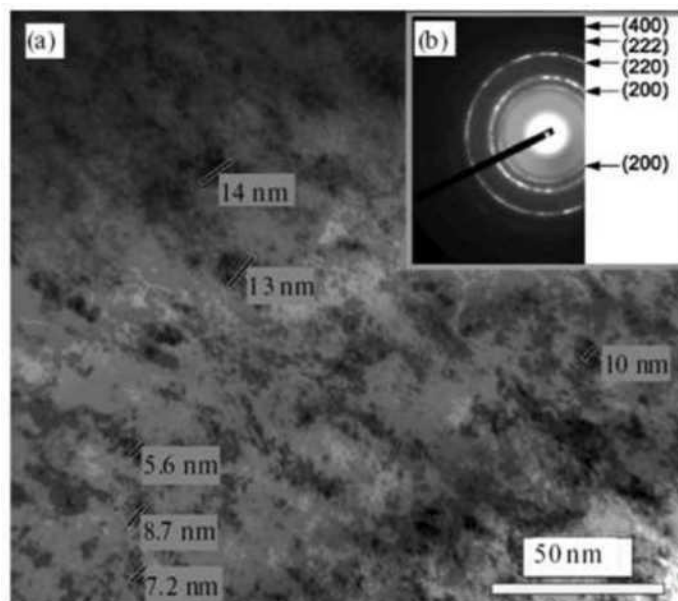


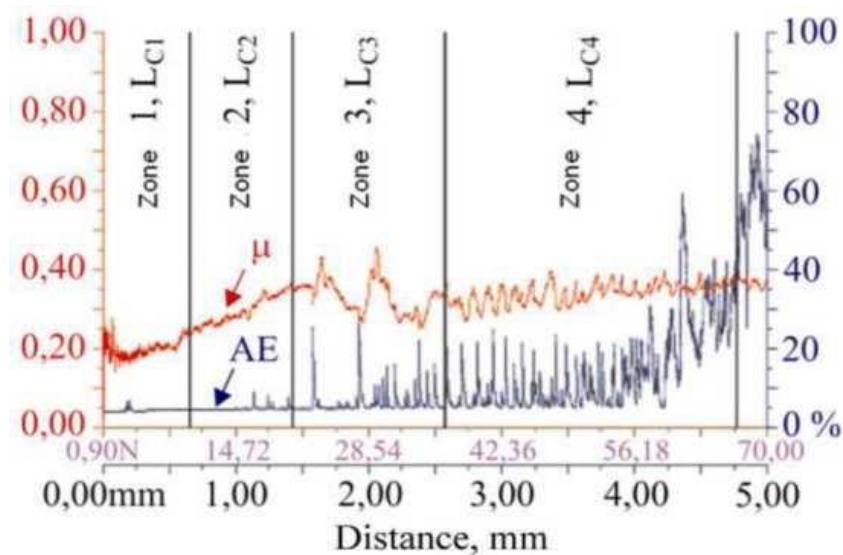
Рисунок 3.16 - Зображення покриття $(\text{Zr-Ti-Cr-Nb})\text{N}$, одержане за допомогою ПЕМ: а) світлопольне зображення; б) мікродифракційна картина

У даному випадку, навіть якщо існуючі системи містять кілька незмішаних нітридів, наприклад, TiN та Si_3N_4 (у малій концентрації), лише чітка ідентифікація однієї ГЦК-фази в плівці (Рис. 3.16). Формування фази нітридів ГЦК пов'язане з високоентропійним ефектом змішування та обмеженою дифузійною кінетикою, в якій атоми не можуть досягти їх стабільної конфігурації [148]. Було виявлено, що зі збільшенням потенціалу зміщення на підкладці позиції піків XRD зміщуються на нижчі кути (рис. 3.15 б). Одним із пояснень цього ефекту є збільшення параметрів решітки $(\text{Zr-Ti-Cr-Nb-Si})\text{N}$ покриттів за рахунок утворення пар Френеля, а саме параметри решітки поступово збільшуються з 0,4332 нм при потенціалі зміщення -100 В до 0,4337 нм при зміщенні -200 В.

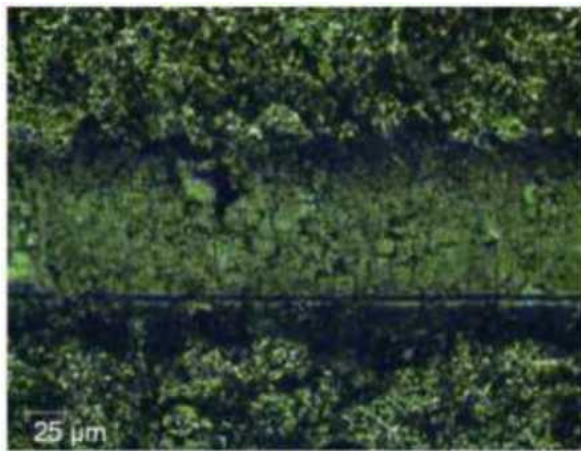
В результаті вимірювання механічних характеристик, зокрема твердості максимальне значення твердості для (Zr-Ti-Nb)N досягає 44,5 ГПа. Твердість для покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb)N, нанесених при $U_{зм} = -100$ В становить 30,9 ГПа і підвищується до 38,8 ГПа, при $U_{зм} = -200$ В. Слід зазначити, що покриття, отримані при меншому вмісті азоту, мають нижчу твердість. Коли P_N збільшено до 0,7 Па, зростання твердості пояснюється утворенням більших об'ємів міцних зв'язків Me/N, присутніх у плівках. Крім того, висока твердість може бути пов'язана з високим вмістом Cr_2N фази. Для покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N, які осаджуються при $P_N = 0,3$ Па та $U_{зм} = -100$ В, твердість становить 29 ГПа, а модуль пружності - 291 ГПа. Зі збільшенням потенціалу зміщення до -200 В, твердість та модуль пружності становлять 24 ГПа та 254 ГПа, відповідно. Одним із пояснень зменшення твердості є надмірне бомбардування іонів, внаслідок чого покриття стають менш текстурованими, зі включенням додаткових фаз.

Результати досліджень адгезійної міцності, стійкості до подряпин (Zr-Ti-Cr-Nb)N покриттів, показано на рисунку 3.17. На рисунку 3.17 а показана крива зміни акустичної емісії (АЕ), спостерігається монотонне проникнення індентора в покриття, поява першої тріщини (навантаження до 15,21 Н); коефіцієнт тертя (μ) збільшується, але сигнал акустичного випромінювання залишається незмінним. При збільшенні навантаження, відбувається поява шевронних та діагональних тріщин, що призводить до збільшення коефіцієнта тертя до значення 0,3. При навантаженні до 14 Н амплітуда сигналу акустичного випромінювання різко зростає, і її значення залишається на тому ж рівні до кінця випробування. Після цього, при збільшенні навантаження до 62 Н, відбувається стирання покриття до матеріалу підкладки. Традиційно процес руйнування покриттів при нанесенні подряпин можна розділити на чотири етапи. При навантаженні діапазоном 0,9-9,89 Н (L_{C1}) відбувається монотонне проникнення індентора в покриття: коефіцієнт тертя дещо збільшує сигнал акустичного випромінювання. Коли навантаження індентора становить 15,81 Н (L_{C2}) останній повністю занурює у покриття (рис. 4б,в), коефіцієнтом тертя дорівнює 0,35. При подальшому збільшенні навантаження (L_{C3})

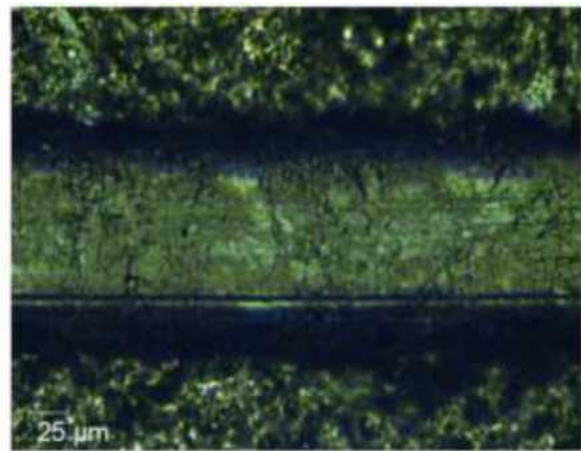
відбувається відшаровування матеріалу. Порівняльний аналіз показав, що покриття (Zr-Ti-Cr-Nb)N стираються, але не відшаровуються під час нанесення подряпин, тобто руйнуються за рахунок зв'язного механізму пластичної деформації та утворення втомних тріщин у матеріалі покриттів.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.17 - Зони контакту алмазного індентора з покриттям (Ti-Zr-Nb)N, отримані при $P_N = 0,5$ Па

Хімічний склад в процесі локального стирання покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N практично не змінюється, але концентрація азоту в серії 2 більш висока, ніж у серії 1, що узгоджується з попередніми результатами EDX. Крім того, концентрація елементів Si та Nb залишається однаковою під час випробування на подряпини для всіх покриттів.

3.2.2 Структура та фізико-механічні властивості покриттів $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ та багат шарових систем $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{TiCrN}$

Для визначення товщини шарів, отриманих при різних періодах осадження, були виготовлені поперечні шліфи, зображення результатів РЕМ представлені на рисунку 3.18. Видно, що при збереженні хорошої планарності для всіх випадків середня товщина шарів при осадженні протягом 10 с (серія 3) становить близько 12 нм (рис. 3.18, а), протягом 20 с (серія 4) - близько 32 нм (рис. 3.18, б), а протягом 40 с (серія 5) - близько 70 нм (рис. 3.18, в).

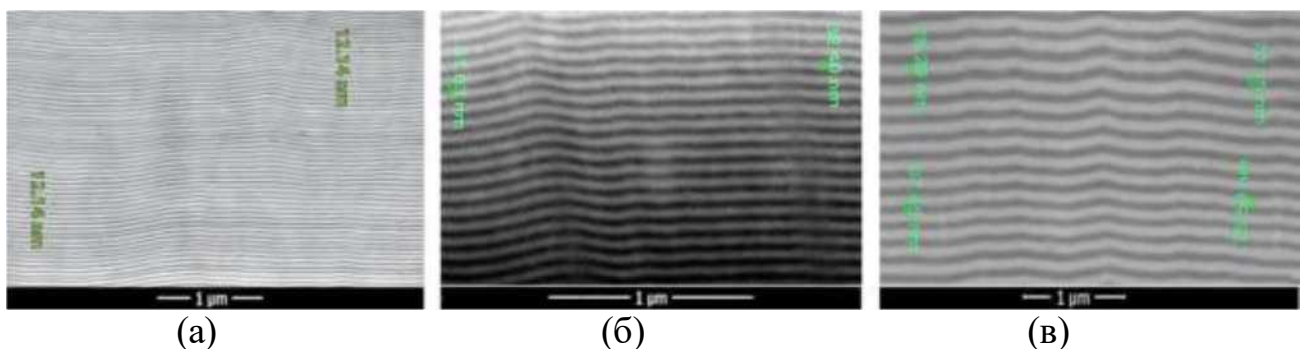


Рисунок 3.18 - Бічні зображення багат шарових покриттів, отриманих при осадженні шару протягом: а) 10 с (серія 3), б) 20 с (серія 4) і в) 40 с (серія 5)

Отримані покриття складаються з нітридних фаз на основі ГЦК- решітки, що підтверджують дані рентгенодифракційного аналізу (рис. 6). Внаслідок близькості періодів решіток для двох складових фаз багат шарових покриттів, їх спектри накладаються. На рис. 3.19 зазначені площини ГЦК-решіток, що відповідають дифракційним пікам.

Варто додатково підкреслити особливість отриманих спектрів - зсув положення піків в багат шарових покриттях в сторону великих кутів в порівнянні з одношаровими. Як було описано в попередніх роботах [148, 149], причиною таких зміщень може бути виникнення внутрішніх стискаючих напруг на міжфазних границях багат шарових покриттів. Також слід відзначити формування переважної орієнтації кристалітів з віссю [111], перпендикулярної площині зростання (призводить до відносного збільшення інтенсивності піків {111}) на рисунку 3.19, ступінь досконалості якої в

багатошарових покриттях знижується. Також до зниження ступеня текстурування з віссю [111] призводить зменшення U_n до -50 В. У разі найбільшого потенціалу підкладки $U_n = -500$ В формується інший тип текстури з віссю [110].

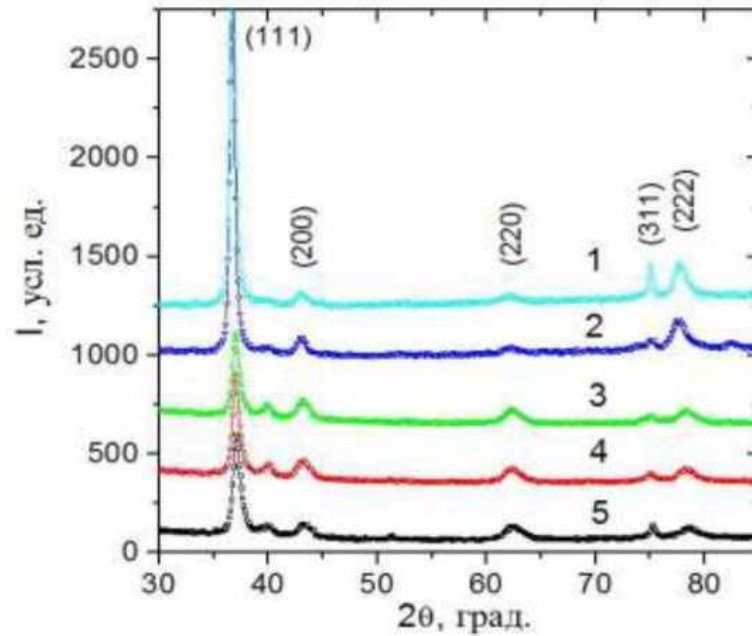


Рисунок 3.19 - Ділянки XRD спектрів покриттів для 5 серій

Найбільш універсальним критерієм механічних властивостей покриттів є твердість. На рисунку 3.20 наведено результати вимірювання твердості для різних типів покриттів. Видно, що перехід від одношарових до багатошарових покриттів супроводжується істотним зниженням твердості.

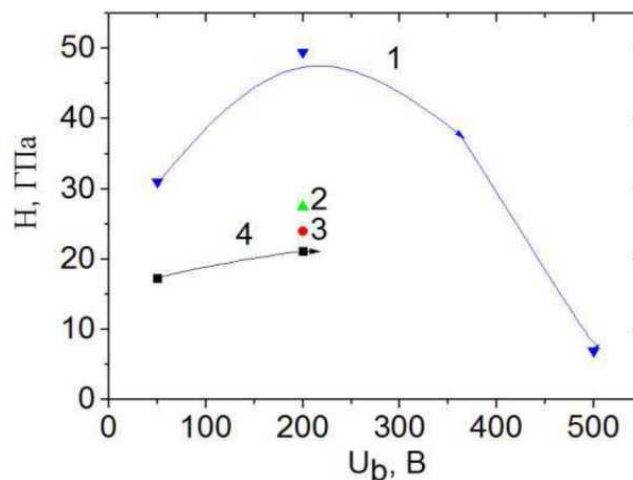


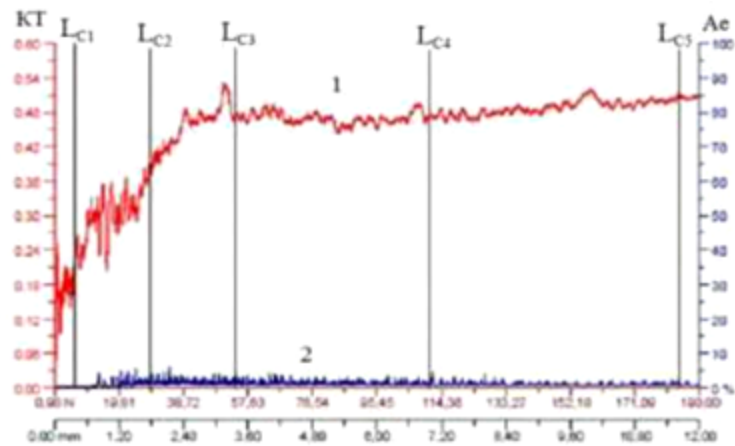
Рисунок 3.20 - Залежність твердості покриттів від величини потенціалу зміщення для одношарових (1) і багатошарових покриттів з періодами 70 нм (2), 32 нм (3) і 12 нм (4)

Зважаючи на близькість структурних станів і фазового складу цих покриттів найбільш вірогідною причиною такого зниження твердості є наявність в багат шарових покриттях шарів без кремнію. Дійсно, стандартна твердість, що досягається в нітридах перехідних металів з хромом, становить $25 \div 30$ ГПа [150], тоді як багат елементні нітрідні покриття з кремнієм мають значно вищу твердість [151]. Причиною цього вважається розпад, що формується при осадженні твердих розчинів спінодального типу, що супроводжується утворенням композиційного матеріалу високої твердості. Тому твердість одношарових покриттів системи TiAlSiYN досягає 49,5 ГПа. Також слід зазначити, що зміна U_n від -200 В до -50 В призводить до падіння твердості на $40 \div 50\%$ як в разі одношарових, так і багат шарових композицій. Виходячи із структурних даних, таке зниження можна співставити з переходом від сильнотекстурованного стану покриттів з переважною орієнтацією кристалітів [111] до практично безструктурного при потенціалі підкладки $U_n = -50$ В.

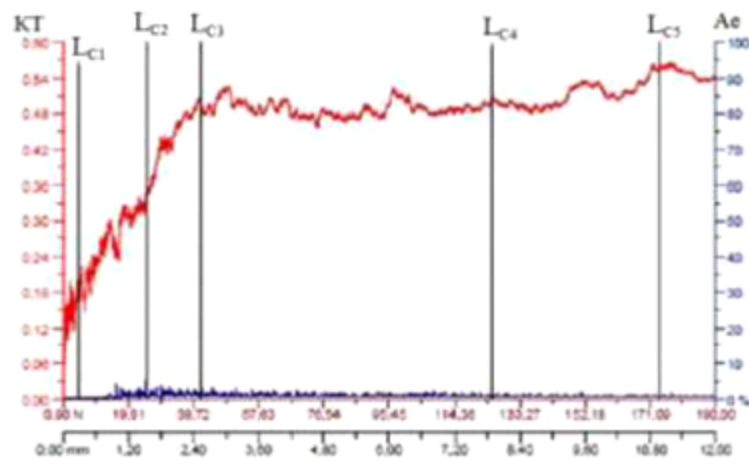
Ще однією важливою характеристикою покриттів є їх адгезійна міцність. У роботі для визначення параметрів адгезійної міцності використовувався метод скретч-тесту. В результаті випробувань були визначені: коефіцієнт тертя (КТ) для різних стадій зносу, амплітуда акустичної емісії (АЕ), а також критичні навантаження (рис. 3.21).

На рисунку 3.21 показані залежності зміни коефіцієнта тертя (КТ) і амплітуди акустичної емісії (АЕ) при скретч-тестуванні з навантаженням, до 190 Н. Видно, що акустична емісія для всіх типів покриттів однорідна без різких сплесків, що характерно для зносу без крихкого зламу. При цьому в одношаровому покритті в досить вузькій області навантажень відбувається процес накопичення тріщин і локального відшаровування (L_{c4}) і значна ділянка відповідає стиранню покриття до підкладки (область L_{c4} - L_{c5}). У багат шарових покриттях значно збільшується ділянка до L_{c4} . Причому зі зменшенням періоду така зміна стає більш істотною. Коефіцієнт тертя на ділянці L_{c4} - L_{c5} для всіх систем становить близько 0,45. Перехід від одношарового покриття до багат шарового не призводить до якісних змін в типі зносу, який на всіх

ділянках досить рівномірний, без явно виражених відколів, що характерно для пластичного стирання. Такий характер зносу спостерігається аж до повного стирання покриття до підкладки.



(a)



(б)

Рисунок 3.21 - Зміна значень КТ (спектр 1, ліва шкала) і амплітуди АЕ (спектр 2, права шкала) для покриттів, при $U_H = -200$ В: а) багатошарові з найбільшим періодом (серія 5); в) багатошарові з найменшим періодом (серія 3)

У таблиці 3.6 наведено узагальнені результати визначення критичних точок при навантаженні. Видно, що критичне значення навантаження при появі первинних тріщин (L_{c2}) в разі переходу від одношарових до багатошарових покриттів збільшується більш ніж в 2,5 рази (порівняємо серії 1-2 і 3-5 в таблиці 3.6).

В інтервалі $L_{c2} - L_{c4}$, який відповідає переходу від появи тріщин до появи відколів (де отримані значення характеризують зносостійкість покриття і, по

суті, можуть служити критерієм оцінки його міцності), найвищі значення критичних навантажень показують багат шарові покриття з найменшим періодом (серія 3, табл. 3.6).

Таблиця 3.6 - Критичні точки L_c навантаження покриттів різних серій

Номер серії	L_c				
	1	2	3	4	5
1	5,61	9,32	18,92	34,08	184,92
2	6,85	11,17	24,36	62,19	182,78
3	5,68	25,51	40,79	125,51	173,87
4	5,38	25,36	58,33	100,52	184,87
5	7,05	28,93	54,19	110,81	183,88

Причиною такого збільшення критичних навантажень руйнування в багат шарових системах є гальмування розвитку тріщин і релаксація деформацій на міжфазних границях [151, 152].

3.2.3 Вплив високотемпературного відпалу на структуру та властивості (Mo/TiSi)N

Аналіз морфології поперечного перерізу та поверхонь покриттів, що отримані при різних P_N та U_p , показали, що при збільшенні потенціалу зміщення середня товщина отриманого покриття зменшується внаслідок дії вторинного розпилення та крапельних фракцій на поверхні має усереднені значення. Найбільшою мірою це стосується покриттів, осаджених при найнижчому робочому тиску $P_N = 6,0$ Па (рис. 3.22), при якому через меншу щільність газоподібного середовища і відповідно довжини вільного пробігу частинок, середня втрата енергії частинок, що випаровуються з катода при їх переміщенні з пароподібного катода до підкладки, є найменшою.

Аналіз елементного складу показав, що після високотемпературного відпалу відносний вміст металевих складових покриття практично не змінюється. Порівняння спектрів та елементного складу (табл. 3.7) показує, що в процесі відпалу відбувається перерозподіл легких елементів. У цьому випадку

деяке збільшення відносного вмісту атомів кремнію, в порівнянні з вмістом атомів азоту у покритті обумовлене вищою енергією зв'язку (відповідно і теплотою утворення) в системі Ti-Si у порівнянні з Ti-N [153, 154].

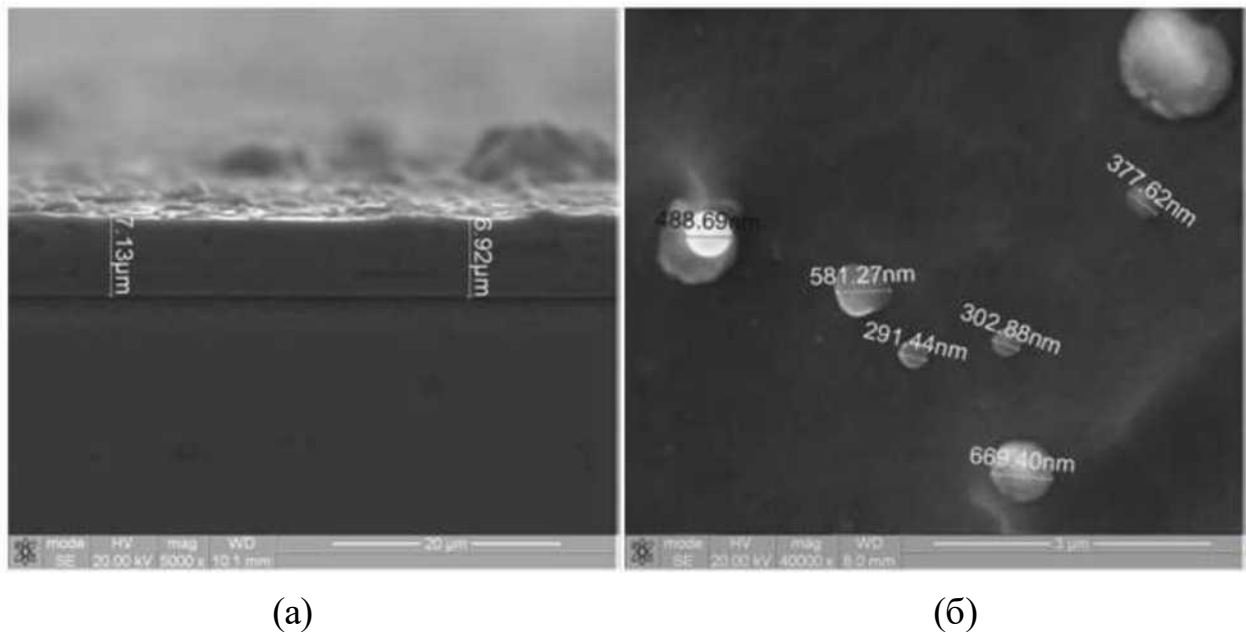


Рисунок 3.22 - Поперечний переріз і зовнішній вигляд поверхні покриття, отриманого при $U_{\text{п}} = -100$ В, $P_{\text{N}} = 0,6$ Па

Таблиця 3.7 - Елементний склад покриттів, отриманих при $U = -100$ В, $P_{\text{N}} = 1,0$ Па до і після високотемпературного відпалу

До відпалу		Після відпалу	
Елемент	ат.%	Елемент	ат.%
N	14,71	N	14,32
Si	1,24	Si	1,34
Mo	34,32	Mo	34,92
Ti	49,73	Ti	49,52
s=	100	s=	100

Тенденція до відносного зменшення вмісту Si та збільшення співвідношення атомів Mo і Ti $C_{\text{Mo}}/C_{\text{Ti}}$ (рис. 3.23) зі збільшенням P_{N} залишається в покриттях після відпалу практично таким самим, як і до відпалу, але з дещо більшим зниженням концентрації Si (на 0,2-0,4 ат.%).

Можна припустити, що причиною відносного збільшення вмісту Мо у покриттях з підвищеним тиском P_N , є зменшення швидкості випаровування (Ti + 6 мас.% Si) катода через формування нітридів на поверхні. У порівнянні з катодом Мо, це забруднення впливає на катод з сильними нітридами, які генерують складові (Ti + 6 мас.% Si), що призводить до зміни відносної щільності потоку падаючих частинок у бік збільшення вмісту Мо.

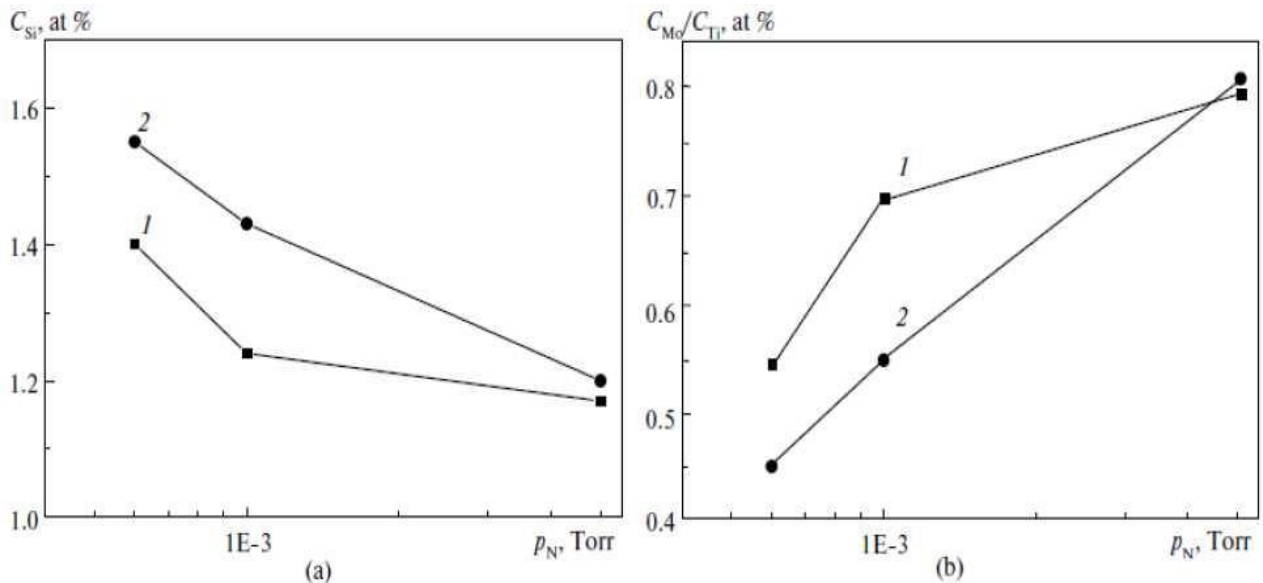


Рисунок 3.23 - Залежність зміни вмісту атомів Si (а) та співвідношення концентрації атомів Мо і Ti (б) у покритті при від'ємному потенціалі зміщення: $U_{\text{п}} = -100 \text{ В}$ (1), -200 В (2).

Відмінності елементного складу покриття спостерігаються також у фазовому складі та структурному стані. Це впливає з результатів рентгенівської фази та структурного аналізу.

На рисунку 3.24 представлені фрагменти дифракційних спектрів покриттів, що отримані при тисках 0,6 Па і 1,0 Па. Видно, що в результаті осадження шарів формується двофазна структура з основою Мо (α -Мо і γ -Mo₂N) і Ti (α -Ti та TiN).

При підвищенні тиску відносна концентрація металевих компонент (Мо, Ti) зменшується, про що свідчить відносне зменшення інтенсивності рефлексів від кристалітів цих фаз на дифракційних спектрах, до їх повної відсутності у спектрах покриттів, що отримуються при найвищому тиску (5,0 Па). У цьому випадку відбувається перерозподіл інтенсивності рефлексів, що вказує на зміну

осі кристалітів від [100] до [311], зі зростанням тиску. Останнє більш характерно для фази γ - Mo_2N , і перехід у цьому випадку може вказувати на визначний вплив формування текстури шарів Mo_2N .

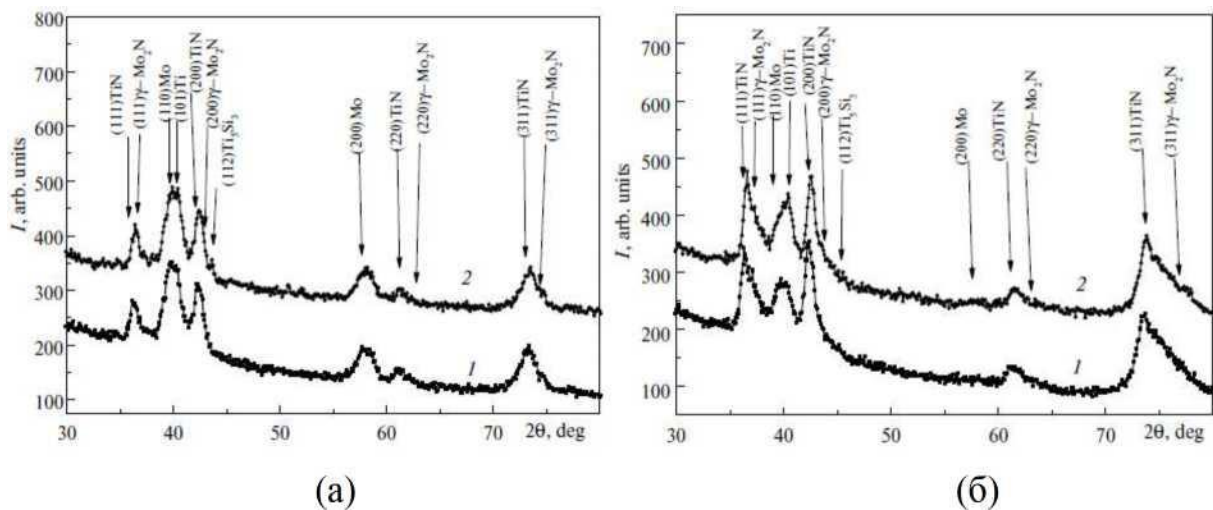


Рисунок 3.24 - Дифракційні спектри покриттів, осаджені при $P_N = 0,6$ Па (а) та $1,0$ Па (б) до (1) та після (2) відпалу ($U = -100$ В)

Дифракційні спектри покриттів після їх відпалу (рис. 3.24, спектри 2) вказують на те, що, крім збереження початкових фаз, відпал призводить до утворення нової фази Ti_3Si_2 . Формування цієї фази стає можливим завдяки порівняно низькому (до 20%) вмісту азоту в покриттях, що обумовлено достатньо великою рухливістю атомів Ti і Si у фазі Ti_3Si_2 під час відпалу [155].

Дослідження твердості, що є універсальним експрес-методом дослідження механічних властивостей покриттів, показало, що відпал, який стимулює утворення силіцидних фаз у покритті, призводить до затвердіння на декілька порядків в порівнянні з початковим станом. Найвищі абсолютні значення твердості досягаються в покриттях після відпалу, отриманих при відносно низькому від'ємному потенціалі зміщення (-100 В) і при $P_N = 5,0$ Па та $1,0$ Па, відповідно $40,3$ і $45,2$ ГПа.

ВИСНОВКИ

1. Плівки диборидів перехідних металів (структурний тип AB_2) також, як і перераховані вище, в залежності від енергетичних умов їх синтезу, формувалися від аморфних до нанокристалічних, і нанокристалічних з переважною орієнтацією і мають стовпчасту структуру. Для плівок диборидів перехідних металів мала місце переважна орієнтація зростання (00.1). Показано, що формування структури плівок диборидів перехідних металів теж визначається терморадіаційним ефектом, тобто енергією падаючих частинок і температурою підкладки. З аналізу випливає, що найбільш високі фізико-механічні характеристики мали плівки з переважною орієнтацією (0001) і стовбчастою структурою. Сильнотекстуровані «надстехіометричні» плівки диборидів танталу, гафнію і титану мали найвищі значення нанотвердості 43,9, 44 і 48,5 ГПа відповідно, що, ймовірно, пов'язано з особливостями електронної структури (утворення додаткового зв'язку В-В (і/або В-Ме) плівок диборидів перехідних металів. Також можна відзначити аномально високі значення величини пружного відновлення для плівок диборидів титану (82%), танталу (88%) [12] і гафнію (87%), які близькі до алмазу (100%), що говорить про їх високі зносостійкі характеристики.

2. Аналіз отриманих результатів по дослідженню впливу структури на фізико-механічні властивості плівок диборидів перехідних металів дозволяє розділити плівки на чотири групи: нанокристалічні сильнотекстуровані, надтверді плівки з відносною концентрацією по бору вище стехіометричної з розміром кристалітів 20-50 нм; нанокристалічні слабо текстуровані, стехіометричні плівки з розміром кристалітів 10-20 нм; нанокристалічні нетекстуровані плівки з відносною концентрацією по бору менше стехіометричної з розміром кристалітів 5-10 нм; аморфноподібні плівки з розміром кристалітів менше 1 нм. Порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей показує, що надстехіометричні покриття за своїми показниками перевершують стехіометричні. Дані покриття володіють найкращими фізико-механічними характеристиками, високим значенням твердості і порівняно

низьким модулем пружності.

3. В результаті проведеного дослідження наноструктурних покриттів Nb – Si - N, виявлено, що при зміні стехіометричного співвідношення $C(N)/(C(Nb)+C(Si))$ від 1,09 до 1,4 шляхом регулювання напруги на підкладці від $U_n = -40$ В до $U_n = -70$ В можна створити умови для формування нанокompatитної структури покриття $nc-\gamma-NbN/a-\delta-Si_3N_4$ з покращеними фізико-механічними властивостями. Відпал нанокompatитних покриттів, проведений у вакуумі, призвів до зміни розміру кристалітів від 14 до 31 нм, що призвело до зменшення твердості по Кнупу від 42 до 24 ГПа. В той же час формування нанокompatитної структури завадило окисленню та руйнуванню покриття під дією високої температури на відміну від нанокристалічної структури, утвореної при $U_n = -40$ В.

4. Досліджено властивості нітридних покриттів (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N покриттів, включаючи структуру, відносну твердість та адгезію. Встановлено, що нітридні покриття мають нанокристалічну структуру твердого розчину ГЦК типу, що має текстуру (111). Всі покриття були визначені для нанозернистої структури розмірами зерен в діапазоні 5,2 і 63 нм. Покриття (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N продемонстрували значення твердості в діапазоні 37-45 ГПа, 31-42 ГПа і 24-29 ГПа, відповідно. Збільшення твердості покриттів було пов'язано з формуванням переважної орієнтації росту кристалітів осі [111]. Виявлено, що адгезія досліджуваних покриттів була покращена шляхом підвищення параметрів осадження (потенціал підкладки та тиску азоту). Адгезійний знос поверхонь (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N до матеріалу підкладки відбувається тоді, коли навантаження досягає найбільшого значення 46 Н, для (Zr-Ti-Cr-Nb)N покриттів - 62 Н і для (Zr-Ti-Nb) N - 66 Н.

5. Вакуумно-дугові покриття на основі нітриду TiAlSiYN мають високі механічні властивості: твердість, що досягає 49,5 ГПа, і зносостійкість з величиною навантаження в критичній точці L_{c5} близько 185 Н. Встановлено вплив негативного потенціалу підкладки на формування переважної орієнтації кристалітів: при збільшенні потенціалу зміщення до величини 200 В

підвищується досконалість текстури покриттів з віссю [111]. Поява текстури з віссю [111] супроводжується відносним приростом твердості на $40 \div 50\%$ як в разі одношарових, так і багатошарових композицій. Формування при осадженні шарів з кремнієм TiAlSiYN сприяє досягненню підвищеної твердості, яка в разі одношарового покриття, отриманого при $U_{\text{п}} = -200 \text{ В}$, становить 49,5 ГПа, що відповідає надтвердому стану.

б. При утворенні багатошарових покриттів (Mo/TiSi)N з тонкими шарами (близько 7 нм) висока рухливість атомів легкого азоту в процесі осадження призводить до їх спрямованої дифузії до областей з сильними елементами, що утворюють нітрид, для формування нітридного/металевого складу. Застосування складного катода Ti та Si дозволяє утворити структурний стан, який має тенденцію до упорядкування з утворенням фази нітриду титану та силіцидної фази Ti₅Si₃. Формування двофазних станів з нітриду та кремнію призводить до збільшення твердості до значень понад 45 ГПа.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Hovsepien P. E. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings / P. E. Hovsepien, D. B. Lewis, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 133. — P. 166–175.
2. Nordin M. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN / M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark // *Wear*. — 1999. — Vol. 232, No. 2. — P. 221–225.
3. Nordin M. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide / M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark // *Surface and Coatings Technology*. — 1998. — Vol. 106, No. 2–3. — P. 234–241.
4. Oh U. C. Change of the critical thickness in the preferred orientation of TiN films / U. C. Oh, J. H. Je, J. Y. Lee // *Journal of Materials Research*. — 1995. — Vol. 10, No. 3. — P. 634–639.
5. Yang H. H. Effect of the nitrogen partial pressure on the preferred orientation of TiN thin films / H. H. Yang, J. H. Je, K.-B. Lee // *Journal of Materials Science Letters*. — 1995. — Vol. 14, No. 23. — P. 1635–1637.
6. Leoni M. (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress / M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Mas siani // *Thin Solid Films*. — 1999. — Vol. 345, No. 2. — P. 263–269.
7. Charkivs'kyj Fizyko-Techničnyj Instytut. B. B. Voprosy atomnoj nauki i tehniki / B. B. Charkivs'kyj Fizyko-Techničnyj Instytut., A. A. Андреев, Ю. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов. — Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, 1999.
8. Valvoda V. Structure of thin films of titanium nitride / V. Valvoda // *Journal of Alloys and Compounds*. — 1995. — Vol. 219, No. 1–2. — P. 83–87.
9. Musil J. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends in books. Edit. R. Wei. *Plasma surface Engineering and its Practical Applications*. / J. Musil, P. Banoch, P. Zeman. — Research signpost Publisher., 2007.
10. Penilla E. Pressure and Temperature Effects on Stoichiometry and Microstructure

of Nitrogen-Rich TiN Thin Films Synthesized via Reactive Magnetron DC-Sputtering / E. Penilla, J. Wang // *Journal of Nanomaterials*. — 2008. — Vol. 2008. — P. 1–9.

11. Goncharov A. A. Physical processes of the formation of structure and properties of films of transition-metal diborides / A. A. Goncharov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2011. — Vol. 111, No. 3. — P. 314–324.

12. Погребняк О. Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / О. Д. Погребняк, А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // 2014.

13. Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings / G. Abadias // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 11. — P. 2223–2235.

14. Patsalas P. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films / P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis // *Journal of applied physics*. — 2004. — Vol. 96, No. 11. — P. 6234–6246.

15. Gall D. Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: An ab initio study / D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, J. E. Greene // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, No. 11. — P. 9086–9094.

16. Hultman L. High-flux low-energy (20 eV) N⁺ 2 ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation / L. Hultman, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, I. Petrov // *Journal of applied physics*. — 1995. — Vol. 78, No. 9. — P. 5395–5403.

17. Panich N. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB₂ / N. Panich, P. Wangyao, S. Hannongbua, P. Sricharoenchai, Y. Sun // *Rev. Adv. Mater. Sci*. — 2006. — Vol. 13, No. 2. — P. 117–124.

18. Sundgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings / J.-E. Sundgren // *Thin Solid Films*. — 1985. — Vol. 128, No. 1–2. — P. 21–44.

19. Козьма А.А., Малыхин С.В. Структура и напряженное состояние покрытий, полученных распылением карбида вольфрама в тлеющем разряде / Козьма А.А., Малыхин С.В., Соболев О.В. // *ФММ*. — 1999. — Т. 87, № 3. С. 30–33.

20. Braic M. Plasma deposition of alternate tin/zrn multilayer hard coatings / M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, A. Vladescu // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 5, No. 5. — P. 1399–1404.
21. Rawat R. S. Deposition of TiC Thin films using dense plasma focus device / R. S. Rawat, P. Lee, T. White, S. Lee. — 2000.
22. Wilhelmsson O. Synthesis and characterization of ternary carbide thin films / O. Wilhelmsson. — *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2007.
23. Li Z. G. Structure and properties of Ti–Si–N films prepared by ICP assisted magnetron sputtering / Z. G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 193, No. 1–3. — P. 345–349.
24. Zeman H. Physical and mechanical properties of sputtered Ta-Si-N films with a high (≥ 40 at%) content of Si / H. Zeman, J. Musil, P. Zeman // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. — 2004. — Vol. 22, No. 3. — P. 646–649.
25. Šůna J. . Enhanced hardness in sputtered Zr-Ni-N films / J. Šůna, J. Musil, V. Ondok, J. G. Han // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 200, No. 22–23 SPEC. ISS. — P. 6293–6297.
26. Nose M. Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti–Si–N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering / M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, K. Nogi // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol 174–175. — P. 261–265.
27. Zhang X. D. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti–Si–N coatings / X. D. Zhang, W. J. Meng, W. Wang, L. E. Rehn, P. M. Baldo, R. D. Evans // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 325–333.
28. Musil J. . b Properties of reactively sputtered W-Si-N films / J. Musil, R. Daniel, J. Soldán, P. Zeman // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 200, No. 12–13. — P. 3886–3895.
29. Sobol' O. V. Effect of the preparation conditions on the phase composition,

structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings / O. V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 188–195.

30. Погребняк © А Д Влияние фазового, элементного состава и дефектной структуры на физико-механические и триботехнические свойства наноструктурных Ti-Hf-Si-N-покрытий / © А Д Погребняк, М. В. Каверин, В. М. Береснев. — 2014.

31. Pogrebnyak A. D. Protection of specimens against friction and wear using titanium-based multicomponent nanocomposite coatings: A review / A. D. Pogrebnyak, A. V. Pshyk, V. M. Beresnev, B. R. Zhollybekov // *Journal of Friction and Wear*. — 2014. — Vol. 35, No. 1. — P. 55–66.

32. 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 // 2014. — Vol. 15, No. 2.

33. Pogrebnyak A. D. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions / A. D. Pogrebnyak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryan, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol // *Materials Chemistry and Physics*. — 2014. — Vol. 147, No. 3. — P. 1079–1091.

34. Турбин П. В. Ионно-плазменное осаждение покрытий / П. В. Турбин, В. И. Фареник, А. Ф. Целуйко, Н. Н. Юнаков, А. П. Яцков // *Промышленные технологии*. — 2003. — Vol. 5. — P. 37–43.

35. An J. Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings / J. An, Q. Y. Zhang // *Materials Characterization*. — 2007. — Vol. 58, No. 5. — P. 439–446.

36. Nordin M. Growth characteristics of multilayered physical vapour deposited TiN/TaN_x on high speed steel substrate / M. Nordin, F. Ericson // *Thin Solid Films*. — 2001. — Vol. 385, No. 1–2. — P. 174–181.

37. Ma G. Mechanical and corrosive characteristics of Ta/TaN multilayer coatings / G. Ma, G. Lin, S. Gong, X. Liu, G. Sun, H. Wu // *Vacuum*. — 2013. — Vol. 89. —

P. 244–248.

38. Bushan B. Handbook of tribology / B. Bushan, B. K. Gupta // Screening methodology for materials, coatings and surface treatments. United States of America. — 1991. — P. 977–1052.

39. Kim S. K. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process / S. K. Kim, B. C. Cha, J. S. Yoo // Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 434–440.

40. Leng Y. X. Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering / Y. X. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Y. Chen, J. Wang, G. J. Wan, N. Huang, X. B. Tian, L. P. Wang, P. K. Chu // Thin Solid Films. — 2001. — Vol. 398. — P. 471–475.

41. Shin C.-S. Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaN_x layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter deposition / C.-S. Shin, Y.-W. Kim, D. Gall, J. E. Greene, I. Petrov // Thin Solid Films. — 2002. — Vol. 402, No. 1–2. — P. 172–182.

42. Lee G. R. Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering / G. R. Lee, H. Kim, H. S. Choi, J. J. Lee // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201, No. 9–11. — P. 5207–5210.

43. Liu K.-Y. Fabrication and tribological behavior of sputtering TaN coatings / K.-Y. Liu, J.-W. Lee, F.-B. Wu // Surface and Coatings Technology. — 2014. — Vol. 259. — P. 123–128.

44. Zhang Z. G. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings / Z. G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet // Applied Surface Science. — 2009. — Vol. 255, No. 7. — P. 4020–4026.

45. Pelleg J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru // Thin Solid Films. — 1991. — Vol. 197, No. 1–2. — P. 117–128.

46. Rizzo A. RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings / A. Rizzo, M. A. Signore, M. Penza, M. A. Tagliente, F. De Riccardis, E. Serra // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 515, No. 2. — P. 500–504.

47. Beresnev V. M. Structure engineering in vacuum-arc-deposited coatings of the MoN–CrN system / V. M. Beresnev, O. V. Sobol', A. D. Pogrebnyak, S. S. Grankin, V. A. Stolbovoi, P. V. Turbin, A. A. Meilekhov, M. Y. Arsenko // *Technical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 42, No. 5. — P. 532–535.
48. Klepikov V. F. The formation of strengthening coats by microsecond duration high-current relativistic electron beam / V. F. Klepikov, Y. F. Lonin, V. V. Lytvynenko, A. V. Pashenko, A. G. Ponomarev, V. V. Uvarov, V. T. Uvarov, V. I. Sheremet // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2008. — No. 5.
49. Batracov A. B. The particularities of the high current relativistic electron beams influence on construction materials targets / A. B. Batracov, M. I. Bazaleev, S. E. Donets, V. F. Klepikov, Y. F. Lonin, V. V. Lytvynenko, A. G. Ponomarev, V. V. Uvarov, V. T. Uvarov, V. N. Robuk // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2013. — Vol. 88, No. 6.
50. Pogrebnyak A. D. Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation / A. D. Pogrebnyak, O. M. Ivasishin, V. M. Beresnev // *Uspehi Fiziki Metallov*. — 2016. — Vol. 17, No. 1. — P. 1–28.
51. Wadsworth I. Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings / I. Wadsworth, I. J. Smith, L. A. Donohue, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. — 1997. — Vol. 94–95. — P. 315–321.
52. Lembke M. I. Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/ unbalanced magnetron deposition on various substrate materials / M. I. Lembke, D. B. Lewis, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 125, No. 1–3. — P. 263–268.
53. Harris S. . A study of the wear mechanisms of $Ti_{1-x}Al_xN$ and $Ti_{1-x-y}Al_xCr_yN$ coated high-speed steel twist drills under dry machining conditions / S. Harris, E. Doyle, A. . Vlasveld, J. Audy, D. Quick // *Wear*. — 2003. — Vol. 254, No. 7–8. — P. 723–734.
54. Yamamoto K. Properties of (Ti,Cr,Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode / K. Yamamoto // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 620–626.

55. Chang Y.-Y. Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process / Y.-Y. Chang, D.-Y. Wang, C.-Y. Hung // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 5–6. — P. 1702–1708.
56. Yashar P. C. Nanometer scale multilayered hard coatings / P. C. Yashar, W. D. Sproul // *Vacuum*. — 1999. — Vol. 55, No. 3–4. — P. 179–190.
57. Pogrebnjak O. D. Structural Features of Formed Coatings and Films of Refractory Compounds / O. D. Pogrebnjak, O. O. Goncharov // *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. — 2016. — Vol. 38, No. 9. — P. 1145–1166.
58. Dolique V. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis / V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 12–13. — P. 1989–1992.
59. Dolique V. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy / V. Dolique, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon // *Materials Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 117, No. 1. — P. 142–147.
60. Tsai M.-H. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization / M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-W. Tsai, W.-J. Shen, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan, W.-W. Wu // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2011. — Vol. 158, No. 11. — P. H1161.
61. Pogrebnjak A. D. Effect of the high doze of $N^+(10^{18} \text{ cm}^{-2})$ ions implantation into the (TiHfZrVNbTa)N nanostructured coating on its microstructure, elemental and phase compositions, and physico-mechanical properties / A. D. Pogrebnjak, S. O. Bor'ba, Y. O. Kravchenko, E. O. Tleukenov, C. V. Plotnikov, V. M. Beresnev, Y. Takeda, K. Oyoshi, A. I. Kupchishin // *Journal of Superhard Materials*. — 2016. — Vol. 38, No. 6. — P. 393–401.
62. Pogrebnjak A. D. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, K. Oyoshi, O. M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, C. Kozak // *Journal of Alloys and Compounds*.

— 2016. — Vol. 679.

63. Pogrebnjak A. D. The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)_N coating and its resistance to irradiation with Au⁻ ions / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, O. V. Bondar, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda // *Technical Physics Letters*. — 2015. — Vol. 41, No. 11. — P. 1054–1057.

64. Komarov F. F. Radiation Resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)_N coatings / F. F. Komarov, A. D. Pogrebnjak, S. V. Konstantinov // *Technical Physics*. — 2015. — Vol. 60, No. 10. — P. 1519–1524.

65. Pogrebnjak A. D. Influence of residual pressure and ion implantation on the structure, elemental composition, and properties of (TiZrAlYNb)_N nitrides / A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, A. I. Kupchishin, O. V. Bondar, M. A. Lisovenko, H. Amekura, K. Kono, K. Oyoshi, Y. Takeda // *Technical Physics*. — 2015. — Vol. 60, No. 8. — P. 1176–1183.

66. Pogrebnjak A. D. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems / A. D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, O. V. Sobol' // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. — 2015. — Vol. 48. — P. 222–228.

67. Pogrebnjak A. D. Structure and Properties of Multilayer Nanostructured Coatings TiN/MoN Depending on Deposition Conditions / A. D. Pogrebnjak, G. Abadias, O. V. Bondar, B. O. Postolnyi, M. O. Lisovenko, O. V. Kyrychenko, A. A. Andreev, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, M. Opielak // *Acta Physica Polonica A*. — 2014. — Vol. 125, No. 6. — P. 1280–1283.

68. Nyemchenko U. S. Structure and mechanical properties of nitride multilayer systems on the basis of high entropy alloys and transition metals of group VI / U. S. Nyemchenko, V. M. Beresnev, O. V. Sobol', S. V. Lytovchenko, V. A. Stolbovoy, V. J. Novikov, A. A. Meylekhov, A. A. Postelnyk, M. G. Kovaleva // *Вопросы атомной науки и техники*. — 2016.

69. Maksakova O. V. Nanostructured (Ti-Zr-Nb)_N coatings obtained by vacuum-arc deposition method: structure and properties / O. V. Maksakova, S. S. Grankin, O. V. Bondar, Y. O. Kravchenko, D. K. Yeskermesov, B. Zhollybekov, N. K.

Erdybaeva, A. V. Prokopenko // 2015.

70. Pshyk A. V. Combined reactive/non-reactive DC magnetron sputtering of high temperature composite AlN-TiB₂-TiSi₂ / A. V. Pshyk, L. E. Coy, L. Yate, K. Załeski, G. Nowaczyk, A. D. Pogrebnjak, S. Jurga // *Materials and Design*. — 2016. — Vol. 94.

71. Pogrebnjak A. D. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations / A. D. Pogrebnjak, O. V Bondar, G. Abadias, V. Ivashchenko, O. V Sobol, S. Jurga, E. Coy // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, No. 10. — P. 11743–11756.

72. Kravchenko Y. Effect of thermal annealing and deposition conditions on the structure and mechanical properties of a multilayer nitride coating based on Ta / Y. Kravchenko, O. Maksakova, P. Drodziel, V. Loboda // *High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. — 2016. — Vol. 20, No. 1. — P. 85–92.

73. Pogrebnjak A. D. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings / A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, V. M. Beresnev, U. S. Nyemchenko, V. I. Ivashchenko, Y. O. Kravchenko, Z. K. Shaimardanov, S. V. Plotnikov, O. Maksakova // *Ceramics International*. — 2017. — Vol. 43, No. 1. — P. 771–782.

74. Lackner J. M. Structural, mechanical and tribological investigations of pulsed laser deposited titanium nitride coatings / J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, B. Major, T. Schöberl // *Thin Solid Films*. — 2004. — Vol. 453–454. — P. 195–202.

75. Pogrebnjak A. D. Influence of implantation of Au ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHf VNbTa)N coating / A. D. Pogrebnjak, I. V Yakushchenko, O. V Bondar, O. V Sobol', V. M. Beresnev, K. Oyoshi, H. Amekura, Y. Takeda // *Physics of the Solid State*. — 2015. — Vol. 57, No. 8. — P. 1559–1564.

76. Ou Y. X. Mechanical and tribological properties of CrN/TiN multilayer coatings deposited by pulsed dc magnetron sputtering / Y. X. Ou, J. Lin, H. L. Che, W. D. Sproul, J. J. Moore, M. K. Lei // *Surface and Coatings Technology*. — 2015.

— Vol. 276. — P. 152–159.

77. Archard J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces / J. F. Archard // *Journal of Applied Physics*. — 1953. — Vol. 24, No. 8. — P. 981–988.

78. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. — 2000. — Vol. 246, No. 1–2. — P. 1–11.

79. Ou Y. X. Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering / Y. X. Ou, J. Lin, S. Tong, W. D. Sproul, M. K. Lei // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 293. — P. 21–27.

80. Lehoczky S. L. Strength enhancement in thin-layered Al-Cu laminates / S. L. Lehoczky // *Journal of Applied Physics*. — 1978. — Vol. 49, No. 11. — P. 5479–5485.

81. Chu X. Model of superlattice yield stress and hardness enhancements / X. Chu, S. A. Barnett // *Journal of Applied Physics*. — 1995. — Vol. 77, No. 9. — P. 4403–4411.

82. Voevodin A. . Supertough wear-resistant coatings with “chameleon” surface adaptation / A. . Voevodin, J. . Zabinski // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 370, No. 1–2. — P. 223–231.

83. Basnyat P. Mechanical and tribological properties of CrAlN-Ag self-lubricating films / P. Basnyat, B. Luster, Z. Kertzman, S. Stadler, P. Kohli, S. Aouadi, J. Xu, S. R. Mishra, O. L. Eryilmaz, A. Erdemir // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 202, No. 4–7. — P. 1011–1016.

84. Kelly P. J. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings / P. J. Kelly, H. Li, P. S. Benson, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, I. Iordanova // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 205, No. 5. — P. 1606–1610.

85. Stone D. S. D. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications / D. S. D. Stone, J. Migas, A. Martini, T. Smith, C. Muratore, A. A. Voevodin, S. M. Aouadi // *Surface and Coatings Technology*. — 2012. — Vol. 206, No. 19–20. — P. 4316–4321.

86. Aouadi S. M. Progress in the development of adaptive nitride-based coatings for high temperature tribological applications / S. M. Aouadi, B. Luster, P. Kohli, C. Muratore, A. A. Voevodin // *Surface and Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 204, No. 6–7. — P. 962–968.
87. Wang T. Comparison in mechanical and tribological properties of CrTiAlMoN and CrTiAlN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering / T. Wang, G. Zhang, B. Jiang // *Applied Surface Science*. — 2016. — Vol. 363. — P. 217–224.
88. Bai L. Study on thermal stability of CrTiAlN coating for dry drilling / L. Bai, X. Zhu, J. Xiao, J. He // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 9–11. — P. 5257–5260.
89. Gassner G. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings / G. Gassner, P. H. H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, M. Kathrein // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201, No. 6. — P. 3335–3341.
90. Suszko T. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films / T. Suszko, W. Gulbiński, J. Jagielski // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 194, No. 2–3. — P. 319–324.
91. Wang T. Oxidation behavior of magnetron sputtered Mo₂N/AlN multilayer coatings during heat treatment / T. Wang, G. Zhang, Z. Liu, B. Jiang // *Ceramics International*. — 2015. — Vol. 41, No. 5. — P. 7028–7035.
92. Qiu Y. Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN / Y. Qiu, S. Zhang, B. Li, Y. Wang, J.-W. Lee, F. Li, D. Zhao // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 231. — P. 357–363.
93. Lu Y. H. Effects of B content and wear parameters on dry sliding wear behaviors of nanocomposite Ti–B–N thin films / Y. H. Lu, Y. G. Shen, Z. F. Zhou, K. Y. Li // *Wear*. — 2007. — Vol. 262, No. 11–12. — P. 1372–1379.
94. Willmann H. Single-crystal growth of NaCl-structure Al–Cr–N thin films on MgO(001) by magnetron sputter epitaxy / H. Willmann, M. Beckers, F. Giuliani, J. Birch, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman // *Scripta Materialia*. — 2007. — Vol. 57, No. 12. — P. 1089–1092.
95. Mayrhofer P. H. Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings / P. H. Mayrhofer, P. E. Hovsepian, C. Mitterer, W.-D. Münz //

Surface and Coatings Technology. — 2004. — Vol. 177. — P. 341–347.

96. Wuhler R. A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings / R. Wuhler, W. Y. Yeung // *Scripta Materialia*. — 2004. — Vol. 50, No. 12. — P. 1461–1466.

97. Li Z. Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering / Z. Li, P. Munroe, Z. Jiang, X. Zhao, J. Xu, Z. Zhou, J. Jiang, F. Fang, Z. Xie // *Acta Materialia*. — 2012. — Vol. 60, No. 16. — P. 5735–5744.

98. Knotek O. Properties of arc-evaporated CrN and (Cr, Al)N coatings / O. Knotek, F. Loßfler, H.-J. Scholl // *Surface and Coatings Technology*. — 1991. — Vol. 45, No. 1–3. — P. 53–58.

99. Reiter A. E. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation / A. E. Reiter, V. H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, B. Sartory // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200, No. 7. — P. 2114–2122.

100. Lin J. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses / J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, W. D. Sproul // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 14. — P. 3272–3283.

101. Helmersson U. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness / U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. - E. Sundgren, L. C. Markert, J. E. Greene // *Journal of Applied Physics*. — 1987. — Vol. 62, No. 2. — P. 481–484.

102. Chen L. Influence of TiN and ZrN insertion layers on the microstructure, mechanical and thermal properties of Cr–Al–N coatings / L. Chen, Y. X. Xu, L. J. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. — 2016. — Vol. 285. — P. 146–152.

103. Chen L. Influence of interfacial structure on the mechanical and thermal properties of CrAlN/ZrN multilayer coatings / L. Chen, Y. X. Xu // *Materials & Design*. — 2016. — Vol. 106. — P. 1–5.

104. Koehler J. S. Attempt to Design a Strong Solid / J. S. Koehler // *Physical Review B*. — 1970. — Vol. 2, No. 2. — P. 547–551.

105. Anderson P. M. Hall-Petch relations for multilayered materials / P. M. Anderson, C. Li // *Nanostructured Materials*. — 1995. — Vol. 5, No. 3. — P. 349–

362.

106. Kato M. Hardening by spinodal modulated structure / M. Kato, T. Mori, L. H. Schwartz // *Acta Metallurgica*. — 1980. — Vol. 28, No. 3. — P. 285–290.
107. Cammarata R. C. The supermodulus effect in compositionally modulated thin films / R. C. Cammarata // *Scripta Metallurgica*. — 1986. — Vol. 20, No. 4. — P. 479–486.
108. Leyland A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. — 2000. — Vol. 246, No. 1–2. — P. 1–11.
109. Chen H.-W. Oxidation behavior of Si-doped nanocomposite CrAlSiN coatings / H.-W. Chen, Y.-C. Chan, J.-W. Lee, J.-G. Duh // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 205, No. 5. — P. 1189–1194.
110. Totolin V. Surface engineering of Ti6Al4V surfaces for enhanced tribocorrosion performance in artificial seawater / V. Totolin, V. Pejaković, T. Csanyi, O. Hekele, M. Huber, M. Rodríguez Ripoll // *Materials & Design*. — 2016. — Vol. 104. — P. 10–18.
111. Shan L. Improving tribological performance of CrN coatings in seawater by structure design / L. Shan, Y. Wang, J. Li, X. Jiang, J. Chen // *Tribology International*. — 2015. — Vol. 82. — P. 78–88.
112. Zhang M. Structural and mechanical properties of compositionally gradient CrN_x coatings prepared by arc ion plating / M. Zhang, M.-K. Li, K. H. Kim, F. Pan // *Applied Surface Science*. — 2009. — Vol. 255, No. 22. — P. 9200–9205.
113. Polcar T. Friction and wear behaviour of CrN coating at temperatures up to 500 °C / T. Polcar, N. M. G. Parreira, R. Novák // *Surface and Coatings Technology*. — 2007. — Vol. 201, No. 9–11. — P. 5228–5235.
114. Jung M. J. Nucleation and growth behavior of chromium nitride film deposited on various substrates by magnetron sputtering / M. J. Jung, K. H. Nam, Y. M. Jung, J. G. Han // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 171, No. 1–3. — P. 59–64.
115. Djouadi M. A. Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining / M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, M. Lambertin // *Surface and*

Coatings Technology. — 2000. — Vol. 133–134. — P. 478–483.

116. Verma N. Detailed investigation of contact deformation in ZrN/Zr multilayer—understanding the role of volume fraction, bilayer spacing, and morphology of interfaces / N. Verma, V. Jayaram // *Journal of Materials Research*. — 2013. — Vol. 28, No. 22. — P. 3146–3156.

117. Kim S. M. Evaluation of the high temperature characteristics of the CrZrN coatings / S. M. Kim, B. S. Kim, G. S. Kim, S. Y. Lee, B. Y. Lee // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 22–23. — P. 5521–5525.

118. Guan X. Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating / X. Guan, Y. Wang, G. Zhang, X. Jiang, L. Wang, Q. Xue // *Tribology International*. — 2017. — Vol. 106. — P. 78–87.

119. Wang H. . The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings / H. . Wang, M. . Stack, S. . Lyon, P. Hovsepian, W.-D. Münz // *Surface and Coatings Technology*. — 2000. — Vol. 126, No. 2–3. — P. 279–287.

120. Pejaković V. Friction and wear behaviour of selected titanium and zirconium based nitride coatings in Na₂SO₄ aqueous solution under low contact pressure / V. Pejaković, V. Totolin, H. Göcerler, J. Brenner, M. Rodríguez Ripoll // *Tribology International*. — 2015. — Vol. 91. — P. 267–273.

121. Song G.-H. The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods / G.-H. Song, X.-P. Yang, G.-L. Xiong, Z. Lou, L.-J. Chen // *Vacuum*. — 2013. — Vol. 89. — P. 136–141.

122. Creus J. Mechanical and corrosion properties of dc magnetron sputtered Al/Cr multilayers / J. Creus, E. H. Top, C. Savall, P. Refait, C. Ducros, F. Sanchette // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 16. — P. 4047–4055.

123. Chipatecua Y. L. Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering / Y. L. Chipatecua, J. J. Olaya, D. F. Arias // *Vacuum*. — 2012. — Vol. 86, No. 9. — P. 1393–1401.

124. Lin C.-K. A study on the corrosion and erosion behavior of electroless nickel and TiAlN/ZrN duplex coatings on ductile iron / C.-K. Lin, C.-H. Hsu, Y.-H. Cheng, K.-L. Ou, S.-L. Lee // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 324. — P. 13–19.

125. Rocchini G. The determination of tafel slopes by the successive approximation method / G. Rocchini // *Corrosion Science*. — 1995. — Vol. 37, No. 6. — P. 987–1003.
126. Гончаров А. А. Влияние подложки на ориентацию и структуру тонких пленок, полученных высокочастотным магнетронным распылением мишени диборида тантала / А. А. Гончаров, Г. К. Волкова, В. А. Коновалов, В. В. Петухов // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2006. — Vol. 28, No. 12. — P. 1621.
127. Гончаров А. А. Влияние потенциала смещения на структуру тонких пленок диборида тантала / А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // *Письма в ЖТФ*. — 2007. — Vol. 33, No. 5. — P. 12–17.
128. Гончаров А. А. Наноструктурные пленки боридов ванадия / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. Н. Терпий, П. И. Игнатенко, В. А. Ступак // *Неорганические материалы*. — 2005. — Vol. 41, No. 7. — P. 799.
129. Гончаров А. А. Особенности электрических и физико-механических свойств наноструктурных пленок борида ванадия / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, Д. С. Чайка // *Физика металлов и металловедение*. — 2005. — Vol. 100, No. 3. — P. 26–31.
130. Dahm K. . Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings / K. . Dahm, L. . Jordan, J. Haase, P. . Dearnley // *Surface and Coatings Technology*. — 1998. — Vol. 108–109. — P. 413–418.
131. Kelesoglu E. Structure and properties of TiB₂ based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering / E. Kelesoglu, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 1998. — Vol. 98, No. 1–3. — P. 1483–1489.
132. 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.
133. Штанский Д. В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д. В. Штанский, С. А. Кулинич, Е. А. Левашов, J. J. Moore // *Физика твердого тела*. — 2003. — Vol. 45, No. 6. — P. 1122–1129.

134. Holleck H. Material selection for hard coatings / H. Holleck // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1986. — Vol. 4, No. 6. — P. 2661–2669.
135. Kunc F. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering / F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 744–753.
136. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения: справочник / Г. В. Самсонов. — Металлургия, 1976.
137. Андриевский Р. А. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Н. П. Кобелев, Я. М. Сойфер, Д. В. Штанский // *Физика твердого тела*. — 1997. — Vol. 39, No. 10. — P. 1859–1864.
138. Штанский Д. В. Структура и свойства покрытий Ti-BN, Ti-Cr-B-(N) и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д. В. Штанский, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Н. Шевейко, И. А. Башкова, О. В. Малочкин, Е. А. Левашов, Н. Б. Дьяконова, И. В. Лясоцкий // *Физика твердого тела*. — 2005. — Vol. 47, No. 2. — P. 242–251.
139. Гончаров А. А. Структура, электрофизические и механические свойства пленок системы TaBN / А. А. Гончаров, В. В. Петухов, С. Н. Дуб, В. А. Коновалов // *Физика металлов и металловедение*. — 2008. — Vol. 105, No. 4. — P. 391–396.
140. Соболев О. В. Особенности фазового состава, структуры, напряженного состояния и механических характеристик конденсатов боридной системы W-Ti-B, полученных триодным распылением / О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко // *Сверхтвердые материалы*. — 2005. — No. 5. — P. 38–47.
141. Соболев О. В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О. В. Соболев // *Физика твердого тела*. — 2007. — Vol. 49, No. 6. — P. 1104–1110.
142. Goncharov A. A. Structure, composition, and mechanical properties of thin

films of transition metals diborides / A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, V. V. Petukhov // *Journal of Superhard Materials*. — 2015. — Vol. 37, No. 6. — P. 422–428.

143. Бажин А. И. Эффект сверхтвердости пленок диборидов переходных металлов / А. И. Бажин, А. А. Гончаров, А. Д. Погребняк, В. А. Ступак, С. А. Гончарова // *Физика металлов и металловедение*. — 2016. — Vol. 117, No. 6. — P. 615.

144. Gall D. Growth of single-crystal CrN on MgO(001): Effects of low-energy ion-irradiation on surface morphological evolution and physical properties / D. Gall, C.-S. Shin, T. Spila, M. Odén, M. J. H. Senna, J. E. Greene, I. Petrov // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 91, No. 6. — P. 3589–3597.

145. Mayrhofer P. H. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114.

146. Zhou M. Annealing effects on the structure and mechanical properties of rf-sputtered Cr–B hard thin films / M. Zhou, M. Nose, Y. Makino, K. Nogi // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 359, No. 2. — P. 165–170.

147. Wen M. Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiN_x and δ' -NbN/SiN_x nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering / M. Wen, Q. N. Meng, C. Q. Hu, T. An, Y. D. Su, W. X. Yu, W. T. Zheng // *Surface and Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 203, No. 12. — P. 1702–1708.

148. Letendu F. TaSiN diffusion barriers deposited by reactive magnetron sputtering / F. Letendu, M. C. Hugon, B. Agius, I. Vickridge, C. Berthier, J. M. Lameille // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol. 513, No. 1–2. — P. 118–124.

149. Pilloud D. Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content / D. Pilloud, J. F. Pierson, A. P. Marques, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 180–181. — P. 352–356.

150. Suh Y. S. Fabrication and evaluation of devices containing high K gate dielectrics and metal gate electrodes for the 70 and 50nm technology nodes of ITRS / Y. S. Suh. — Raleigh, North Carolina : 2003. — 142 p.

151. Sandu C. S. A unique approach to reveal the nanocomposite nc-MN/SiN-layer

architecture of thin films via electrical measurements / C. S. Sandu, S. Harada, R. Sanjines, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*. — 2010. — Vol. 204, No. 12–13. — P. 1907–1913.

152. Ramírez G. TaSiN nanocomposite thin films: Correlation between structure, chemical composition, and physical properties / G. Ramírez, D. Oezer, M. Rivera, S. E. Rodil, R. Sanjinés // *Thin Solid Films*. — 2014. — Vol. 558. — P. 104–111.

153. Kumar D. D. Wear resistant super-hard multilayer transition metal-nitride coatings / D. D. Kumar, N. Kumar, S. Kalaiselvam, S. Dash, R. Jayavel // *Surfaces and Interfaces*. — 2017. — Vol. 7. — P. 74–82.

154. Kim M. W. Cutting performance of nanocomposite Cr--C--N, Cr--Si--N and Cr--Si--C--N coated tools for micro end-milling operation / M. W. Kim, H. S. Tak, M. C. Kang, K. H. Kim, I. D. Park, T. J. Je // *Current Applied Physics*. — 2009. — Vol. 9, No. 2. — P. 201--204.

155. Tan S. Effect of substrate bias and temperature on magnetron sputtered CrSiN films / S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, J. Jiang // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257, No. 6. — P. 1850–1853.