

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра наноелектроніки

Дипломна робота

**ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ  
КАРБІДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СУМІШІ W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr,  
Al, V і C**

Студент гр. ФЕ-61

Ю.В. Ганніч

Науковий керівник,  
доктор технічних наук, головний науковий співробітник

В.І. Перекрестов

Суми – 2020

## ЗАВДАННЯ

### НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЕКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТОВІ

Ганнічу Юрію Вячеславовичу

1. Тема проекту(роботи) «Отримання та властивості багатокомпонентних карбідних покриттів на основі суміші W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V і C»
2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 31 травня 2020 року
3. Вихідні дані по проекту (роботи): вихідними даними являється робота, а саме бакалаврська робота студента, котра була виконана в рамках переддипломної практики та під час виконання дипломної роботи.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)  
Описано теоретичний матеріал стосовно багатокомпонентних вуглецевмісних покриттів, а також провести широкий літературний огляд останніх досліджень в сфері багатокомпонентних покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення. Навести інформацію стосовно методики отримання покриттів та їх дослідження. Дослідити елементні склади покриттів та їх фазовий стан, а також морфологія поверхні та мікротвердість.
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Графічний матеріал відсутній.
6. Консультанти по проекту (роботі), із зазначенням розділів проекту, що стосуються їх відсутні.
7. Дата видачі завдання 27 квітня 2020 року

Керівник \_\_\_\_\_

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Опис теоретичного матеріалу стосовно багатокомпонентних вуглецевмісних покриттів, а також проведення широкого літературного огляду останніх досліджень в сфері багатокомпонентних покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення.	24.04.20 - 15.05.20	+
2	Наведення інформації стосовно методики отримання покриттів та їх дослідження.	15.05.20 - 20.05.20	+
3	Дослідження елементних складів покриттів та їх фазових станів, а також морфології поверхні та мікротвердості.	20.05.20 - 25.05.20	+
4	Оформлення роботи.	25.05.20 - 31.05.20	+

Студент-дипломник \_\_\_\_\_

Керівник проекту \_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є багатоконпонентні карбідні покриття на основі суміші W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V і C.

Мета роботи полягає у формуванні літературного огляду та проведенні дослідження елементного складу, фазового стану, морфології поверхні та мікротвердості вказаного вище об'єкту дослідження.

Під час виконання роботи використовувався метод неактивного магнетронного розпилення стрижня, складеного з шайб відповідних матеріалів та наступні види аналізу: EDX, XRD, TEM, SEM, дослідження на мікротвердість.

Встановлено, що при вмісті приблизно 41÷55 ат.% C і 34÷37 ат.% Ti, покриття мають ГЦК-решітку просторової групи Fm3m з близькими до TiC параметрами. При збільшенні концентрації Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W спостерігався процес структурного розупорядкування, і перехід до аморфної фази. При підвищеному вмісті вуглецю (~55÷52 ат. %) формується розвинута система пор. Мікротвердість покриттів залежить і від елементного складу, і від морфології поверхні. Максимальне значення - при мінімальній концентрації вуглецю (~22 ат. %), та при наявності Hf (~16 ат.%), Ti (~30 ат.%) і Cr (~24 ат.%), і незначної кількості W і Mo. Ці покриття мають аморфну структуру, що свідчить про формування карбіду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. Зменшення твердості в покриттях з найвищим вмістом вуглецю (~55 ат. %) пов'язане з розвиненою системою пор.

Робота викладена на 55 сторінках, у тому числі містить 11 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури із 29 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** багатоконпонентні покриття, карбід, елементний склад, фазовий склад, морфологія, мікротвердість, multicomponent coatings, carbide, elemental composition, phase composition, morphology, microhardness.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....</b>	<b>7</b>
1.1. Поява концепції ВЕС (HEA) .....	7
1.2. Ефекти, що визначають ВЕС .....	8
1.2.1. Висока ентропія .....	9
1.2.2. Спотворення решітки .....	10
1.2.3. Сповільнена дифузія.....	11
1.3. Взаємодії вуглець-метал в періодичній таблиці .....	12
1.4. Магнетронне розпилення .....	15
1.5. Багатокомпонентні карбідні (та нітридні) покриття .....	16
1.5.1. Оглядові статті .....	16
1.5.2. Дослідження (CrNbTaTiW)C покриттів, нанесених методом нерактивного магнетронного розпилення кількох мішеней .....	18
1.5.3. Дослідження нітридних та карбідних покриттів на основі (TiZrNbHfTa) ВЕС, нанесених шляхом реактивного магнетронного розпилення..	20
1.5.4. Дослідження (CrCuNbTiY)C та (TiZrHfVNbTa)C покриттів, нанесених методом реактивного магнетронного розпилення.....	22
1.5.5. Чисті багатокомпонентні покриття перехідних металів у порівнянні з карбідними та нітридними покриттями, і об'ємними зразками.....	23
1.5.6. Стійкість багатокомпонентних покриттів до опромінення.....	24
1.5.7. Висновки .....	26
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>28</b>

<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....</b>	<b>33</b>
3.1 Елементний склад покриттів .....	33
3.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів .....	37
3.2.1. XRD-аналіз.....	37
3.2.2. ПЕМ-аналіз .....	39
3.2.1. РЕМ-аналіз.....	41
3.3. Мікротвердість покриттів .....	44
<b>РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....</b>	<b>45</b>
4.1.Вимоги охорони праці до режиму праці і відпочинку користувача ПК .....	45
4.2. Вимоги техніки безпеки до користувачів ПК .....	45
4.3. Відповідальність .....	47
4.4. Дії працівників у разі ураження електричним струмом .....	47
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>48</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>51</b>

## ВСТУП

Останнім часом, увага багатьох вчених була повернута новим класом матеріалів – багатокомпонентними сплавами та різноманітними покриттями на їх основі. Результати досліджень карбідних покриттів багатокомпонентних сплавів перехідних металів вказують на їх здатність до забезпечення комплексу необхідних функціональних характеристик захисних зносостійких покриттів. В даній роботі було проведено дослідження карбідних покриттів на основі багатокомпонентних систем W-Ta-Nf-Ti-Mo-Cr-Al-V-C. Робота складається з чотирьох послідовних основних розділів.

У першому розділі описано теоретичний матеріал стосовно багатокомпонентних вуглецевмісних покриттів, а також проведено широкий літературний огляд останніх досліджень в сфері багатокомпонентних покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення. В цей розділ були включені кілька оглядових статей та інші роботи, що стосуються, переважно фазового та елементного складів покриттів, їх мікроструктури, а також властивостей. Особливо було виділено дослідження механічних та трибологічних властивостей. Частина робіт присвячена нітридним покриттям.

Другий розділ включає в себе інформацію стосовно методики отримання покриттів та їх дослідження. Покриття були отримані шляхом іонного розпилення стрижня, складеного з шайб різних елементів. При цьому покриття конденсувалися на підкладки, що розмішені на внутрішній поверхні труби. Надалі були досліджені елементні склади покриттів та їх фазовий стан, а також морфологія поверхні та мікротвердість. У третьому розділі проведений аналіз експериментальних результатів отриманих за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), рентгенівської дифракції (XRD), просвітлювальної електронної мікроскопії (TEM), растрової електронної мікроскопії (SEM) та досліджень на мікротвердість. Четвертий розділ охоплює деякі питання охорони праці.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Для належного функціонування захисних покриттів, їх робочі характеристики мають бути забезпечені відповідними фізичними характеристиками, такими як мікротвердість, тріщиностійкість, адгезія, корозійна стійкість, трибологічна стійкість, жаростійкість, стійкість до радіаційного випромінювання та ін. На даний момент технології, пов'язані з багатоконпонентними системами, все частіше використовуються для створення покриттів з високими значеннями вищевказаних властивостей. Можливість використання різних комбінацій елементів у їх складі стала причиною проведення цілого ряду експериментальних досліджень. Для більш широкого опису наявних наукових здобутків у сфері багатоконпонентних покриттів, розглянемо, спершу, появу та історичний розвиток концепції високоентропійних сплавів.

### 1.1. Поява концепції ВЕС (HEA)

Історія досліджень багатоконпонентних покриттів бере свій початок у 2004 році. Саме тоді в двох окремих роботах опублікованих Cantor та ін. та Yeh та ін. була введена концепція високоентропійних сплавів (ВЕС, англ. – HEA, high entropy alloys). Ними були досліджені сплави, що містять у своєму складі п'ять основних елементів з концентрацією кожного в межах 5-35 ат.%. Зокрема, Cantor та ін. вивчали литі зразки сплавів з еквіатомною концентрацією великої кількості різних елементів (до 20-ох). В них було виявлено фазу твердого розчину, збагаченого на Co, Cr, Fe, Mn та Ni. Подальше вивчення литого сплаву з лише цих елементів виявило однофазову ГЦК структуру. Таким чином, еквімолярна CoCrFeMnNi фаза стала першою описаною ВЕС фазою і відома нині під назвою «Cantor alloy» (сплав Cantor-a). Тим не менше, вплив ентропії на фазову стабільність в цій роботі не обговорювався. Проте кілька місяців потому Yeh та ін. опублікували дослідження кількох сплавів зі складом  $Al_xCoCrCuFeNi$ , виготовлених

за допомогою дугового плавлення і подальшого відпалу. Виявилось, що залежно від вмісту алюмінію сплав кристалізувався або в ГЦК, або в ОЦК, або в суміш цих двох типів решіток структуру. Формування однофазного сплаву в цій роботі пояснювалось стабілізуючим ефектом ентропії змішування, а тому концепція ВЕС була впроваджена як новий напрямок розробок в сфері металургії [1, 2].

В літературі пропонувались різні визначення ВЕС. Спершу, як було вказано вище, було запропоновано розглядати ВЕС як сплав, що складається не менш як з 5 основних елементів з вмістом 5-35 ат.% кожного, що може передбачати також і не еквімолярну композицію. Деякі ж автори скорочують визначення лише до сплавів з еквімолярними концентраціями. Інші визначення базуються на конкретному значенні ентропії змішування ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ). Згідно до них, її значення для ВЕС мають бути, наприклад, обов'язково вищими за  $1.61R$  (де  $R$  - універсальна газова стала), а в протилежному випадку – такі сплави слід відносити до класу «сплавів з середньою ентропією». При цьому, зазначимо, що дане значення є довільним. В дійсності, для ВЕС важливим є лише те, щоб величина ентропії змішування була достатньо високою для того, щоб фаза твердого розчину стала найстабільнішою (мала найнижчу енергію Гіббса) при заданій температурі [2].

## 1.2. Ефекти, що визначають ВЕС

Таким чином, головна особливість ВЕС може бути визначена наступним чином: формування однофазового, стабільного, термодинамічно-стійкого і міцного твердого розчину заміщення переважно з ГЦК або ОЦК решіткою [26]. Ця особливість вже, в свою чергу, забезпечується чотирма основними «ефектами ВЕС» [2]:

- Ефект високої ентропії
- Спотворення кристалічної решітки
- Сповільнена дифузія



- Ефект змішування ('cocktail' effect)

Враховуючи, що четвертий ефект, полягає у появі непередбачуваних синергетичних ефектів, коротко розглянемо лише перші три ефекти.

### 1.2.1. Висока ентропія

Ентропія змішування ( $\Delta S_{mix}$ ) довільного твердого розчину з  $N$  складових визначається наступним чином:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \quad (1.1)$$

Де  $c_i$  – атомна концентрація  $i$ -го елемента;

$N$  – кількість складових елементів;

$R$  – універсальна газова стала.

У випадку, коли в склад сплаву входить п'ять елементів з еквімолярною концентрацією, ентропія змішування буде мати значення  $\Delta S_{mix} = 1.61R$  (саме звідси і було обрано вказане раніше значення ентропії для визначення ВЕС). В першому наближенні можна припустити, що вільна енергія Гіббса  $\Delta G_{ss}$  залежить лише від ентальпії змішування ( $\Delta H_{mix}$ ) та ентропії змішування ( $\Delta S_{mix}$ ), нехтуючи, наприклад, вібраційною ентропією:

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.2)$$

Де  $\Delta H_{mix}$  – ентальпія змішування;

$\Delta S_{mix}$  – ентропія змішування;

$T$  – температура.

Таким чином, як видно з співвідношення (1.2), фаза твердого розчину може бути термодинамічно стабільною в тому випадку, якщо значення ентропії змішування для неї

достатньо велике, а її ентальпія достатньо низька, порівняно з значеннями для інтерметалічних фаз. Також зрозуміло, що стабільність твердого розчину на противагу інтерметалідам, повинна збільшуватись з температурою.

### 1.2.2. Спотворення решітки

В розробці традиційних сплавів передбачається наявність розчинної речовини та розчинника. На відміну від цього, принциповою властивістю ВЕС є формування неупорядкованого твердого розчину, де атоми складових елементів мають рівну ймовірність зайняти вузли кристалічної решітки. Внаслідок цього, з урахуванням відмінності значень атомних радіусів різних елементів сплаву, кристалічна решітка зазнає спотворення. Цей механізм графічно можна зобразити так (рис. 1.1) [26].

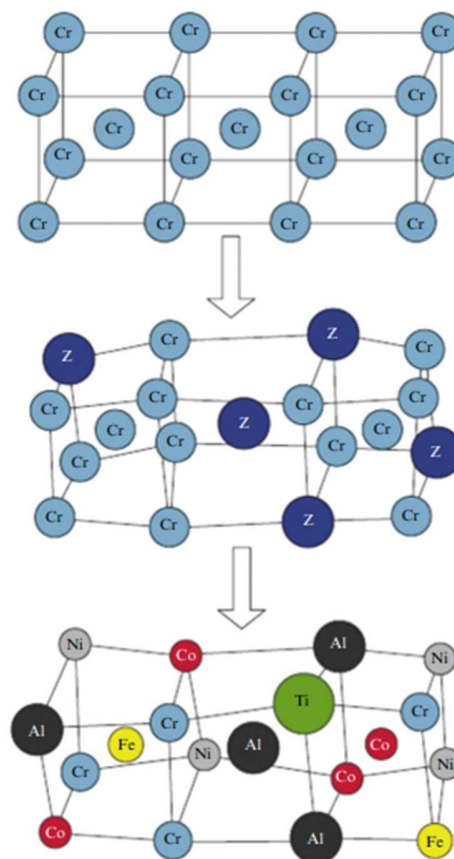


Рис. 1.1. Схема формування спотвореної решітки на прикладі ОЦК-решітки багатокompонентного сплаву  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ .

Чисельно, міра спотворення решітки характеризується, так званим, дельта-параметром ( $\delta$ -parameter):

$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.3)$$

Де  $c_i$  – концентрація  $i$ -го елемента;

$r_i$  – атомний радіус  $i$ -го елемента;

$\bar{r}$  - середній атомний радіус.

Вивчення багатьох сплавів показало, що значення  $\delta$  має бути меншим за 6.4% для формування твердого розчину. У випадку, коли  $\delta > 6.4\%$ , це призводить до аморфізації. Багато досліджень показують, що дельта-параметр є гарним інструментом для прогнозування формування ВЕС [2].

### 1.2.3. Сповільнена дифузія

Внаслідок, вже зазначеної вище, властивості атомів різних елементів з рівною ймовірністю займати вузли решітки у ВЕС, потенціальна енергія між вузлами кристалічної решітки змінюється. Такі флуктуації потенціальної енергії міжатомного зв'язку сповільнюють кінетику дифузії. Внаслідок низької динаміки дифузії атомів в багатокомпонентних системах, ВЕС отримують ряд додаткових властивостей. Серед них - повільний ріст зерен, міцність при високих температурах, та формування наноструктур [2, 26].

**Таким чином, висока ентропія змішування, викривлення решітки та сповільнена дифузія забезпечують всі основні властивості ВЕС, що являють собою однофазні, стабільні, термодинамічно стійкі і міцні тверді розчини заміщення переважно з ГЦК або ОЦК решіткою.**

Через множинність визначень, розглянуті нами сплави, в літературі мають різні назви, такі як складні концентровані сплави (ССА - complex concentrated alloys), багато-

основно-елементні сплави (МРЕА - multi-principal element alloys), композиційно складні сплави (ССА - compositionally complex alloys), безосновні сплави (baseless alloys), та багатокомпонентні сплави (multicomponent alloys). В рамках даної роботи в подальшому, в якості основної, буде використовуватись остання назва.

### 1.3. Взаємодії вуглець-метал в періодичній таблиці

Після отримання багатообіцяючих результатів в дослідженнях ВЕС, питання чи може ця концепція бути розширена до сполук з р-елементами (13-16 групи періодичної таблиці) було очевидним. Тому наступним кроком у вивченні ВЕС стали досліди Chen та ін. у 2004 році. Вони розпилювали мішені ВЕС компаунда в реактивній азотовмісній атмосфері і вперше отримали високоентропійні нітриди (ВЕН). З продовженням досліджень ВЕН на базі інших сплавів, концепція була розширена ще далі і включила в себе високоентропійні оксиди (ВЕО), бориди (ВЕБ), а також високоентропійні карбіди (ВЕК). На даний момент більшість досліджень було присвячено нітридним та карбідним багатокомпонентним системам. В рамках даної роботи досліджувались карбоновмісні покриття, тому в цьому огляді буде розглянуто в першу чергу їх, проте частково слід приділити увагу і нітридним покриттям, як їх «конкурентам». Тож спершу розглянемо деякі аспекти взаємодії перехідних металів з вуглецем, а потім перейдемо до конкретних досліджень покриттів на базі багатокомпонентних карбідів та нітридів.

Для розуміння фазової стабільності та елементних сегрегацій в вуглецевмісних багатокомпонентних матеріалах необхідно розглянути бінарні взаємодії їх компонентів з вуглецем. Особливо слід приділити увагу взаємодіям перехідних металів в групах 4-11 та Al, що є розповсюдженим елементом у ВЕС. Здатність різних елементів до утворення карбідів графічно виглядає так (1.2).

	1																18	
1	H																He	
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

		Carbide type			
Carbon affinity	Strong	A	Metallic	A	Covalent
	Weak	A		A	Saline

Рис.1.2. Здатність елементів періодичної таблиці до формування карбідів [3].

Як видно, ранні перехідні метали груп 4-6, типово, є сильними карбідоутворювачами. Прикладами таких карбідів є сполуки TiC, ZrC, TaC та WC. Зазвичай, міцність зв'язку M-C (M – перехідний метал) зменшується з 4 до 11 групи. Наприклад, ентальпія утворення ZrC (-103 kJ/mol) менша ніж WC (-41 kJ/mol), проте всі елементи 4-6 груп формують термодинамічно-стабільні карбіди. На противагу, термодинамічно не стабільні карбіди формуються у групах 8-11. Кристалічна структура карбіду також залежить від металу. Ранні перехідні метали груп 4-6, зазвичай, утворюють монокарбіди NaCl структури, проте Mo і W формують багато різних фаз, включаючи гексагональні фази з WC структурою. Cr, так само як і Fe, Ni і Co, де співвідношення радіусів  $r_c/r_M > 0.59$  в основному формують складні карбідні структури типу Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Знаючи основні тенденції у періодичній таблиці до формування монокарбідів, можемо грубо прогнозувати відповідні тенденції в ВЕС-С системах. При додаванні малих кількостей вуглецю в ВЕС на базі металів 4-6 груп, ми маємо отримати твердий розчин з атомами С в проміжних областях. Більшість таких ВЕС, типу HfNbTiVZr кристалізуються в ОЦК структуру. В ОЦК металі атоми С займають октаедральні області, а тому в чистих металах розчинність С дуже низька, з огляду на маленький розмір цих областей (наприклад у Та при 2843 °С розчинність С досягає значення лише

близько 7 ат.%). З цієї причини можна припустити, що і у ВЕС відповідних металів розчинність С буде такою ж, проте через наявність ефекту спотворення решітки можна очікувати більш широкий спектр розмірів проміжних областей. До того ж, можна очікувати появу ефекту кластеризації, внаслідок займання атомами С областей поблизу атомів, що утворюють найміцніший зв'язок з карбоном, тобто атомів 4-ої групи. Зауважимо, що ефект підвищеної розчинності та кластеризації в ВЕС-С ще не був достатньо прояснений і тому залишається цікавою темою для майбутніх досліджень.

Зі збільшенням вмісту вуглецю, буде досягнута максимальна розчинність і почнуть утворюватися карбіди. Швидше за все, слід очікувати переважне утворення карбідних зерен із найміцнішими карбідоутворювачами (наприклад, TiC). При ще більш високому вмісті вуглецю, очікується одна карбідна фаза. При вмісті вуглецю > 50 ат.%, слід очікувати формування вільних вуглецевих фаз, таких як графіт, або аморфна фаза вуглецю на границях зерен між карбідними зернами подібно до того, як це відбувається в бінарних та потрійних системах.

У випадку, коли в склад ВЕС входять слабкі карбідоутворювачі (наприклад CoCrFeMnNi - Cantor alloy) очікується повністю інша поведінка. В них, при зростанні вмісту С вище за межу розчинності, одразу починають утворюватись вільні вуглецеві фази. У випадку, коли до складу ВЕС входять декілька сильних карбідоутворюючих елементів і декілька слабких, нам слід очікувати формування багатофазного матеріалу з карбідними, металічними і (або) інтерметалічними фазами. Однак, в деяких випадках, також можна отримати метастабільний твердий розчин карбіду.

Таким чином, спектр гомогенності багатокомпонентних карбідних фаз відрізняється від традиційних бінарних чи потрійних матеріалів, через різноманітність можливих проміжних областей у викривленій кристалічній решітці ВЕС. Поряд з цим, поведінка системи, в залежності від вмісту вуглецю може бути грубо спрогнозована, відштовхуючись від її компонентів та їх здатності утворювати монокарбіди [2].

#### 1.4. Магнетронне розпилення

На даний момент більшість ВЕС виготовляються за допомогою дугового плавлення та лиття. Проте розміри таких сплавів є обмеженими з одного боку, з іншого ж боку, їх виготовлення є досить дорогим. Вартість виготовлення багатокomпонентного сплаву, на відміну від розповсюджених, зростає через включення в нього дуже дорогих елементів на кшталт Nb, W, Cr, V, Ni, Ti, та Co. Поряд з цим, став з'являтися інтерес до створення функціональних покриттів на базі ВЕС. Створення покриттів виявилось більш дешевим та більш перспективним напрямком у вивченні багатокomпонентних сплавів, з огляду на можливість їх широкого застосування в різних прикладних цілях. Найбільш розповсюдженим методом нанесення тонких багатокomпонентних покриттів є метод магнетронного розпилення (magnetron sputtering / sputter deposition).

За допомогою цього методу, стехіометрію покриття можна легко контролювати, змінюючи параметри процесу під час розпилення та хімічний склад заданої мішені, що розпилюється іонами робочого газу (зазвичай аргону). Крім того, завдяки зручності включення здатного до реакції газу під час осадження, такого як N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> або C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, плівки ВЕС нітриду, оксиду або карбіду легко синтезуються, що дає нам ефективний спосіб дослідження нових ВЕС систем. Відповідно до різних форм магнетронного розпилення, плівки ВЕС зазвичай наносяться трьома різними способами. Коротко розглянемо кожен з них.

По-перше, плівку можна безпосередньо підготувати за допомогою мішені ВЕС, що дозволяє добре контролювати стехіометрію плівки, і тому робить цей спосіб дуже розповсюдженим. Неважко зробити так, щоб осаджені плівки мали таку саму стехіометрію, що і вихідний сплав мішені, навіть якщо окремі елементи мають різні коефіцієнти розпилення, оскільки склад поверхні мішені врівноважується після передрозпилювального етапу. Крім того, збуджені атоми можуть швидко вгамовувати

конденсацію ( $\sim 10^9$  K/c) для тонких плівок, таким чином мінімізуючи коливання концентрації у плівках. Однак виготовлення мішені ВЕС є трудомістким процесом.

По-друге, плівки ВЕС можуть бути виготовлені шляхом спільного розпилення декількох металевих мішеней та складених мішеней. Ця методика дозволяє осаджувати багатокомпонентні плівки в широкому діапазоні хімічних композицій, уникаючи складного процесу підготовки мішені. Стехіометрією можна керувати, змінюючи потужності розпилення мішеней та відносну поверхневу частку кожного елемента в заданій мішені. Однак, отримати бажану плівкову композицію шляхом зміни параметрів осадження складніше.

По-третє, багатокомпонентні покриття можна осаджувати за допомогою порошкових мішеней. Порошкову мішень легко виготовити шляхом вибору необхідних металевих порошоків, зважування, перемішування та холодного пресування порошкової суміші. Це швидкий і гнучкий метод, оскільки кількість магнетронів зменшується до одного, а склад мішеней регулюється зміною вагових часток окремих порошоків. Недолік цього способу полягає в тому, що порошки повинні бути дуже добре перемішані, щоб забезпечити однорідну композицію по всіх напрямках мішені. Braeckman та ін. успішно осаджили тонкі високоентропійні плівки AlCoCrCuFeNi, розпилюючи пресовані порошкові мішені з різними композиціями елементів [1].

## 1.5. Багатокомпонентні карбідні (та нітридні) покриття

### 1.5.1. Оглядові статті

Після загального огляду теми, перейдемо до конкретних досліджень багатокомпонентних покриттів. Відмітимо кілька корисних узагальнюючих статей, опублікованих останнім часом. Приміром, у літературних оглядах [1–3] міститься в достатній кількості інформації, щодо технологій формування високоентропійних покриттів, їх мікроструктури, та відповідних властивостей: механічних, стійкості до окиснення та



корозії, біосумісності, та ін. Автори [1] приводять декілька таблиць, що підсумовують дослідження, розглянуті в ній. Одна з них стосується високоентропійних нітридних покриттів, нанесених, переважно, методом магнетронного розпилення. Дана таблиця приведена нижче (таблиця 1.1). Добре видно, яким чином варіювання елементного складу високоентропійних покриттів впливає на їх мікроструктуру та властивості. Зокрема, відмітимо, що покриття, які містять у своєму складі в основному перехідні метали 4-6 груп та Al, мають впорядковану структуру (ГЦК) та високі значення твердості (до 66 ГПа). Чим більше їх склад відхиляється від цього правила, тим ймовірніше плівки будуть аморфними і матимуть низьку твердість. Враховуючи це і описані в попередніх підрозділах тенденції до формування карбідів, можна припустити, що включення лише перехідних металів, Al та C та до складу досліджуваного покриття добре відобразиться на його структурі та твердості.

З огляду на предмет даної роботи, особливу увагу слід звернути на статтю [2]. В ній описані концепції, що стосуються матеріалів з високою ентропією, питання того, як різні метали взаємодіють з вуглецем. Зокрема, стає зрозумілим, чому в дослідженнях вуглецевмістних багатокомпонентних плівок зазвичай присутні елементи перехідних металів, на кшталт Cr, Nb, V, Ta, Ti, W, та інші. Також в даній статті наведено результати досліджень, що стосуються об'ємних зразків вуглецевмістних багатокомпонентних матеріалів, проте автори не обходять стороною і питання тонких покриттів і зазначають, що перспективним напрямком використання карбідних високоентропійних сплавів є саме розвиток технологій нанесення покриттів відповідних матеріалів. Публікація [3] також приділяє увагу плівкам на основі карбідів перехідних металів, проте, лише подвійним та потрійним.

Композиція	ВЕС плівка покриття (N ат.% = 0)			ВЕС-нітридна плівка або покриття			Метод отримання	Пос. (ref.)
	Структура	Твердість (ГПа)	Модуль Юнга (ГПа)	Структура	Максимальна твердість (ГПа)	Максимальний модуль Юнга (ГПа)		
(AlCrMoTaTiZr)N	Аморфна	11,2	193	ГЦК	40,2	420	Магнетронне розпилення	[42]
(AlCrNbSiTiV)N	Аморфна	10,4	177	ГЦК	41	360	Незбалансоване магнетронне розпилення	[43]
(AlCrSiTiZr)N	Аморфна	11,5	-	ГЦК + Аморфна <sup>+</sup>	19,6	227,5	Магнетронне розпилення	[45]
(NbTiAlSiW)N	-	-	-	Аморфна	13,6	154	Магнетронне розпилення	[46]
(TiHfZrVNb)N	-	-	-	ГЦК	44,3	384	Дугове випаровування катода	[67]
(TiVCrAlZr)N	Аморфна	8,2	128,9	ГЦК	11	151	Магнетронне розпилення	[93]
(AlCrTaTiZr)N	Аморфна	9,3	140	ГЦК	32	368	Магнетронне розпилення	[94]
(TiVCrZrHf)N	Аморфна	8,3 ± 1,3	104,7 ± 3,1	ГЦК	23,8 ± 0,8	267,3 ± 4,0	Магнетронне розпилення	[95]
(AlCrMnMoNiZr)N	Аморфна	7,2	172	ГЦК	11,9	202	Магнетронне розпилення	[96]
(FeCoNiCuVZrAl)N	Аморфна	8,6	153	Аморфна	12	166	Магнетронне розпилення	[97]
(AlBCrSiTi)N	Аморфна	-	-	Аморфна	23	256,6	Магнетронне розпилення	[98]
(ZrTaNbTiW)N	Аморфна	4,7	120,0	ГЦК + ОЦК	13,5	178,9	Магнетронне розпилення + Іонна імплантація на основі плазми	[99]
(FeCoNiCrCuAlMn)N	ГЦК + ОЦК	4,2	-	Аморфна	11,8	-	Магнетронне розпилення	[119]
(FeCoNiCrCuAl0.5)N	ГЦК	4,4	-	Аморфна	10,4	-	Магнетронне розпилення	[119]
(AlCrTaTiZr)N	Аморфна	-	-	ГЦК	35,2	-	Магнетронне розпилення	[120]
(AlCrNbSiTi)N	-	-	-	ГЦК	36,7	-	Магнетронне розпилення	[121]
(AlCrTaTiZr)N	-	-	-	ГЦК	36	360	Магнетронне розпилення	[123]
(AlCrTaTiZr)N	-	-	-	ГЦК	35	350	Магнетронне розпилення	[124]
(TiZrNbHfTa)N	ГЦК сполуки <sup>+</sup>	5,4 ± 0	-	ГЦК	32,9 ± 1	-	Магнетронне розпилення	[127]
(TiVZrNbHf)N	ОЦК	8,1	-	ГЦК	66,0	-	Вакуумно-дугове нанесення	[128]
(AlCrTaTiZrSi)N	-	-	-	ГЦК	30,2	258	Магнетронне розпилення	[129]

Таблиця 1.1: Структури, твердості, значення модулів Юнга та методи отримання ВЕС нітридних плівок і покриттів, разом з відповідними ВЕС плівками і покриттями.

### 1.5.2. Дослідження (CrNbTaTiW)C покриттів, нанесених методом неактивного магнетронного розпилення кількох мішеней

Авторами публікацій [4–6] було досліджено високоентропійні плівки (CrNbTaTiW)C, нанесені методом неактивного магнетронного розпилення кількох мішеней при постійному струмі. Використовувались такі мішені: роздільна Ta/W (1:1), попередньо сплавлена Ti/Cr (1:1) та окремо мішені Nb та C. В результаті були отримані плівки товщиною 600 нм з вмістом вуглецю ~8 ат.%, а також без вуглецю, для порівняння. Звернемо увагу, що в даній роботі використовувався фактично такий же метод і дуже схожий елементний склад, проте розпилювались не плоскі мішені, а об'ємний стрижень, тому результати досліджень [4–6] найбільш підходять для розгляду.

Стаття [4] присвячена питанню елементного розподілу в таких плівках. Виявилось, що плівки без вуглецю мають полікристалічну структуру, натомість ті, що містять вуглець, - аморфну. Автори роблять припущення, що для отримання покриттів з високими експлуатаційними характеристиками можуть бути використані процеси контрольованої сегрегації та кластеризації потрібних елементів. Автори зазначають: «Очікується, що Ti сегрегація в чистому сплаві та формування карбідних кластерів в карбоновмістному сплаві буде мати сильний вплив, наприклад, на механічні властивості плівок. Цього не було досліджено в цій роботі, проте схоже, що контролювання процесів сегрегації та кластеризації може бути використано для тонкого налаштування плівкових властивостей». Цікавим спостереженням виявилось те, що при XRD (рентгенівська дифракція) та ПЕМ (просвічувальна електронна мікроскопія) аналізі, не було виявлено елементного перерозподілу чи вторинного фазоутворення. В протипагу, АРТ аналіз (атомне зондування) показав М-С кластеризацію в карбідоподібні структури. Це свідчить, що АРТ є необхідною критичною технікою для характеристики складних, мультикомпонентних сплавів таких, як ВЕС.

В статті [5] було досліджено механізми структуроутворення та мікротвердість багатокомпонентних систем  $(CrNbTaTiW)C$ , залежно від температури підкладок на які вони наносились у вигляді покриттів. Покриття, згідно XRD-досліджень, мають кубічну чи деформовану кубічну решітку. При 300 °C плівки мають типову стовпчасту мікроструктуру з шириною стовпця 30 - 50 нм, де кожен стовпчик складається з одного зерна, відділеного від субстрату до поверхні плівки. Однак при температурі 600 °C плівки щільніші і спостерігаються стовпці діаметром близько 20 нм. Виявилось, що в основному, менш щільні, стовпчасті плівки осідають при більш низьких температурах. Отже, при підвищенні температури субстрату з 300 до 600 °C покриття ущільнюються, при цьому мікротвердість зростає від 12 до 36 ГПа. Мікроструктура виявилась найважливішим фактором для високої твердості. Менш щільні Nb-збагачені плівки і майже-еквімолярні плівки, осаджені при низьких температурах, виявляли найменшу

твердість (12 ГПа), тоді як дуже щільні, Ta/W-збагачені, високотемпературні плівки були найтвердішими (36 ГПа). З цього можна зробити висновок, що для покращення характеристик покриття температура нанесення має бути достатньо високою, а в складі покриття бажаними елементами є Ta і W, на противагу Nb.

За тією ж технологією [4], автори роботи [6] отримали покриття (CrNbTaTiW)C з різними концентраціями вуглецю та металів та досліджували їх твердість та тріщиностійкість. Виявилось, що додавання 8 ат. % вуглецю в TaW-збагачених зразках призводить до формування перенасичених твердих розчинів з вуглецем, не формуючи карбідів. Основним ефектом вуглецю виявилось значне зменшення зерна, тобто скорочення стовпців в діаметрі від приблизно 35 до 10 нм. Це явище веде до збільшення твердості з 14.7 до 19.1 ГПа. Наноіндентація показала, що такі покриття суміщають в собі керамічну твердість з високою стійкістю до тріщин, що є наслідком унікальної мікроструктури (малі зерна з когерентними границями). Ці результати свідчать, що перенасичення вуглецю в ВЕС плівках може бути перспективним концептом для комбінування підвищеної твердості з високою стійкістю до тріщин.

### 1.5.3. Дослідження нітридних та карбідних покриттів на основі (TiZrNbHfTa) ВЕС, нанесених шляхом реактивного магнетронного розпилення

Авторами робіт [7,8] було вивчено наноструктуровані мультикомпонентні покриття (TiZrNbHfTa)N та (TiZrNbHfTa)C, отримані методом магнетронного розпилення чистих металевих мішеней із Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в реактивних газових атмосферах Ar+N<sub>2</sub> та Ar+CH<sub>4</sub> відповідно. Для обох випадків, було виявлено ГЦК нанокристалічну структуру твердого розчину з (111) текстурою. Середній розмір кристалітів знаходився в межах 5÷7 нм. Натомість металічні плівки склались з композитної структури твердого розчину ГЦК з (111) орієнтацією і розміром кристалітів 18 нм, та подвійних чи потрійних інтерметалічних сполук [7]. Було проведено порівняння з плівками TiN та TiC. В нітридах та карбідах твердих розчинів виявлено вищі значення мікротвердості з різницею в 10 ГПа для нітридів, та в 6 ГПа для карбідів

[7]. Найвище значення - для нітридної плівки  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$  - 33 ГПа. Проте найкращу зносостійкість було виявлено у  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$  покритті (швидкість зносу  $=0.8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), яке також показало найкращу поведінку при терті – коефіцієнт тертя зростає від мультикомпонентного карбиду (0.15) до відповідного нітриду (0.87). Таким чином, згідно [7], багатокомпонентні плівки більш тверді, мають кращі показники зношення та тертя. Більш міцна - нітридна. Більш зносостійка та з кращим коефіцієнтом тертя - карбідна.

Продовження цих досліджень у праці [8] показали, що при зростанні концентрації вуглецю в покриттях  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$  мікротвердість підвищується до 31 ГПа [8]. Було отримано покриття завтовшки 2 мкм. У всіх плівках виявлено тверді розчини з ГЦК структурою та розмірами кристалітів  $7,2 \div 13,5$  нм. Крім того, карбідні покриття з найвищим вмістом вуглецю демонстрували найвищу твердість ( $\sim 31$  ГПа), найкращу поведінку при терті ( $\mu = 0,12$ ) та найвищу зносостійкість ( $K = 0,2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). З цих двох досліджень можна зробити висновок про більшу перспективу покриттів перехідних металів з вуглецем, на противагу нітридним, адже вони мають більший спектр функціональних характеристик (зносостійкість, фрикційні характеристики), а при значному вмісті вуглецю впритул наближаються до нітридних по мікротвердості.

Було проведено ще одне дослідження багатокомпонентних нітридних покриттів з елементами Hf, Nb, Ti, V, Zr, нанесених методом реактивного магнетронного розпилення в атмосфері азоту [9]. Було використано наступні мішені: сегментована 50/50 NbZr, Hf, Ti, V. Товщина отриманих плівок становила  $\sim 1.2$   $\mu\text{m}$ . Виявилось, що на структуру, властивості та поведінку покриття впливає вміст гафнію. При 0–7 ат.% Hf – наявна одна фаза твердого розчину з кубічною решіткою. При 10–18 ат.% Hf - дві фази, кубічна та тетрагональна. Зі збільшенням вмісту гафнію незначно зменшувався  $\delta$ -параметр. На зображеннях РЕМ та ПЕМ спостерігалось, що покриття мають стовпчасту мікроструктуру з пошарапаними стовпцями. Зі збільшенням вмісту Hf, розмір стовпців зменшувався, а твердість зросла з 8 до 19 ГПа. Це зростання пов'язано зі зміною

мікроструктури. Таким чином, підвищення вмісту гафнію в покритті здатне підвищити його мікротвердість.

#### 1.5.4. Дослідження $(\text{CrCuNbTiY})\text{C}$ та $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{C}$ покриттів, нанесених методом реактивного магнетронного розпилення

У роботі [10], покриття  $(\text{CrCuNbTiY})\text{C}$  отримувались за допомогою реактивного магнетронного розпилення кількох мішеней, а саме Cr, Cu, Nb, Ti і Y мішеней у реактивній атмосфері  $\text{Ar}+\text{CH}_4$ . Отримано дві серії зразків з різним вмістом вуглецю, з товщиною покриттів 2 мкм. Дані покриття досліджувались на мікроструктуру та механічні і трибологічні властивості, залежно від температури розігріву підкладки. Температури варіювались від 80 до 650 °C. Було виявлено, що покриття склалися з сумішей кристалічного карбїду металу та вільних аморфних вуглецевих фаз з повністю щільними стовпчастими структурами. Карбїдний компонент мав наноструктурований твердий розчин ГЦК, з (111) переважною орієнтацією. Залишкова напруженість досягла найнижчих значень для температур осадження в інтервалі 300–500 °C, а твердість постійно зростала зі збільшенням температури, досягаючи максимуму для  $T = 650$  °C. Покриття, отримані при 500 °C і 650 °C представили найкращі трибологічні параметри. Тертя та поведінка при зношенні покриттів, як правило, покращувалася із збільшенням температури.

Плівки, збагачені вуглецем, мали більш дрібну мікроструктуру та кращі механічні і трибологічні характеристики. Це пояснюється тим, що в них, в значній частині формуються вільні вуглецеві аморфні фази, що обумовлює мікроструктуру і відповідні властивості. Таким чином, чим вища температура підкладки і чим більший вміст вуглецю, тим кращими є механічні та трибологічні властивості покриттів.

В роботі [11] продемонстровано можливість формування покриттів високоентропійних карбїдів шляхом реактивного магнетронного розпилення мультикомпонентного сплаву  $\text{TiZrHfVNbTa}$  в атмосфері  $\text{Ar}+\text{C}_2\text{H}_2$  з температурою

підкладки  $260\div 280^{\circ}\text{C}$ . Зростання концентрації ацетилену вище 12 об.% пов'язане з виникненням високоентропійного твердого розчину на базі ОЦК решітки, при цьому швидкість нарощування покриття значно зменшується. Слід відмітити значне зростання періоду ОЦК решітки при 20 об.%  $\text{C}_2\text{H}_2$ , порівняно з покриттям, отриманим в чистому аргоні, що спричинено входженням і  $\text{C}_2\text{H}_2$ , і Ag в решітку. Визначено, що твердість покриттів з високоентропійного карбїду на основі мультикомпонентного сплаву TiZrHfVNbTa має значення в 43-49 ГПа та перевищує твердість відповідних монокарбїдів металів, що входять до складу сплаву. Коефіцієнт тертя під навантаженнями складав 0.14–0.16 а модуль Юнга був рівний 337 ГПа, що близько до значення карбїду хрому. Таким чином, Карбїдне покриття сплаву перехідних металів має хороші показники і мікротвердості, і тертя.

#### 1.5.5. Чисті багатокомпонентні покриття перехідних металів у порівнянні з карбїдними та нітридними покриттями, і об'ємними зразками

Багатокомпонентні плівки схожого складу було досліджено і в [12]. В даній роботі було вивчено вплив температури на фазову еволюцію HfNbTiVZr ВЕС тонких плівок. Показано, що їх фазоутворення сильно пов'язане з температурою підкладки. Для отримання HfNbTiVZr плівок використовувався метод неактивного магнетронного розпилення кількох мішеней з постійним струмом з умовами, схожими до [6]. Використовувались такі мішені: Hf, Ti, V та роздільна Zr/Nb. Підкладку розігрівали годину перед напиленням до кімнатної температури (не розігрівався),  $275^{\circ}\text{C}$ , та до  $450^{\circ}\text{C}$ . Нанесені при кімнатній температурі, плівки демонструють аморфну мікроструктуру та 6.5 ГПа твердості. При зростанні температури субстрату (від кімнатної до  $275^{\circ}\text{C}$ ) відбувається перехід від аморфної фази до однофазного ОЦК твердого розчину, в результаті чого, твердість зростає до 7.9 ГПа. Вища температура нанесення ( $450^{\circ}\text{C}$ ) веде до формування C14 або C15 фаз осаду в ОЦК матрицю та подальшого покращення механічних властивостей з піковим значенням твердості - 9.2 ГПа. Мікроструктура показала стійку залежність від температури субстрату, що обумовлює можливість

наростання аморфної, однофазної ОЦК, чи двофазної структури тонких плівок з різними механічними властивостями. Ці результати також показують, що тонкі плівки слідують іншим правилам фазоутворення ніж HfNbTiVZr об'ємні сплави. Таким чином, цей процес дозволяє виконувати "фазовий відбір" без подальшої обробки, як це зазвичай потрібно у випадку з об'ємними матеріалами.

Звернемо увагу, що у випадку, коли вуглець чи азот відсутні в багатокомпонентних покриттях, їх механічні властивості суттєво знижуються. Це зазначається як у оглядовій роботі [1] так і у дослідженні [12]. В такому випадку, в широкому спектрі мультикомпонентних покриттів значення максимуму мікротвердості становить лише лише  $9.2 \div 11.2$  ГПа [1,12].

#### 1.5.6. Стійкість багатокомпонентних покриттів до опромінення

Окрім згаданих вище досліджень наявний ще один пласт робіт, в яких багатокомпонентні покриття вивчалися на предмет радіаційної стійкості. Досліджень на стійкість багатокомпонентних покриттів не так багато і в цьому огляді деякі з них відмічено за посиланнями [13-19].

У роботі [13], де вивчали саме стійкість до опромінення тонких покриттів з трьома компонентами були отримані дві ОЦК плівки -  $Zr_{21}Hf_{46}Nb_{33}$  (товщина - 10нм) і  $Zr_{32}Hf_{30}Nb_{38}$  (товщина - 1мкм) методом магнетронного розпилення. Отримані зразки опромінювали високоінтенсивним пучком електронів з енергією 2МеВ. Egami та ін. зазначають, що принциповим механізмом пояснення радіаційної стійкості ВЕС є високі напруженості на атомному рівні, внаслідок різних розмірів атомів. Через різницю в атомних розмірах елементів, ВЕС мають великі напруженості на атомному рівні. Показано, що вони сприяють аморфізації ВЕС під опроміненням частинками. Опромінення частинками також вносить велику кількість теплоти, що локально плавить сплав, який кристалізується з високою швидкістю, одразу після плавлення. По причині високих значень напруженостей на атомному рівні та хімічної гетерогенності,



дислокаціям складно утворитись у ВЕС; рекристалізовані сплави матимуть менші щільності дефектів. Прості симуляції та результати експериментів з сплавами Zr-Hf-Nb, що показують вкрай високу стійкість до опромінення електронами, підтверджують такий висновок. Тому, ВЕС є гарними претендентами на використання в якості ядерних матеріалів.

В дослідженнях [14, 15] покриття опромінювались іонами гелію. У [14] TiZrN та TiZrAlN тонкі плівки (товщини відповідно 550 та 940 нм) були нанесені, використовуючи реактивне незбалансоване магнетронне розпилення елементних металічних мішеней. Дані покриття імпантували іонами He<sup>+</sup> з енергією 40 кеВ. У [15] плівки (TiHfZrVNb)N опромінювались більш високоенергетичними іонами (500 кеВ). В обох випадках покриття виявили хорошу стійкість до опромінення іонами.

У дослідженнях [16-18] багатокомпонентні нітридні плівки (TiZrHfVNbTa)N опромінювали негативними іонами золота Au<sup>-</sup>. Енергія іонів в усіх випадках становила 60 кеВ. Доза випромінювання також незмінна для всіх трьох досліджень і дорівнює 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. Для покриттів (TiZrHfVNbTa)N нанотвердість імпантованому шарі збільшується і потім поступово вирівнюється з глибиною проникнення [15]. В той же час, збільшення індексу пластичності в опроміненій області показує вишукану зносостійкість. В порівнянні з іншими дослідженнями опромінення важкими іонами виявляється, що отримані наноструктуровані покриття значно стійкіші до опромінення Au<sup>-</sup> іонами ніж монокристали та полікристали. В цілому, дослідження механічних властивостей показали, що опромінення іонами привело до покращення механічних властивостей покриттів через зміни в структурі матеріалу під іонним опроміненням. Таким чином, ми можемо зробити висновок, що такі покриття демонструють стійкість до опромінення, що робить їх перспективними для використання в різних галузях, зокрема - ядерній та хімічній.

У роботі [19] досліджували вплив високої дози  $N^+$  ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) іонної імплантації на наноструктуроване покриття з таким же елементним складом, як в [16-18]. А саме, яким чином опромінення впливає на мікроструктуру, елементну та фазову композицію, та на фізико-механічні властивості. В результаті імплантації у приповерхневому шарі покриття сформувалась багат шарова структура, що складалась з аморфного, нанокристалічного та наноструктурованого шарів. Концентрація азоту мала значення близько 90 ат. %, і зменшувалась з глибиною. В результаті імплантації твердість зменшується до 12 ГПа приблизно на глибину проєктивних іонів, а потім зростає з глибиною до значення 23 ГПа.

Таким чином можна стверджувати [13-19], що такі покриття можуть бути використані в якості матеріалів, стійких до дії високоенергетичних частинок, а отже, мають перспективи використання у сфері атомної енергетики. Можливо карбідні багатокomпонентні покриття в подальшому зможуть також проявити подібну здатність.

#### 1.5.7. Висновки

Отже, спираючись на приведений вище літературний огляд, можна говорити про перспективи практичного застосування багатокomпонентних карбідних покриттів. Вони здатні суміщати широкий спектр різноманітних функціональних характеристик, таких, як висока твердість в поєднанні з хорошими показниками тріщиностійкості, високі зносостійкість та фрикційні характеристики. Перевагою саме карбідних покриттів є наявність всіх цих характеристик у комплексі, що робить цей напрямок дуже перспективним.

Буде корисним, при цьому, використання у складі покриття важких металів, що здатні формувати тверді карбіди, при взаємодії з вуглецем. Серед них, гарними кандидатами виявились W, Ta, Hf, Ti, та Cr. Цей склад дуже схожий на досліджуваний у [4-6], з тією лише відмінністю, що в ньому, Nb, що негативно вплинув на твердість, замінено на Hf, який має зворотній ефект. До цього складу можна додати Mo.

Зауважимо, що на комплекс функціональних якостей покриттів добре впливає підвищений вміст вуглецю.

Відомо також, що при використанні у покритті прошарку Cr, безпосередньо контактуючого з підкладкою, адгезію покриття можна суттєво покращити [27–29]. З огляду на це, такий прошарок слід наносити першим. Відмітимо також, що для підвищення жаростійкості покриттів часто в якості їх складової використовують Al [20]. Проте, через його низьку температуру плавлення, для розпилення слід використати більш тугоплавкий сплав, що містить у складі Al, наприклад сплав ВТ6. Це може призвести до появи незначної кількості V у складі покриття, проте цей елемент є цілком прийнятним, як видно з літературного огляду.

Крім того, судячи з висновків огляду вище зазначених літературних джерел, доцільніше використовувати неактивне розпилення, з наявністю графітової мішені, замість суміші аргону з вуглецевмісними газами. Наприкінці, зауважимо, що для вирішення багатьох прикладних завдань є достатньо актуальна задача нанесення покриттів на внутрішні поверхні труб відносно малих діаметрів

Таким чином, враховуючи зазначене вище, мета даної роботи полягає в отриманні та вивченні фізичних властивостей карбідних покриттів багатокомпонентних систем, отриманих шляхом іонного розпилення стрижня, складеного з шайб металів W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву ВТ6 та C, співвісно розташованих всередині труби, відносно малого діаметра.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Підбір матеріалів відбувався на основі попередньо описаних досліджень. Було отримано багатокомпонентні покриття що містять наступні елементи: W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al, та мають підвищений вміст карбону.

Для формування покриттів такої системи було використано новий технологічний підхід, що передбачає іонне розпилення стрижня, складеного з шайб відповідних матеріалів та графіту. Цей спосіб нагадує неактивне магнетронне розпилення кількох мішеней, з тією відмінністю, що розпилюються не плоскі мішені а стрижень, що знаходиться в трубі, яка служить підкладкою для нанесених покриттів. Даний підхід є набагато більш зручним для вирішення багатьох прикладних задач, пов'язаних з нанесенням покриттів на внутрішню поверхню труб відносно малого діаметру. Схематично конструкцію стрижня та інших елементів зображено на рисунку 2.1.

Робота розпилювальної системи, з фізичної точки зору, базується на використанні тліючого розряду в атмосфері аргону. Підвищені струми і стабільність розряду визначає магнетронний ефект та ефект пустотілого катоду. Більш детально будова та принцип роботи розпилювального пристрою описано в [21, 22].

Дослідження з допомогою монопольного мас-аналізатора MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів  $\sim 10^{-12}$  Па показали, що в аргоні, що використовується як робочий газ, знаходиться значна кількість залишкових хімічно активних газів таких, як  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , та інші. Тому для того, щоб покриття не мали домішок та для підвищення стабільності розряду розпилювальної системи слід попередньо проводити очистку вакуумної робочої камери. В даному випадку глибока очистка аргону проводилась за допомогою методики, описаної в [23]. Для цього, попередньо, в робочій камері проводилося розпилення титану іншими магнетронами, внаслідок чого на внутрішній поверхні камери формувалась плівка, а зона розташування

розпилювача стрижня була захищена від потрапляння парів титану, завдяки спеціальним екранам. Як відомо, швидкість поглинання хімічно активних газів плівкою Ti приблизно на два порядки вища за швидкість поглинання Ar [24]. З цієї причини, тиск аргону зменшується повільно, а це дозволяє надалі звести до мінімуму парціальний тиск усіх зазначених вище газів до  $\sim 10^{-7}$  Па при майже незмінному тиску аргону. Було підібрано тиск робочого газу (Ar) в межах  $5 \div 7$  Па. Саме при цьому тиску розпилювач стрижня працює найбільш стабільно і швидкість конденсації є достатньо високою.

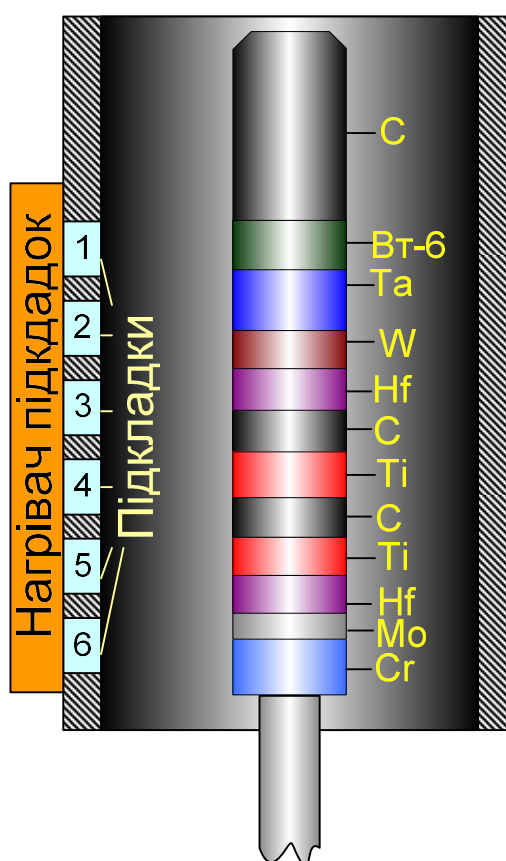


Рис. 2.1. Схематичне зображення розпилювального стрижня в трубі (1÷6–підкладки).

Процес розпилення стрижня відбувався в металевій трубі, що розміщена коаксіально відносно нього, як це видно на рис. 2.1. Таким чином, переміщуючи трубу відносно осі стрижня можна отримати багатокомпонентні покриття на внутрішній поверхні труби. Варіюючи розмір шайб відповідних матеріалів можна регулювати концентрацію цих матеріалів в покритті, а тому такий технологічний підхід дає можливість проводити дослідження, пов'язані з елементним складом покриттів.

Переміщуючи трубу знизу догори, вздовж вісі стрижня, можна послідовно наносити покриття на внутрішню поверхню труби. Всередині труби, як видно на рис. 2.1, розташовуються підкладки, що попередньо нагріваються. В залежності від потрібних методів подальшого аналізу покриттів використовувались потрібні матеріали підкладок, про що буде зазначено нижче.

Як можна помітити, значну частину стрижня складає графіт. Це зроблено поперше тому, що в покриттях передбачено високий вміст карбону, а по-друге з тієї причини, що графіт слабо розпилюється. Довжина стрижня складає 120 мм, а відстань між центрами крайніх підкладок (1-6) – 105 мм. Стрижень розпилювався іонами аргону, утвореними в тліючому розряді. Для проведення дослідження було обрано значення робочого тиску 5 Па. Потужність розряду становила 420 Вт. Температура ростової поверхні варіювалась в межах 300–320 °С. Температура підкладки вимірюється з допомогою термопар.

Шайби матеріалів стрижня розміщені в такому порядку не випадково. Цей порядок відповідає певним особливостям процесу нанесення. Спершу труба розміщується достатньо низько, щоб всі підкладки знаходились нижче хромової шайби. Підкладки розігріваються до температури 320 °С та вмикається розпилювач стрижнів при потужності розряду 420 Вт. Наступні 5 хв відбувається розігрівання підкладок та знегажування стрижня, положення труби залишається незмінним. Далі, протягом 30 хв труба разом з підкладками поступово переміщується до положення, що зображене

схематично на рис. 2.1. Внаслідок цього на всіх підкладках формується тонкий шар хрому. Саме цей матеріал має високу адгезію, а тому при його попередньому нанесенні, адгезія покриття в цілому підвищується. При поступовому переміщенні труби слід зменшувати потужність нагрівача підкладок тому, що температура ростової поверхні, при підйманні труби, збільшується завдяки тепловому опроміненню розігрітого стрижня. Таким чином, температура підкладок підтримується на потрібному рівні з відміткою в 320 °С. Далі, протягом 3 год покриття формуються, при незмінному положенні труби та стрижня, після чого, отримуємо готові покриття. Таким чином, завдяки даному складу стрижня та такому процесу нанесення є можливим отримання покриттів з підвищеною адгезією та різним елементним складом на всіх підкладках за один раз.

Дослідження покриттів нанесених на різні підкладки таким шляхом дадуть можливість передбачати розподіл по товщині елементного складу та відповідних властивостей багатокомпонентних покриттів, отриманих шляхом поступового переміщення труби вздовж вісі стрижня. Таким чином, при конструкції стрижня як на рис. 2.1., при поступовому переміщенні підкладок знизу догори, сформується багат шаровий композит, при цьому в кожному з шарів, починаючи з першого до останнього буде спостерігатись максимальній вміст таких елементів: Cr, Mo, Hf, Ti, C, Ti, C, Hf, W, Ta, Al, та C.

Зауважимо, що внаслідок дифузійного характеру руху розпиленних атомів та косинусоїдального розподілу напрямків розпиленних атомів [21], межі шарів композиту будуть мати розмитий характер. Розмитість границь між прошарками забезпечить делокалізацію внутрішніх механічних напружень на цих границях.

Матеріалами для підкладок слугували лабораторне скло, поліровані пластини металевого сплаву 12X18H10T, а також свіжі відколки КСІ. Покриття наносились на

відповідні підкладки залежно від того, для яких досліджень їх потрібно було підготувати. Отримані покриття в середньому були завтовшки 3.7 мкм.

Для дослідження морфології поверхні покриттів було використано растровий електронний мікроскоп (РЕМ) Inspect S50–В. Для дослідження їх елементного складу використовували EDX аналіз, на цьому ж мікроскопі. Фазовий склад та структуру покриттів було досліджено на приладах ДРОН 4 і ПЕМ–125. Мікротвердість по Вікерсу покриттів визначалася за допомогою приладу МПТ-3 при нормальному навантаженні на індентор  $P = 0.196$  Н. Середня довжина діагоналей відбитку індентора  $d$  дозволяла провести розрахунок твердості зразків за формулою

$$H_V = \frac{0,189P}{d^2} \quad (2.1)$$

Похибка вимірювання елементного складу не перевищувала 5 %, а мікротвердості 4.3÷5 %.



## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Перейдемо до обговорення отриманих результатів.

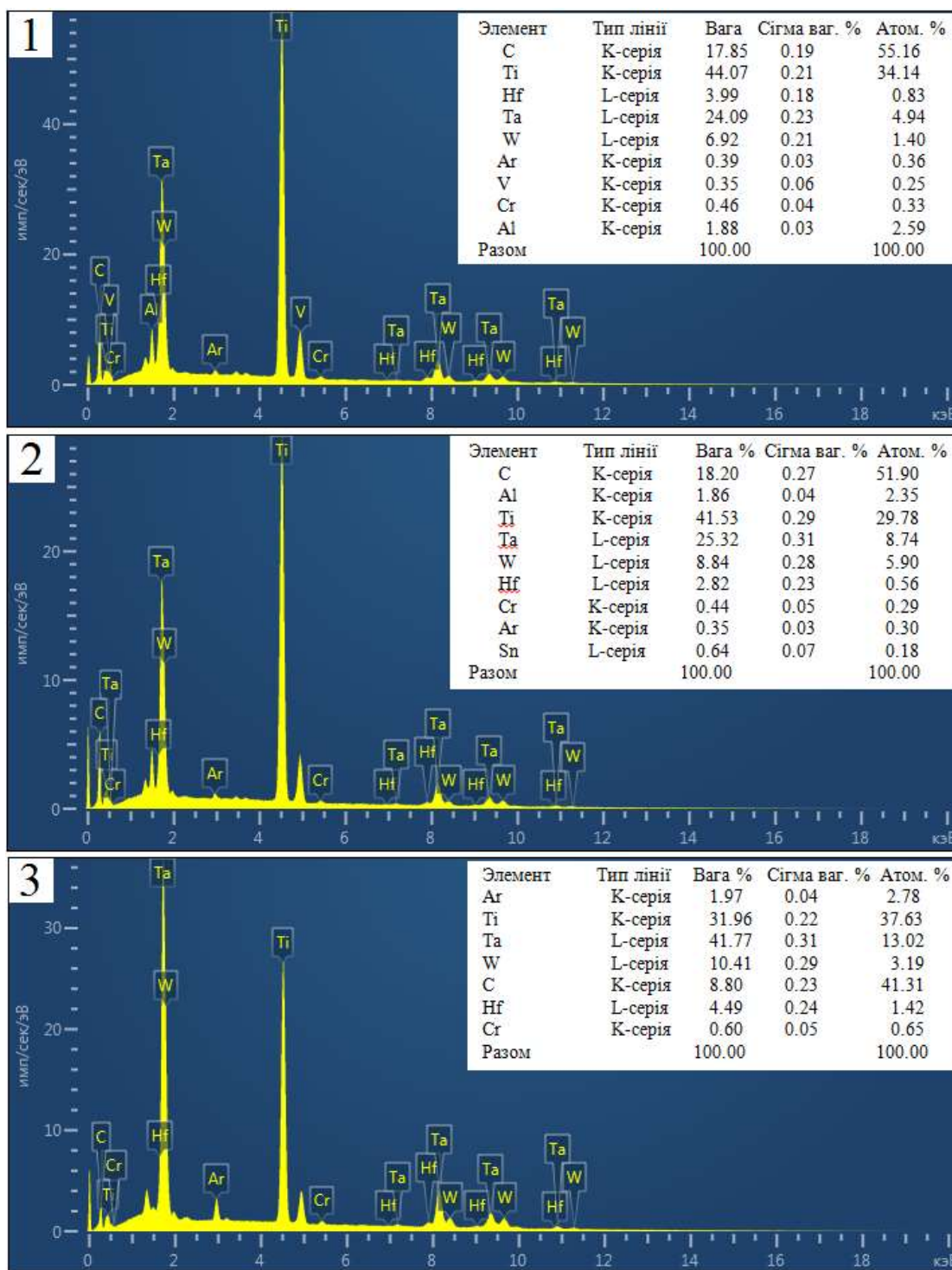
### 3.1 Елементний склад покриттів

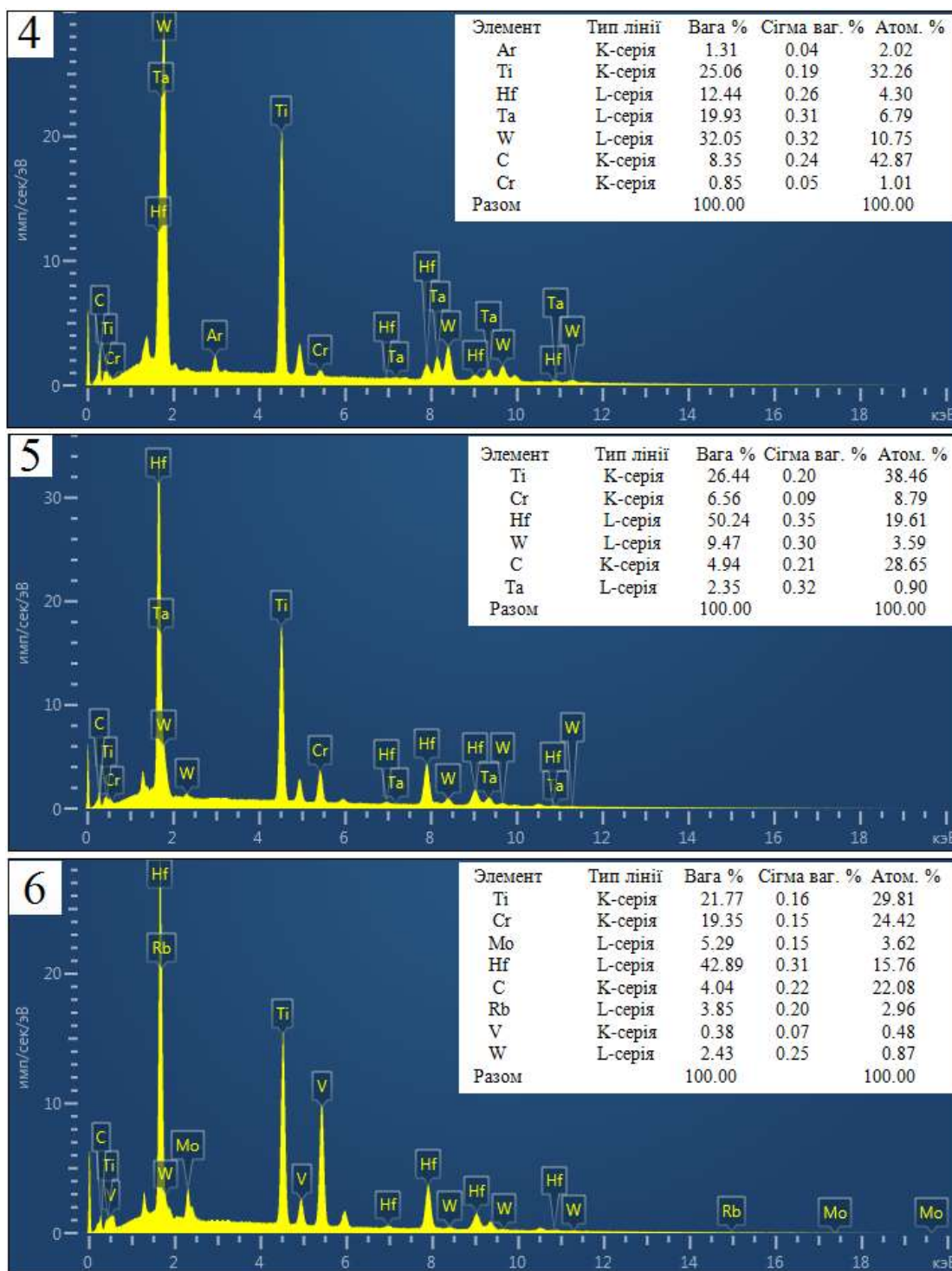
Нижче, на рис. 3.1 можна побачити характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів. На кожному рисунку вказано номер, що відповідає номеру підкладки, або покриття нанесеного на відповідну підкладку, згідно рисунку 3.1. Відповідно до експериментальних результатів, показаних на рис. 3.1. побудовано графік залежності елементного складу сконденсованих покриттів залежно від номера їх підкладки, тобто від положення підкладки відносно розпилюваного стрижня. Цей графік зображено на рис. 3.2.

Із представлених досліджень елементних складів можна зробити наступні висновки:

- За рахунок підвищеної кількості складової графіту в стрижні, всі покриття, без винятку, мають високий вміст вуглецю у своєму елементному складі. Як і слід було очікувати, спостерігаємо найвищу частку вуглецю в покриттях сформованих на підкладці 1 (~55 ат. %). В той же час, найнижча частка вуглецю міститься в покриттях, нанесених на підкладку 6 (~22 ат. %). Це й не дивно, з огляду на геометрію експериментальної установки (див. рис. 2.1). В інтервалі між цими значеннями концентрацій вуглецю спостерігається її складна залежність від номера підкладки (див. рис. 3.2). Отже, отримано покриття, що мають в своєму елементному складі підвищений вміст вуглецю
- Завдяки використанню шайби сплаву ВТ6 у складі стрижня, було отримано покриття на підкладках, позначених номером 1, які містять незначну частку Al у своєму складі (~2.6 ат. %).

Рисунок 3.1. Характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al (номера рис. відповідають номерам підкладок, на яких сконденсовані покриття).





- Для всіх підкладок, крім останньої, найбільшу концентрацію мають вуглець та титан, а тому наявна тенденція до утворення карбиду титану. Зазначені покриття не є еквіатомними. Проте в покриттях на підкладках під номером 6, маємо наближену до еквіатомної композицію металів Ti, Cr і Hf (див. рис. 3.2).
- Окрім основних елементів, з яких складається стрижень, виявлено й інші хімічні елементи. Те, що в складі покриттів в дуже незначній кількості присутні атоми таких елементів, як Sn, Rb і V пояснюється скоріше за все тим, що вони присутні в якості домішок в основних металах та сплаві ВТ6.

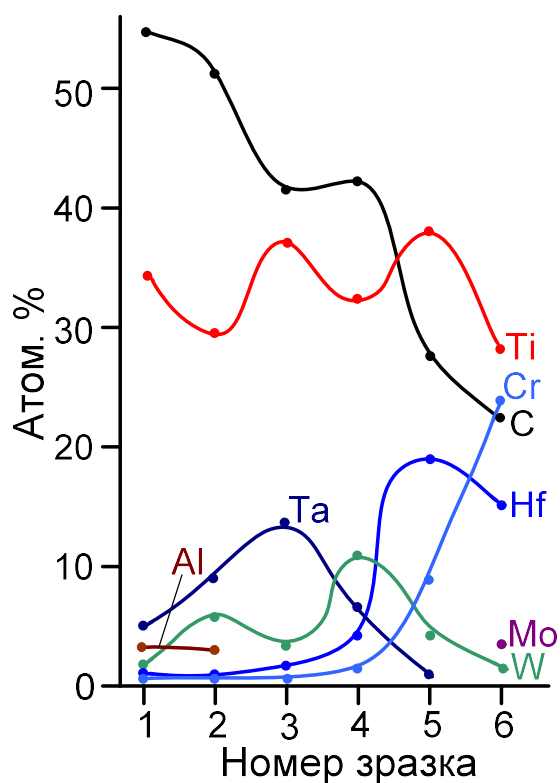


Рисунок 3.2. Залежності концентрацій основних хімічних елементів в покриттях від номера підкладки.

## 3.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів

### 3.2.1. XRD-аналіз

На рисунку 3.3 представлені рентгенограми покриттів, нанесених на відповідні скляні підкладки. Фазовий склад покриття нанесеного на першу підкладку відповідає ГЦК решітці  $Fm\bar{3}m$  просторової групи. Також розрахунок періоду решітки для першої рентгенограми встановив значення 0.4340 нм. Враховуючи, що в елементній композиції цього покриття присутні, в більшості, титан та вуглець, що формують сполуку TiC, можна сказати, що карбід титану є основною складовою даного зразку. Це підтверджує й те, що значення розрахованого періоду решітки ГЦК фази лише незначно більше за табличне значення періоду решітки сполуки TiC ( $a=0.4327$  нм). Таке відхилення можна пояснити тим, що атоми титану заміщуються в решітці атомами інших елементів таких, як Ta, W і Hf.

На рентгенограмах, що відповідають зразкам другої та третьої підкладки присутні дифракційні максимуми з індексами 111 і 222, а отже дана текстура росту є явно вираженою. Крім того, можна спостерігати, що при переході до цих покриттів дифракційні максимуми розширюються, а період ГЦК решітки поступово збільшується до значення 0.4435 нм. Отже, можна говорити про наявність процесу структурного розупорядкування за рахунок зростання концентрацій Ta, W і Cr в елементному складі цих покриттів.

Врешті, при подальшому переході до підкладок з більшими індексами дифракційні максимуми стають все менш вираженими і, на завершення, відбувається перехід до аморфної фази шостого покриття, що пояснюється підвищеними концентраціями у ньому Cr і Hf (див. рисунки 3.1 та 3.2). Динаміка процесу аморфізації та відповідні зміни елементних складів вказують на утворенням твердих розчинів за умови ослабленої взаємної дифузії різних атомів і, як наслідок, неможливості утворення інтерметалічних сполук або вкраплення кристалічних фаз окремих металів.

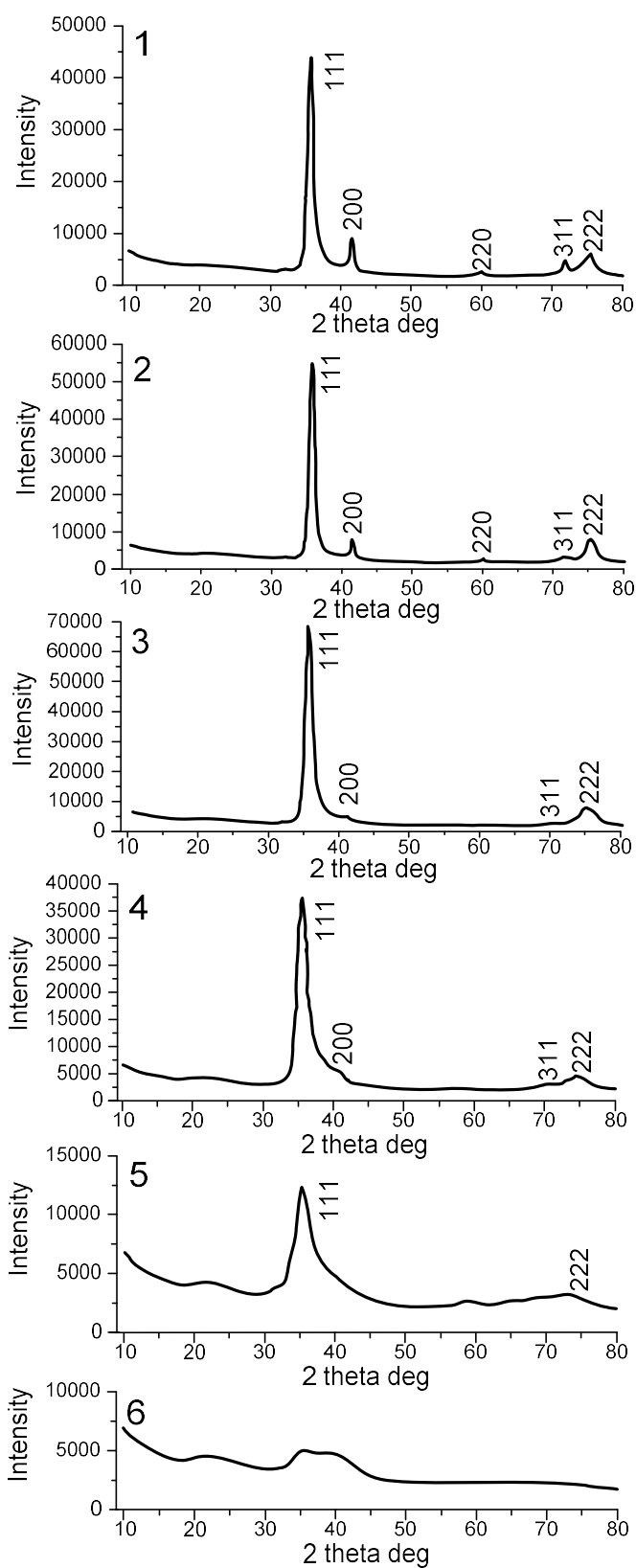


Рисунок 3.3 Результати рентгенофазових досліджень покриттів багатокomпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al.

При цьому однорідно перемішана система атомів в покриттях також унеможливило утворення карбідів окремих металів [25].

### 3.2.2. ПЕМ-аналіз

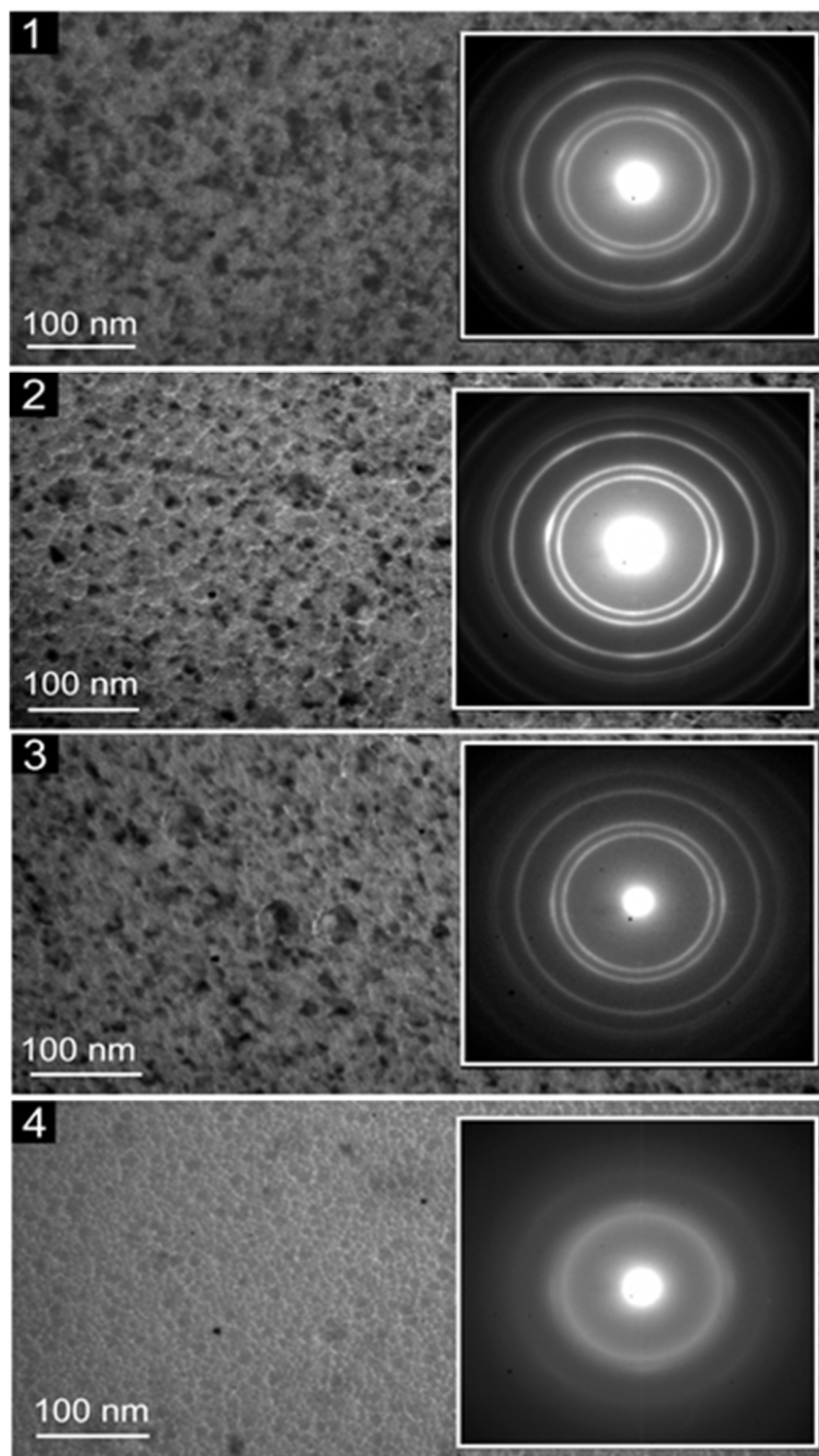
Як зазначалось в попередньому розділі, покриття були нанесені на різні підкладки для різних видів подальшого аналізу. Для вивчення покриттів за допомогою ПЕМ, покриття наносились на підкладки з КСІ. Проте для ПЕМ-досліджень мікроструктур та фазового стану багатокомпонентних плівок в цьому разі, при нанесенні покриттів з досить малою товщиною (товщина покриттів становила  $\sim 80$  нм) прошарок Cr, що відповідав за адгезію покриття в минулому досліді, не наносився.

На наступних рисунках (рис. 3.4 (а) та рис. 3.4 (б)) наведено зображення мікроструктур відповідних покриттів. Знову ж таки, в лівому верхньому куті позначено якій підкладці відповідає мікроструктура покриття. Також на кожному рисунку поруч зображено електроннограму відповідно до даного покриття.

Отже, як можна судити з результатів ПЕМ-досліджень, на підкладках 1-3 формуються конденсати з полікристалічною структурою з наявністю ГЦК фази. Період решітки ГЦК фази близький до періоду решітки карбіду титану TiC ( $a=0.34$  нм). Результати цілком відповідають очікуванням і є наслідком елементної композиції покриттів. Максимальний розмір кристалічних зерен становить близько  $10\div 15$  нм.

У покритті, нанесеному на підкладку під номером 2 можна спостерігати найбільш чіткі лінії електроннограм. Це, очевидно, можна пояснити тим, що елементна композиція відповідного покриття наближається до області гомогенності TiC. В свою чергу, інтенсивність ліній електроннограм, що відповідають підкладкам 1 та 3, знижується внаслідок дуже високої концентрації карбону в складі покриття першої підкладки та підвищення концентрацій Ta, W і Hf в покриттях на підкладці під номером 3.

Рисунок 3.4 (а) Зображення мікроструктур та електроннограм, отриманих при ПЕМ-дослідженнях багатокомпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і С (підкладки 1-4).





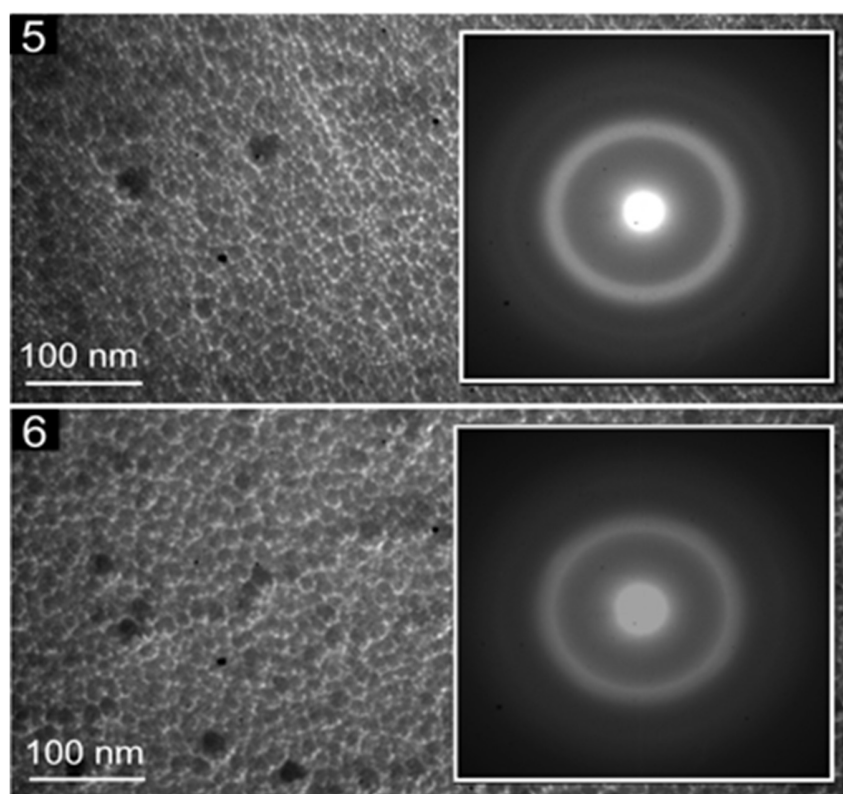


Рисунок 3.4 (б) Зображення мікроструктур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях багатокомпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і С (підкладки 5, 6).

Так само, як було видно з рентгенограм, дослідження на ПЕМ підтверджують, що при переході до покриттів підкладок 4-6 відбувається поступовий зсув у бік аморфного стану. Отже, наявна стійка відповідність між дослідженнями на ПЕМ та рентгенофазними дослідженнями.

### 3.2.1. ПЕМ-аналіз

Покриття завтовшки  $\sim 3.7$  мкм, нанесені на підкладки іншого матеріалу, були досліджені за допомогою ПЕМ. Зображення морфології поверхні покриттів, отриманих на ПЕМ представлено на рис. 3.5 (а) та 3.5 (б), у відповідності до номерів підкладок. Як видно з зображень, на поверхні покриттів підкладок 1 і 2 формуються пористі поверхневі

структури. Зауважимо, що саме ці покриття містять у своєму складі найбільше вуглецю. Внаслідок цього механічні характеристики цих покриттів будуть погіршуватись.

Можна припустити, що умовою формування пористої поверхневої структури є висока концентрація вуглецю, і у випадку, коли вона перевищує концентрацію гомогенного формування сполуки  $TiC$ , слід очікувати її утворення. Це припущення, в певній мірі, підтверджується тим фактом, що в покриттях на наступних підкладках, де дана умова не виконується (в них концентрація вуглецю менша за 42 ат. %) відсутня пористість.

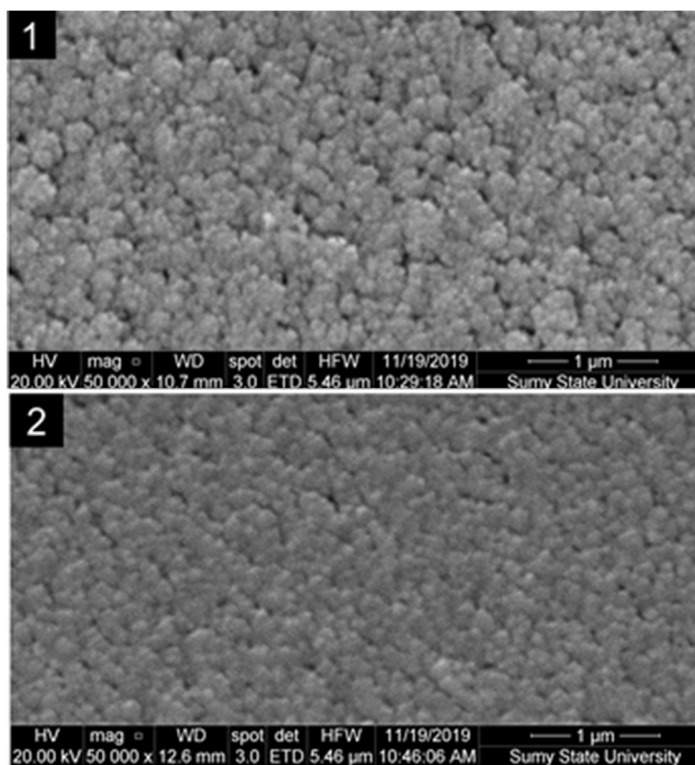
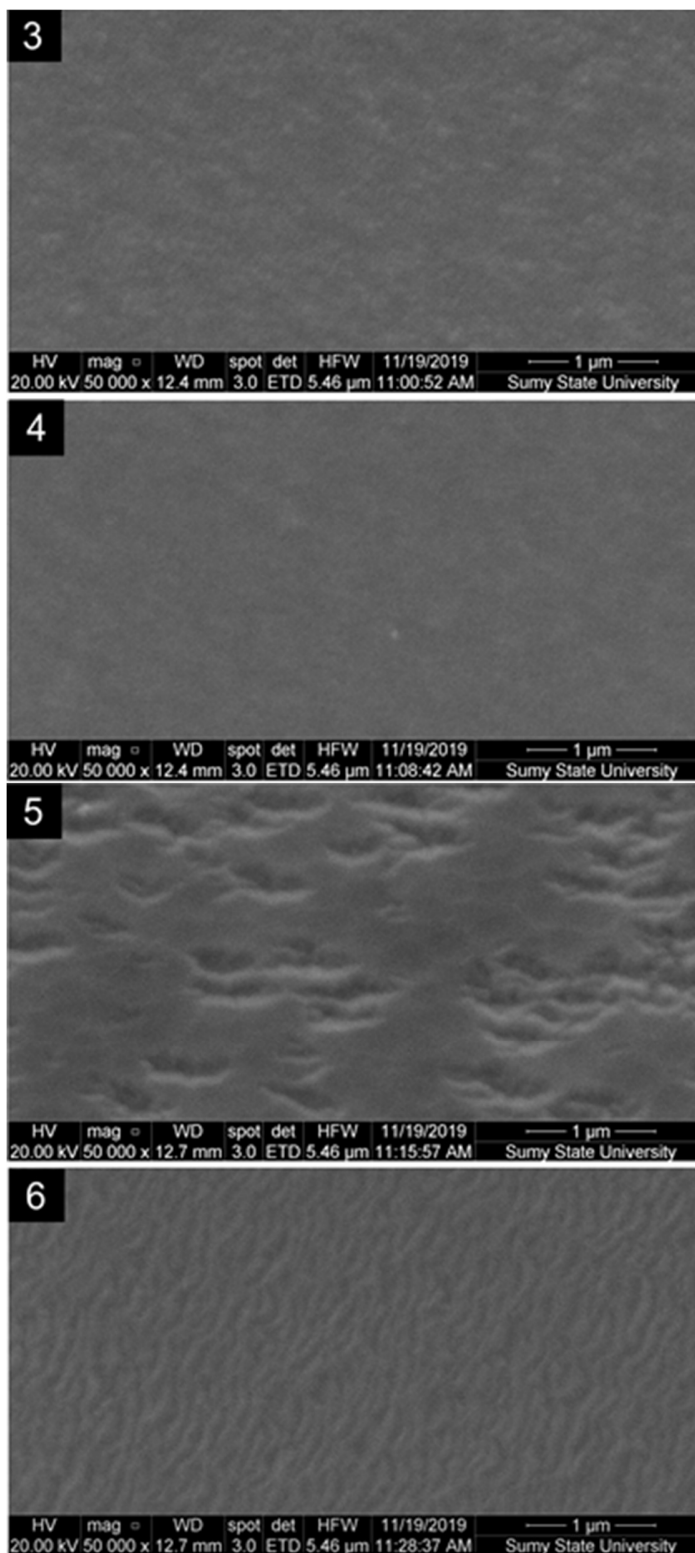


Рисунок 3.5 (а) Зображення морфології поверхонь покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C (підкладки 1, 2).

Рисунок 3.5 (б) Зображення морфології поверхонь покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C (підкладки 3-6).



### 3.3. Мікротвердість покриттів

Мікротвердість покриттів визначалась в середній частині підкладок. Значення мікротвердості, залежно від номера підкладки представлено графічно на рис. 3.6, нижче.

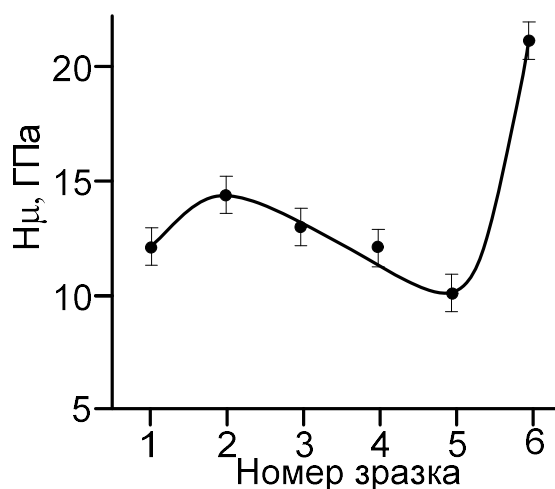


Рисунок 3.6 Залежність мікротвердості покриттів багатокomпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C від їх номера.

Слід зауважити, що на характер зміни мікротвердості впливає і елементна композиція покриттів, і морфологія поверхні (в т.ч. пористість). У покриттях підкладки під номером 6, що мають у своєму складі значну кількість Hf, Ti і Cr, також незначну кількість W і Mo спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа), не дивлячись на те, що вміст вуглецю у цьому покритті мінімальний (~22 ат. %). З огляду на аморфний стан покриттів, що мають найвищі значення мікротвердості по Вікерсу, можна стверджувати, що в них відбувається формування карбиду суміші таких елементів, як Hf, Ti, Cr, W та Mo. Зниження ж мікротвердості в покриттях з максимальною кількістю C (~55 ат. %), найбільш ймовірно, пов'язане з присутністю розвиненої системи пор, як це видно на рис. 3.5 (а).

## РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

### 4.1. Вимоги охорони праці до режиму праці і відпочинку користувача ПК

4.1.1 З метою уникнення перевантаження організму робочий день користувача ПК повинен проходити у раціональному режимі праці та відпочинку, який передбачає дотримання регламентованих перерв, їх активне проведення, систематичне проведення виробничої гімнастики, рівномірний розподіл завдань.

4.1.2 Загальний час роботи з відео терміналом не повинен перевищувати 50% тривалості робочого дня. Якщо виконання роботи пов'язане тільки з використанням комп'ютера, то при неможливості зміни діяльності необхідно робити перерви та паузи. Для робіт, які виконуються з великим навантаженням, слід робити 10 – 15 хвилинну перерву через кожну годину, для мало інтенсивної роботи такі перерви слід робити через 2 години. Кількість мікро пауз (до 1 хвилини) слід визначати індивідуально.

4.1.3. Форми та зміст перерв можуть бути різними: виконання альтернативних допоміжних робіт, які не вимагають великого напруження, приймання їжі та ін. На початку перерв виконується гімнастика для очей, під час однієї з перерв рекомендується проведення загальної гімнастики.

4.1.4. Виконання фізичних вправ з нормативним навантаженням протягом робочого дня рекомендується індивідуально, залежно від відчуття втоми. Гімнастика повинна бути спрямована на корекцію вимушеної пози, покращення кровообігу, часткову компенсацію дефіциту рухливої активності.

### 4.2. Вимоги техніки безпеки до користувачів ПК

4.2.1. Перед початком роботи. Перед початком роботи на ПК користувач повинен:

- пересвідчитися у цілості корпусів і блоків (обладнання) ПК;

- перевірити наявність заземлення, справність і цілість кабелів живлення, місця їх підключення.

Забороняється вмикати ПК та починати роботу при виявлених несправностях.

4.2.2 Під час роботи, пересвідчившись у справності обладнання, увімкнути електроживлення ПК, розпочати роботу, дотримуючись умов інструкції з її експлуатації.

Забороняється:

- замінювати і знімні елементи або вузли та проводити перемонтаж при ввімкненому ПК;
- з'єднувати і роз'єднувати вилки та розетки первинних мереж електроживлення, які знаходяться під напругою;
- знімати кришки, які закривають доступ до струмопровідних частин мережі первинного електроживлення при ввімкненому обладнанні;
- користуватися паяльником з незаземленим корпусом; – замінювати запобіжники під напругою;
- залишати ПК у ввімкненому стані без нагляду.

4.2.3. По закінченні робочого дня:

- кнопкою "ВИМК" відключити електроживлення ПК згідно з інструкцією експлуатації, вийнявши вилку кабелю живлення з розетки;
- впорядкувати робоче місце користувача ПК, прибравши використане обладнання та матеріали у відведені місця;
- про виявлені недоліки у роботі ПК протягом робочого часу необхідно повідомити відповідним посадовим особам та спеціалістам.

Залишаючи приміщення після закінчення робочого дня, дотримуючись встановленого режиму огляду приміщення, необхідно:

- зачинити вікна, кватирки;

- перевірити приміщення та переконатися у відсутності тліючих предметів;
- відключити від електромережі всі електроприлади, електрообладнання та вимкнути освітлення;
- зачинити двері кабінету на замок і опломбувати металевою печаткою.

#### 4.3. Відповідальність

4.3.1. Працівники, зайняті експлуатацією, технічним обслуговуванням, ремонтом ПК несуть відповідальність за порушення вимог цієї інструкції.

4.3.2. Контроль за дотриманням вимог цієї інструкції та відповідальність за факти порушень, невиконання користувачами ПК правил охорони праці, техніки безпеки, пожежної безпеки покладається на керівників відділів, працівників з охорони праці та пожежної безпеки.

#### 4.4. Дії працівників у разі ураження електричним струмом

Терміново звільнити потерпілого від дії електричного струму (через відключення електроживлення в кімнаті, загального електроживлення на розподільному щиті або іншим способом);

- викликати швидку медичну допомогу (подзвонивши за міським телефоном 103);
- надати першу медичну допомогу потерпілому, враховуючи наступне:
  - якщо потерпілий знепритомнів, але дихає, його необхідно рівно і зручно вкласти, розстебнути одяг, створити приплив свіжого повітря і забезпечити повний спокій;
  - при відсутності ознак життя до прибуття лікарів потерпілому необхідно робити штучне дихання.

## ВИСНОВКИ

В ході роботи було виконано літературний огляд по темі багатокomпонентних карбідних покриттів та проведено дослідження карбідних покриттів на основі багатокomпонентних систем за наявності W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V і C.

В першому розділі роботи було розглянуто появу концепції високоентропійних сплавів (ВЕС) та основні ефекти, що її визначають – висока ентропія змішування, викривлення кристалічної решітки, та сповільнена дифузія. Ці три ефекти забезпечують всі основні властивості ВЕС, що являють собою однофазні, стабільні, термодинамічно стійкі і міцні тверді розчини заміщення переважно з ГЦК або ОЦК решіткою. Через множинність визначень, розглянуті сплави мають цілий ряд назв, зокрема і «багатокomпонентні сплави» (multicomponent alloys). Після цього були розглянуті основні тенденції елементів в періодичній таблиці до утворення карбідів, з метою грубого прогнозування поведінки багатокomпонентної вуглецевмісної системи. Згодом, було розглянуто різні варіації методу магнетронного розпилення для формування багатокomпонентних покриттів – розпилення ВЕС мішені, розпилення кількох мішеней, та розпилення порошкових мішеней. Остання частина літературного огляду була присвячена дослідженням багатокomпонентних карбідних (та для порівняння, нітридних) покриттів.

Виявилось, що карбідні покриття здатні суміщати цілий комплекс різноманітних функціональних характеристик, таких, як висока твердість в поєднанні з хорошими показниками тріщиностійкості, високі зносостійкість та фрикційні характеристики. Хорошими елементами для формування багатокomпонентних покриттів виявились наступні перехідні метали - W, Ta, Hf, Ti, та Cr. Крім того, прошарок Cr, контактуючий з підкладкою, здатний забезпечити хорошу адгезію покриття, а додавання Al покращить його жаростійкість. При цьому, на комплекс функціональних якостей покриттів має добре вплинути підвищений вміст вуглецю. Також було встановлено, що доцільним для



формування покриттів є використання методу нереактивного магнетронного розпилення, з використанням мішені графіту, замість реактивного розпилення. Наявність прикладної задачі нанесення захисних покриттів на внутрішню поверхню труб відносно малого діаметру обумовлює характер проведеного дослідження.

Другий розділ включає методику проведення експерименту. В ході дослідження, покриття було отримано шляхом іонного розпилення стрижня, складеного з шайб W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву VT6 і C. Це дало можливість наносити покриття на внутрішні поверхні труб відносно малих діаметрів. Були досліджені елементний склад, фазовий стан, а також морфологія поверхні та мікротвердість отриманих покриттів.

У третьому розділі проведені результати дослідження та їх обговорення. В ході роботи було використано просвітлювальну та растрову електронну мікроскопію, а також рентгенофазовий аналіз і EDX аналіз. При цьому виявлена повна кореляція між результатами отриманими шляхом рентгенофазового аналізу та за допомогою електроннографічних досліджень.

Було виявлено ГЦК–решітку просторової групи  $Fm\bar{3}m$  з близькими до сполуки TiC параметрами за умови, якщо покриття мають в своєму складі приблизно 41÷55 ат. % вуглецю і 34÷37 ат. % титану. У разі збільшення концентрації Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W спостерігався процес структурного розупорядкування, і, врешті-решт, перехід до аморфної фази.

РЕМ–дослідження морфології поверхні покриттів показало, що при підвищеному вмісті вуглецю в складі покриття (~55÷52 ат. %) відбувається формування розвинутої системи пор.

Було встановлено, що мікротвердість покриттів залежить і від елементного складу, і від морфології поверхні або її пористості. Максимальне значення мікротвердості було отримано при мінімальній концентрації вуглецю (~22 ат. %) в покриттях, та при наявності в складі таких елементів, як Hf (~16 ат.%), Ti (~30 ат.%) і Cr (~24 ат.%), а також

незначної кількості W і Mo. Покриття з максимальною твердістю мають аморфну структуру, що свідчить про формування карбіду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. З іншої сторони, зменшення твердості в покриттях з найвищим вмістом вуглецю (~55 ат. %) пов'язане з розвиненою системою пор.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

- [1]. Li, W., Liu, P., & Liaw, P. K. (2018). Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. *Materials Research Letters*, 6(4), 199–229. doi:10.1080/21663831.2018.1434248
- [2]. Jansson, U., & Lewin, E. (2019). Carbon-containing multi-component thin films. *Thin Solid Films*, 137411. doi:10.1016/j.tsf.2019.137411
- [3]. U. Jansson, E. Lewin, Sputter deposition of transition-metal carbide films - a critical review from a chemical perspective, *Thin Solid Films* 536 (2013) 1-24, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.019>
- [4]. D. Shinde, S. Fritze, M. Thuvander, P. Malinovskis, L. Riekehr, U. Jansson, K. Stiller, Elemental distribution in CrNbTaTiW-C high entropy alloy thin films, *Microsc. Microanal.* (2019) 1–12, <https://doi.org/10.1017/S1431927618016264>
- [5]. P. Malinovskis, S. Fritze, L. Riekehr, L. von Fieandt, J. Cedervall, D. Rehnlund, L. Nyholm, E. Lewin, U. Jansson, Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance, *Mater. Des.* 149 (2018) 51–62, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.068>
- [6]. S. Fritze, P. Malinovskis, L. Riekehr, L. von Fieandt, E. Lewin, U. Jansson, Hard and crack resistant carbon supersaturated refractory nanostructured multicomponent coatings, *Sci. Rep.* 8 (2018) 14508, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32932-y>
- [7]. V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic, Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings, *Surf. Coat. Technol.* 211 (2012) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
- [8]. V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo, Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 10 (2012) 197–205, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>

- [9]. Johansson, K., Riekehr, L., Fritze, S., & Lewin, E. (2018). Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition. *Surface and Coatings Technology*, 349, 529–539. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.06.030
- [10]. Braic, V., Parau, A. C., Pana, I., Braic, M., & Balaceanu, M. (2014). Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY)C multicomponent coatings. *Surface and Coatings Technology*, 258, 996–1005. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.044
- [11]. V.F. Gorban, A.A. Andreyev, G.N. Kartmazov, A.M. Chikryzhov, M.V. Karpets, A.V. Dolomanov, A.A. Ostroverkh, E.V. Kantsyr, Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy, *Journal of Superhard Materials* 39 (2017) 166–171, <https://doi.org/10.3103/s1063457617030030>
- [12]. S. Fritze, C.M. Koller, L. von Fieandt, P. Malinovskis, K. Johansson, E. Lewin, P.H. Mayrhofer, U. Jansson, Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNbTiVZr high-entropy thin films, *Materials* 12 (2019) 587, <https://doi.org/10.3390/ma12040587>
- [13]. Egami, T., Guo, W., Rack, P. D., & Nagase, T. (2013). Irradiation Resistance of Multicomponent Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(1), 180–183. doi:10.1007/s11661-013-1994-2
- [14]. Uglov, V. V., Abadias, G., Rovbut, A. Y., Zlotski, S. V., Saladukhin, I. A., Skuratov, V. A., & Petrovich, S. (2015). Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)<sub>0.54</sub>Al<sub>0.46</sub>N films implanted by He<sup>+</sup> ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 354, 269–273. doi:10.1016/j.nimb.2014.11.012
- [15]. Komarov, F. F., Pogrebnyak, A. D., & Konstantinov, S. V. (2015). Radiation Resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings. *Technical Physics*, 60(10), 1519–1524. doi:10.1134/s1063784215100187

- [16]. Pogrebnjak, A. D., Yakushchenko, I. V., Bondar, O. V., Sobol', O. V., Beresnev, V. M., Oyoshi, K., ... Takeda, Y. (2015). The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coating and its resistance to irradiation with Au<sup>-</sup> ions. *Technical Physics Letters*, 41(11), 1054–1057. doi:10.1134/s1063785015110085
- [17]. Pogrebnjak, A. D., Yakushchenko, I. V., Bondar, O. V., Sobol', O. V., Beresnev, V. M., Oyoshi, K., ... Takeda, Y. (2015). Influence of implantation of Au<sup>-</sup> ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating. *Physics of the Solid State*, 57(8), 1559–1564. doi:10.1134/s1063783415080259
- [18]. Pogrebnjak, A. D., Yakushchenko, I. V., Bondar, O. V., Beresnev, V. M., Oyoshi, K., Ivasishin, O. M., ... Kozak, C. (2016). Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 155–163. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.064
- [19]. Pogrebnjak, A. D., Bor'ba, S. O., Kravchenko, Y. O., Tleukenov, E. O., Plotnikov, C. V., Beresnev, V. M., ... Kupchishin, A. I. (2016). Effect of the high dose of N<sup>+(1018 cm<sup>-2</sup>)</sup> ions implantation into the (TiHfZrVNbTa)N nanostructured coating on its microstructure, elemental and phase compositions, and physico-mechanical properties. *Journal of Superhard Materials*, 38(6), 393–401. doi:10.3103/s1063457616060034
- [20]. Кабулов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»//Авиационные материалы и технологии. 2015, №1 (34). С. 3–33.
- [21]. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov. Mass transfer model of sputtering from rod-like targets for synthesis of multielement nanocoatings, in *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering* / A. Pogrebnjak., V. Novosad, Eds. – Singapore: Springer, 2019, pp. 61–69.

- [22]. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Ю.А. Косминская, И.Н. Кононенко. Структура конденсатов системы Ni – Cu, полученных при ионном распылении составных стержней // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 203–210.
- [23]. В.И. Перекрестов, С. Н. Кравченко Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti // *Приборы и техника эксперимента*. – 2002. – №3. – С. 123–126.
- [24]. R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, Vol. 2, edited by L. I. Maissel and R. Glang. – McGraw Hill Hook Company, New York, 1970.
- [25]. Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Д. А. Колесников, П. В. Турбин, И. Н. Торьяник Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2013. – Т. 35, № 8. – С.1061–1084.
- [26]. Pogrebnjak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Yakushchenko, I. V., & Beresnev, V. M. (2014). The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*, 83(11), 1027–1061. doi:10.1070/RCR4407 (<https://doi.org/10.1070/RCR4407>)
- [27]. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr) – diamond composite interlayer / W. Q. Qiu, Z. W. Liu, L. X. He, D. C. Zeng, Y.-W. Mai // *Materials Letters*. – 2012. – V.81. – P.155 – 157.
- [28]. Adaption of graded Cr/CrN-interlayer thickness to cemented carbide substrates' roughness for improving the adhesion of HPPMS PVD films and the cutting performance / K.-D. Bouzakis, S. Makrimalakis, G. Katirtzoglou, G. Skordaris, S. Gerardis, E. Bouzakis, W. Koelker // *Surface and Coatings Technology*. – V. 205(5). – P. 1564–1570.
- [29]. Effect of Cr interlayer on the adhesion and corrosion enhancement of nanocomposite TiN-based coatings deposited on stainless steel 410 / D. Li, S. Guruvenket, S. Hassani,

V. Bousser, M. Azzi, J. A. Szpunar, J. E. Klemberg-Sapieha // *Thin Solid Films.* – 2011.  
– V. 519(10). – P. 3128 – 3134.