

УДК 538.975: 621.793.18  
УКПП  
№ держреєстрації 0118U003573  
Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи,  
д-р фіз.-мат. наук, професор  
\_\_\_\_\_ А. М. Чорноус

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ  
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ СИСТЕМ НА  
ВНУТРІШНІХ ПОВЕРХНЯХ ТРУБ МАЛИХ ДІАМЕТРІВ**

(Проміжний)

Керівник НДР  
доктор фіз.-мат. наук, п.н.с.

Ю.О. Космінська

2019

Рукопис закінчено 15 грудня 2019 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ протокол  
від 26. 12. 2019 р. № 6

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, пров. наук. співроб., докт. фіз.-мат. наук	15.12.2019	Ю.О. Космінська (реферат, вступ, розділи 1, 2, 3, висновки)
Відповідальний виконавець: Головний науковий співробітник, д-р техн. наук	15.12.2019	В.І. Перекрестов (розділи 1,2,3)
Виконавці: Молодший науковий співробітник	15.12.2019	Б.В. Дьошин (вступ)
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	15.12.2019	Г.С. Корнющенко (розділи 1.3, 2.3, 3.2)
Провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	15.12.2019	О.А. Мокренко (розділ 1.1)
Студент	15.12.2019	Ю.В. Ганніч (розділ 2.1, 2.2, 3.1, 3.2)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 58 с., 23 рис., 39 джерел посилання.

БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПОКРИТТЯ, ІОННО-ПЛАЗМОВЕ РОЗПОРОШЕННЯ, МЕТАЛИ, ВУГЛЕЦЬ, МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, МІКРОТВЕРДІСТЬ.

**Об'єкт дослідження:** процеси формування багатоелементних високоентропійних покриттів на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів при іонному розпорошенні складених стрижнів в чистому інертному середовищі.

**Предмет дослідження:** Взаємний зв'язок структури, фазового складу, механічних характеристик багатоелементних високоентропійних покриттів, що отримані на внутрішній поверхні труби з діаметром 39 мм при розпиленні трьох варіантів стрижнів, складених з трьох різних наборів хімічних елементів ((Cr, Ti, Ni, Co, Fe і C), (W, Ta, Hf, Ti, Zr, Ni, Co і C) і (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, Rb, V та C)).

**Основні результати:** Проведені комплексні дослідження структури та фазового стану покриттів з широким спектром елементних складів за допомогою ПЕМ і рентгенофазового аналізу показали, що покриття з наближеними до еквіатомних елементними складами формуються у вигляді аморфної фази. Поряд з цим покриття з високим вмістом хрому (62 ат. %) мають в своєму складі відповідну до цього елементу ОЦК решітку, а покриття, в складі яких переважають вуглець та титан, очікувано мають в своєму складі ГЦК-решітку TiC. Як правило, покриття з зазначеними ГЦК і ОЦК решітками мають полікристалічну дрібнодисперсну будову з розмірами зерен, що не перевищують 20 нм. Підвищення мікротвердості по Вікерсу від 7 до 27 ГПа відбувається при переході до покриттів за наявності таких хімічних елементів з еквіатомним складом, як W, Ta, Ti, Mo, Cr і Hf. При цьому покриття повинні мати в своєму складі вуглець в межах від 22 до 48 ат. %, а пористість покриттів суттєво погіршує їх механічні властивості.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
<b>1 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ</b>	
<b>(CrCoNiFeTi)C .....</b>	<b>7</b>
1.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiFeTi)C .....	7
1.2 Методика проведення експерименту .....	9
1.3 Результати дослідження та обговорення .....	12
1.3.1 Елементний склад покриттів.....	12
1.3.2 Фазовий склад та структура покриттів .....	15
1.3.3 Мікротвердість покриттів .....	18
1.3.4 Відповідність експериментальних результатів математичній моделі елементного розподілу .....	19
Висновки до розділу 1 .....	20
<b>2 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ (W-Ta-Hf-Ti)C<sub>0.34</sub>, (CrW-Ta-Hf-Ti)C<sub>0.22</sub>, (CrCoW-Ta-Hf-Ti)C<sub>0.13</sub>, (CrCoNiW-Ta-Hf-Zr-Ti)C<sub>0.1</sub>, (CrCoW-Ta-Hf-Ti)C<sub>0.09</sub> ТА (CrCoNiW-Ta-Hf)C<sub>0.08</sub>.....</b>	
2.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiW-Ta-Hf-Zr-Ti)C .....	22
2.2 Методика проведення експерименту. ....	24
2.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення .....	27
2.3.1 Елементний склад покриттів.....	27
2.3.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів .....	28
2.3.3 Мікротвердість покриттів .....	33
2.3.4 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів .....	34
Висновки до розділу 2 .....	37
<b>3 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та C .....</b>	
	<b>38</b>

3.1	Методика проведення експерименту .....	38
3.2	Результати дослідження покриттів та їх обговорення .....	40
3.2.1	Елементний склад покриттів.....	40
3.2.2	Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів .....	43
3.2.3	Мікротвердість покриттів .....	49
	Висновки до розділу 3 .....	49
	ВИСНОВКИ.....	51
	СПИСОК ПРАЦЬ .....	52
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	54

## ВСТУП

У даній роботі знаходить своє продовження розвиток наукових досліджень формування багатоелементних захисних покриттів системи металів на внутрішню поверхню труб малих діаметрів. При цьому до набору осаджуваних металів додається компонент вуглецю, і досліджуються системи  $(\text{CrCoNiFeTi})\text{C}$ ,  $(\text{WTaHfTi})\text{C}$ ,  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}$ ,  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}$ ,  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}$ ,  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}$  та  $(\text{CrCoNiWTaHf})\text{C}$ ,  $(\text{WTaHfTiMoCrAlV})\text{C}$ . Для осадження використовується розроблений авторами проекту розпилювач стрижневих мішеней. Визначаються такі характеристики покриттів як елементний склад, фазовий склад, структура, мікротвердість та жаростійкість із кінцевою метою визначити оптимальні умови та елементний склад для отримання покриттів з високими експлуатаційними характеристиками.

# 1 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ (CrCoNiFeTi)C

## 1.1 Передумови формування багатокomпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiFeTi)C

Останнім часом спостерігається зростаючий інтерес до отримання та вивчення функціональних покриттів, що мають в своєму складі 5 і більше хімічних елементів. Такі покриття перспективні з огляду на можливість реалізації унікальної комбінації їх захисних властивостей – стійкості до зношування, корозії, дії високих температур і т.ін. Кількісні варіації різних елементів, що входять до складу багатокomпонентних покриттів, дають змогу «проекувати» їх оптимальні характеристики для конкретних застосувань. В покриттях з різними елементними складами, завдяки високій конфігураційній ентропії, найбільш часто, формуються прості тверді розчини в кристалічному або аморфному стані. Поряд з цим в окремих випадках може спостерігатися утворення інтерметалічних фаз та сегрегація елементів [1]. Для багатокomпонентних високоентропійних покриттів здебільшого використовують еквіатомний елементний склад [2]. При цьому використання нееквіатомного складу, додавання до складу покриттів інших сполук або елементів у невеликій кількості може сприяти покращенню експлуатаційних характеристик [1].

Багатокomпонентні високоентропійні покриття отримують в основному такими методами, як плазмово-дугове нанесення [3], лазерне або плазмове плакування [4], плазмотронне нанесення [5] та магнетронного розпилення [6, 7]. Серед зазначених технологій магнетронне розпилення займає важливе місце. Так в інших технологічних підходах процеси плавлення, а також існування крапельної фракції порушують високоентропійність і, відповідно до цього, знижують експлуатаційні можливості покриттів [1, 8]. Поряд з цим функціональні можливості магнетронного розпилення досить широкі. Так за допомогою одночасного розпилення різними магнетронами різних металів

можна контролювати необхідні співвідношення елементів [9]. Також можна отримати покриття з необхідним співвідношенням компонентів при магнетронному розпиленні сплавних мішеней, або мішеней, що складаються з сегментів різних хімічних елементів [1].

На сьогодні набувають розвитку напрямки, що пов'язані з отриманням нітридних, карбідних, оксидних, боридних та силіцидних покриттів на основі багатокомпонентних систем [10, 11]. Слід зазначити, що кількість публікацій щодо отримання нітридних покриттів суттєво переважає кількість публікацій, які мають відношення до карбідних покриттів [1, 10], що, скоріш за все, пов'язано з різними технологічними можливостями. Поряд з цим карбідні багатокомпонентні покриття характеризуються високими експлуатаційними характеристиками і, відповідно, можуть бути використані в різних галузях науки і техніки [12, 13].

Для одержання багатокомпонентних карбідних покриттів широко використовується метод магнетронного розпилення в хімічно активному або інертному середовищах. Так, у роботі [14] отримували покриття системи  $(AlCrTiNbY)C$  магнетронним розпиленням одноелементних мішеней в атмосфері  $CH_4+Ar$ . Отримані при цьому покриття склалися з інтерметалідної, карбідної та вуглецевої фаз та мали максимальну твердість 23 ГПа. У роботі [7] отримали покриття  $(CrNbSiTiZr)C_x$  з мікротвердістю 32 ГПа для 36,7 ат.% вуглецю. Також карбідні покриття з мікротвердістю 36 ГПа системи  $(CrNbTaTiW)C$  були отримані магнетронним розпиленням мішеней з  $C, Nb, Ti/Cr$  (1:1) та складеної мішені  $Ta/W$  (1:1) [6].

Таким чином дослідження механізмів структуроутворення багатокомпонентних карбідних покриттів є актуальним науково-технологічним завданням. Виходячи із зазначеного вище, в роботі запропонована нова методика отримання покриттів системи  $(CrCoNiFeTi)C$  методом іонного розпилення стрижня, що складений з шайб різних металів та вуглецю.



## 1.2 Методика проведення експерименту

Для отримання покриттів системи (CrCoNiFeTi)C був використаний розроблений авторами новий технологічний підхід, що базується на іонному розпиленні стрижня, складеного із шайб зазначених вище металів та графіту. Зовнішній вигляд складеного із різних хімічних елементів стрижня і відповідно до нього розміщених підкладок схематично представлено на рис. 1.1. Відстань між центрами підкладок 1 і 4 становила 85 мм.

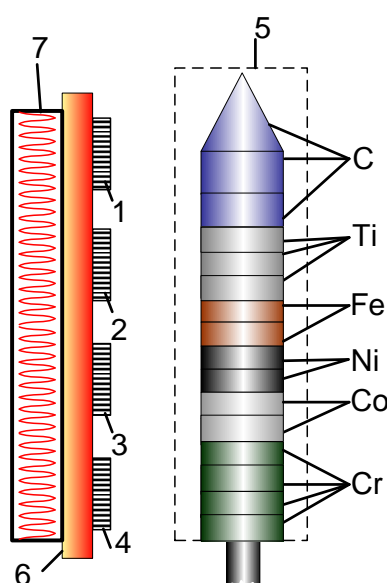


Рисунок 1.1– Схематичне зображення елементів пристрою для нанесення покриттів (1, 2, 3, 4–підкладки; 5–складений з різних металів та вуглецю розпилювальний стрижень; 6–підкладкотримач; 7–нагрівач)

Фізичні основи роботи розпилювального пристрою базуються на використанні розряду в атмосфері аргону, стабільність і підвищені струми якого визначаються магнетронним ефектом та ефектом пустотілого катоду. Будова і особливості роботи пристрою для розпилення стрижнів нами викладені в [15, 16]. Слід зазначити, що процес розпилення може відбуватися в металевій трубі, що співвісно розташована відносно стрижня. В разі переміщення труби відносно осі стрижня можна отримати покриття у вигляді композитів на внутрішній поверхні труби, що на сьогодні є актуальним для

вирішення широкого спектру прикладних задач. Із схематичного зображення елементів розпилувальної системи зрозуміло, що при переміщенні труби знизу вверху спочатку буде осаджуватися хром, що відповідає за адгезію покриттів, а в подальшому в послідовному порядку Co, Ni, Fe, Ti і C. Оскільки при іонному розпиленні розподіл по напрямкам розпилених атомів, як правило, відповідає косинусоїдальному характеру [15], межа переходу в покриттях від одного хімічного елементу до іншого буде розмита, що є необхідною передумовою для делокалізації внутрішніх механічних напружень в покриттях. Основна мета роботи полягає в вивченні фізичних властивостей покриттів, що отримані без переміщення підкладок відносно стрижня. В цьому випадку викладені в роботі дослідження покриттів, що є складовими покриття, отриманого на підкладці 4 при її поступовому переміщенні відносно стрижня в положення підкладки 1 (див. рис. 1.1).

Важливою особливістю роботи розпилувального пристрою є відсутність охолодження складеного стрижня [15, 16]. З цих причин, як показали експерименти, під дією бомбардування іонами  $Ar^+$  стрижень досить швидко розігрівається до високих температур. Так пірометричні дослідження показали, що при потужності розряду розпилувача 560 Вт температура стрижня складала приблизно 860 °С. Оскільки підкладки знаходяться на відстані ~15 мм від поверхні стрижня, теплове випромінювання останнього призведе до значного розігріву поверхні нарощування покриттів. Так дослідження температури в області підкладок за допомогою термопар при потужності розряду розпилувача 560 Вт показали, що температура ростової поверхні тільки за рахунок теплового випромінювання стрижня знаходиться в межах від 320 до 400 °С. Зрозуміло, що зазначений температурний інтервал може зміщуватися в той чи інший бік залежно від теплопровідності підкладки. Маючи на увазі зазначене вище, температура нарощування конденсатів встановлювалася наступним чином. Спочатку за допомогою нагрівача 7 (див. рис. 1.1) проводився розігрів підкладок до температури 350 °С. В подальшому включався розпилувач стрижнів і відбувався його розігрів відповідно до підведеної потужності

розряду. Одночасно з підключенням розпилювача стрижнів проводилося поступове відключення нагрівача підкладок 7.

Мас-спектрометричні дослідження монопольним мас-аналізатором MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів  $\sim 10^{-12}$  Па показали, що в аргоні, який був використаний в якості робочого газу, знаходиться значна кількість залишкових хімічно активних газових компонентів. До останніх слід віднести  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , а також інші вуглеводні та продукти їхнього розкладу. Для отримання бездомішкових конденсатів та підвищення стабільності розряду розпилювача стрижнів безпосередньо в вакуумній робочій камері проводилася глибока очистка аргону за методикою [17]. Для цього двома додатковими магнетронами проводилося розпилення титану, що призводило до утворення плівки на внутрішній поверхні вакуумної камери. При цьому область розпилювача стрижня була захищена від попадання парів титану спеціальними екранами. Так як швидкість поглинання хімічно активних газів плівкою Ti приблизно на два порядки вища швидкості поглинання Ag [18], тиск останнього знижувався досить повільно, що в подальшому дозволяло мінімізувати парціальний тиск усіх хімічно активних газів до величини  $\sim 10^{-7}$  Па при збереженні тиску аргону. Слід також зауважити, що розпилення титану відбувалося за умови повного відключення від робочої камери системи відкачки і одноразового напуску аргону, а процес очистки аргону продовжувався на протязі усього технологічного процесу розпилення стрижня без додаткового напуску Ag в робочу камеру. Виходячи з умов найбільш стабільної роботи розпилювача стрижнів і підвищення швидкості конденсації, процес нанесення покриття відбувався при тиску робочого газу (Ar)  $5\div 7$  Па.

Для РЕМ–досліджень з елементним аналізом, рентгенофазового аналізу та досліджень мікротвердості покриттів, останні формувалися на лабораторному склі, а для ПЕМ–досліджень в якості підкладок були використані відколки КС1. При цьому осадження покриттів на підкладки з лабораторного скла відбувалося при потужності розряду розпилювача 560 Вт, а на відколки КС1 –при потужності 380÷400 Вт. Температура ростової поверхні при конденсації на скло приблизно складала 350 °С, а при конденсації на

відколки KCl  $-280$  °C. Дослідження структури і елементного складу проводилося за допомогою растрового електронного мікроскопу FEI NanoSEM 230 з використанням спектру характеристичного рентгенівського випромінювання. Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі SIEMENS (2x) D5000. Електронографічні і структурні дослідження проводилися з використанням просвітлювального електронного мікроскопу ПЕМ-125.

Для вимірювання мікротвердості покриттів по Вікерсу був використаний прилад МПТ-3. При цьому нормальне навантаження  $P$  на індентор становило  $0.098$  Н. Середня довжина діагоналей відбитку  $d$  дозволяла провести розрахунок твердості зразків за формулою

$$H_V = \frac{0,189P}{d^2} . \quad (1.1)$$

Паралельно вимірюванню по Вікерсу проводилася оцінки мікротвердості методом нанесення подряпин алмазним індентором. В цьому випадку, знаючи кореляцію між розмірами відбитків індентора при вимірюванні мікротвердості по Вікерсу та шириною подряпин, можна проводити оцінку розподілу мікротвердості, вивчаючи відповідний розподіл ширини подряпин. Нормальне навантаження на індентор при нанесенні подряпин становило  $0,196$  Н.

### **1.3 Результати дослідження та обговорення**

#### **1.3.1 Елементний склад покриттів.**

Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання і відповідні до них елементні склади покриттів представлені на рис. 1.2. Слід зазначити, що номери покриттів, результати дослідження яких представлені на рис. 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 і 1.7, співпадають з відповідними номерами підкладок (див. рис. 1.1), на яких вирощені ці покриття. При цьому для дослідження елементного складу була використана енергія електронів  $10$  кеВ. Необхідно також зауважити, що елементний склад досліджувався в центральних частинах підкладок.

Використовуючи наведені на рис. 1.2 експериментальні результати, проведено їх узагальнення шляхом побудови графіків залежності елементних складів від номера підкладки або відстані від підкладки 1 до підкладки 4 (рис. 1.3), що дозволило зробити наступні висновки:

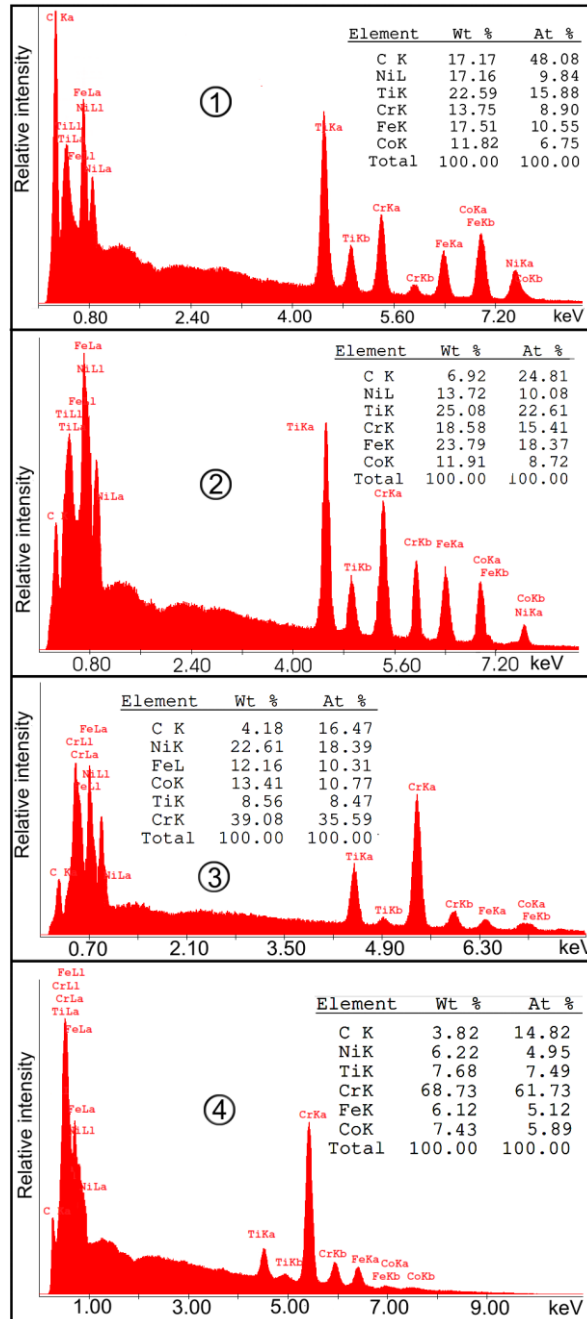


Рисунок 1.2– Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання і відповідні до них елементні склади покриттів системи  $(\text{CrCoNiFeTi})\text{C}$ , отриманих на підкладках, що розташовані в різних частинах підкладкотримача (див. рис. 1.1)

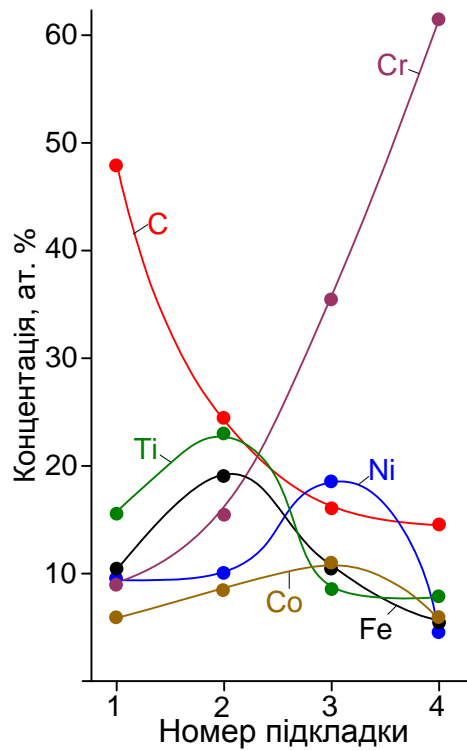


Рисунок 1.3—Залежності концентрацій хімічних елементів в покриттях системи (CrCoNiFeTi)C від номера підкладки

1. Елементний склад покриттів задовільно корелює з розподілом хімічних елементів на стрижні.

2. Підвищену концентрацію вуглецевої складової в покриттях на всіх підкладках можна пояснити більш інтенсивним розпиленням верхньої частини стрижня, тобто вуглецевої складової. Можливо встановлений розподіл вуглецевої складової є також наслідком більш інтенсивного розсіюванням легких атомів вуглецю на молекулах газового середовища, що підсилює їх дифузію в напрямку підкладки 4.

3. Підвищена концентрація хрому на підкладках 3 і 4 визначається використанням підвищеною кількістю складової із Cr в нижній частині стрижня (див. рис. 2.1), а також підвищеним коефіцієнтом його розпилення. Слід зауважити, що встановлений розподіл хрому в покриттях є бажаним, оскільки він відповідає за адгезію покриттів вразі переміщення підкладок (труби) знизу вверх.

### 1.3.2. Фазовий склад та структура покриттів.

Розглянемо результати рентгенофазового аналізу покриттів на підкладках із скла, що, згідно до рис. 1.1, розташовані в різних місцях. Маючи на увазі закономірності зміни елементного складу залежно від місця розташування підкладок (див. рис. 1.2 і рис. 1.3), закономірності зміни фазового складу покриттів на основі рентгенівських досліджень (див. рис. 1.4) можна пояснити наступним чином.

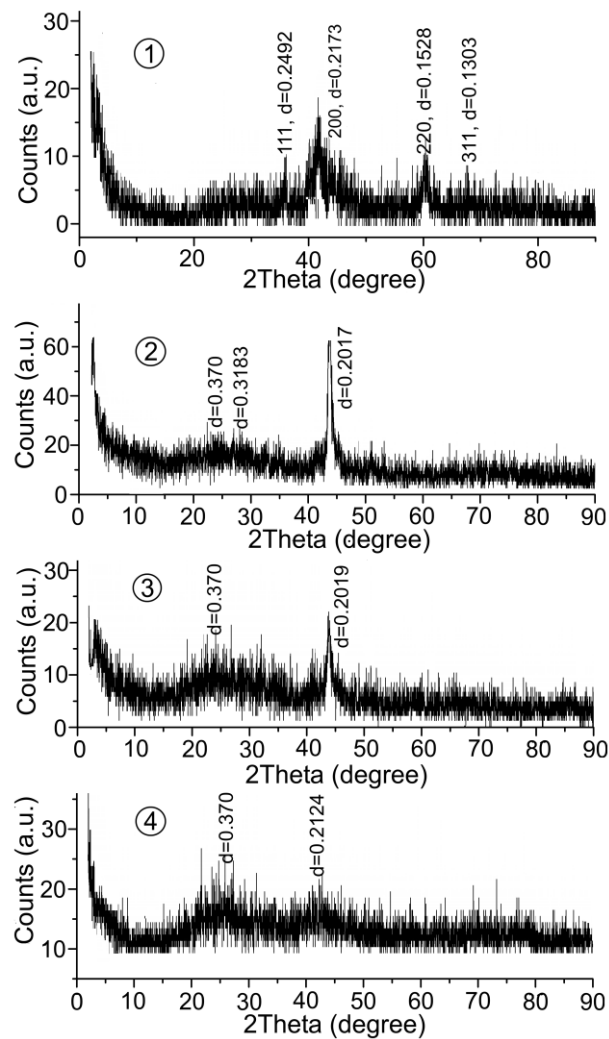


Рисунок 1.4—Результати рентгенофазових досліджень покриттів системи  $(\text{CrCoNiFeTi})\text{C}$

Перш за все звертає на себе увагу спільна для всіх покриттів їх структурна розупорядкованість. Так навіть при проведенні рентгеноструктурного аналізу в режимі підвищеної чутливості спостерігається незначна висота досить обмеженої кількості дифракційних максимумів (рис. 1.4). Зазначена структурна

розупорядкованість є характерною для багатокомпонентних високоентропійних сплавів, а також покриттів на їх основі і пояснюється утворенням твердого розчину, атоми якого мають різні розміри та однакову ймовірність зайняти той чи інший вузол кристалічної решітки [19]. Розрахунки міжплощинних відстаней, що проведені на основі рентгенограм, дозволили встановити присутність ГЦК-решітки в конденсатах з найвищим вмістом вуглецю (~48 ат. %, див. рис. 1.2, 1.3 і 1.4). Період цієї решітки становить 0.4326 нм, що приблизно відповідає періоду решітки карбїду титана ( $a_{\text{TiC}} = 0.4327$  нм). В силу обмеженості кількості дифракційних максимумів, а також широкого спектру можливого утворення різноманітних структурних форм, встановити типи кристалічних решіток конденсатів з меншим вмістом вуглецю не вдалося. Поряд з цим дифракційні максимуми на рентгенограмах конденсатів, вирощених на підкладках 2 і 3, співпадають з дифракційним максимумом ГЦК решітки CrC з індексами 002. Формування включень CrC є цілком закономірним процесом, оскільки необхідні для цього компоненти в конденсатах присутні (див. рис. 1.2 і 1.3).

Деякою мірою ПЕМ-дослідження покриттів корелюють з їх рентгено-фазовими дослідженнями. Так з представлених на рис. 1.5 зображень мікроструктур та відповідних до них електроннограм можна зробити загальний висновок про дрібнодисперсну полікристалічну будову покриттів. При цьому в конденсатах з найбільшим вмістом вуглецю спостерігаються слабкі дифракційні максимуми ГЦК решітки, період якої близький до періоду TiC ( $a_{\text{TiC}} = 0.43$  нм). При зменшенні вмісту вуглецю (позиції 2 і 3 рис. 1.5) на електроннограмах присутній добре виражений один дифракційний максимум, який відповідає міжплощинній відстані 0.202 нм, що приблизно співпадає з рентгенофазовим аналізом і може відноситися до CrC. Поряд з цим при максимальному вмісту хрому (позиція 4 рис. 1.5) на електроннограмі спостерігається симетрія розмитих дифракційних максимумів, яка відноситься до ОЦК решітки хрому. Так розрахунки періоду решітки на основі електроннограми показали, що він приблизно дорівнює 0.28 нм. З точністю до



проведених розрахунків таке значення приблизно відповідає періоду ОЦК решітки хрому ( $d_{Cr} = 0.2885$  нм).

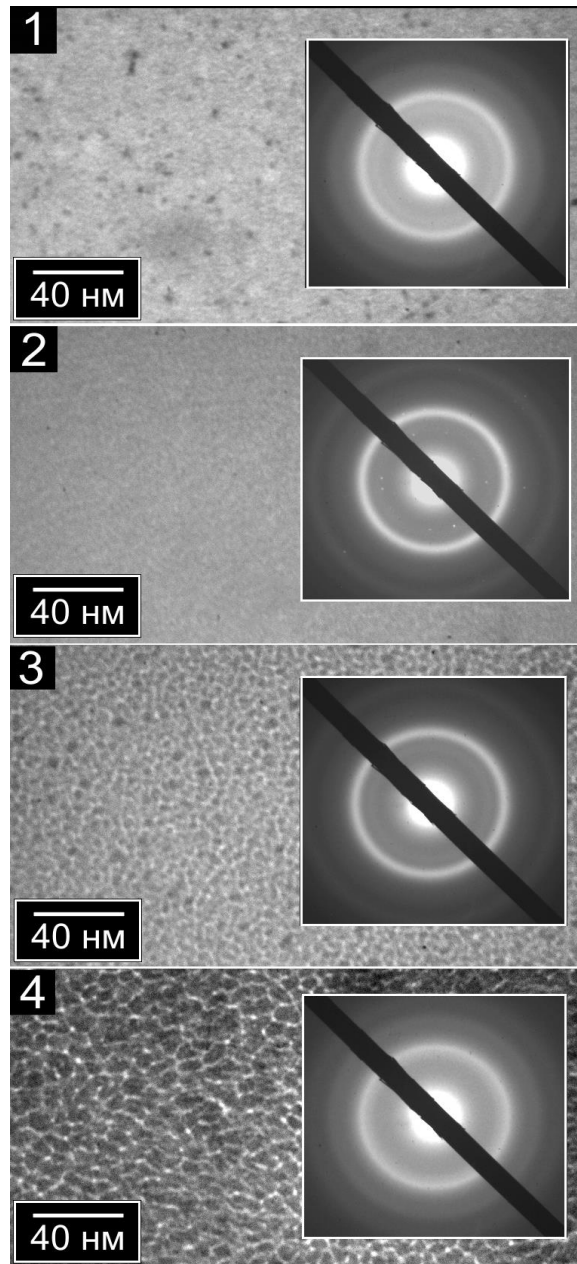


Рисунок 1.5—Зображення структур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях конденсатів системи (CrCoNiFeTi)C на свіжих сколах KCl

Як було показано раніше, дифракційні максимуми ОЦК хрому, на рентгенограмах відсутні (див. позицію 4 рис. 1.4). Невідповідність рентгенівських електронографічних досліджень можна пояснити тим, що конденсати в останньому випадку мали малу товщину ( $\sim 40$  нм), тобто сформовані на початковому етапі конденсації. Поряд з цим покриття для

рентгенофазових досліджень формувалися на протязі 30÷45 хв при більш підвищених потужностях розпилювача. Зазначені зміни формування покриттів визначали збільшення їх товщини до 3.4÷4.2 мкм. При цьому відомо [19], що на протязі довготривалого формування багатокomпонентних покриттів можуть суттєво змінюватися їх структурно–морфологічні характеристики.

Представлені на рис. 1.5 зображення мікроструктур підтверджують будову конденсатів у вигляді дрібнодисперсного полікристалу. Так для усіх елементних складів розміри кристалів складають декілька нанометрів. Поряд з цим конденсати з максимальним вмістом хрому (див. позиції 3 і 4 рис. 1.5) мають кластерну будову, а за умови підвищення вмісту вуглецю з одночасним зниженням вмісту Cr відбувається поступовий перехід від кластерної будови до однорідних структур(див. позиції 1 і 2 рис. 1.5).

Розглянемо результати РЕМ досліджень в режимі вторинних електронів (рис. 1.6). Найбільш розвинену морфологію поверхні мають покриття з максимальним вмістом Cr (див. позицію 4 рис. 1.6). Можливо кластерна будова початкового росту конденсатів (див. рис. 1.5 позиція 4) отримала свій розвиток на етапах подальшого росту. Поряд з цим збільшення вмісту вуглецю призводить до поступового зниження жорсткості поверхні покриттів, що деякою мірою корелює з результатами ПЕМ досліджень.

### 1.3.3. Мікротвердість покриттів.

Дослідження мікротвердості покриттів проводилося в середній частині підкладок. Дослідження по Вікерсу, показали, що мікротвердість покриттів при концентрації вуглецю приблизно 14, 16, 25 і 48 ат % відповідно мають значення 7, 8, 13 і 27 ГПа. Розподіл ширини подряпин алмазним індентором (див. рис. 2.7), деякою мірою, корелює з мікротвердістю, що визначена за методикою Вікерса.

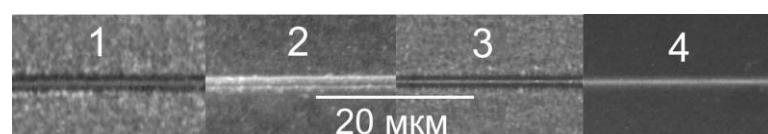


Рисунок 1.7–Зображення подряпин, нанесених алмазним індентором на покриттях системи (CrCoNiFeTi)C, що вирощені на різних підкладках

При цьому відлущування покриттів при нанесенні подряпин не спостерігалось, що говорить про їх задовільну адгезію. Також можна зробити припущення про те, що знижені значення мікротвердості покриттів при малих значеннях концентрації вуглецю частково визначаються підвищеною шорсткістю їх поверхні (див. рис. 1.6, позиція 3 і 4).

1.3.4. Відповідність експериментальних результатів математичній моделі елементного розподілу.

Раніше ми розробили математичну модель масоперенесення розпиленої речовини в області між мішенню та підкладкою для складної стрижневої конфігурації мішені [15, 20]. Модель дозволяє обчислити розподіл розпилених елементів уздовж циліндричної поверхні осадження розташованої концентрично до стрижня. Елементний розподіл залежить від того, яким чином стрижнева мішень складається з складових одноелементних частин. Для експериментального випадку, що розглядається у цьому розділі, основне рівняння моделі визначає кількість  $dN$  атомів осаджених на будь яку точку поверхні  $z_s$  залежно від геометричних параметрів системи та розсіяння розпилених потоків на частинках середовища [20]:

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int_z \int_\varphi \frac{N_0}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R \frac{1-\rho}{\lambda \cos \varphi}\right)}{R^2 (1-\rho)^2 + (z_s - z)^2} d\varphi dz, \quad (1.2)$$

де інтегрування проводиться за радіальною  $\varphi$  та поздовжньою  $z$  координатами мішені;

$R$  – це радіус поверхні осадження;

$\rho$  – співвідношення між  $R$  та радіусом стрижня;

$N_0$  – це швидкість розпилення даного я;

$\sigma$  – відхилення розпилювального потоку від прямолінійного переміщення завдяки розсіянню;

$\lambda$  – середня довжина вільного пробігу;

$\alpha$  – максимальний кут розсіяння.

Детальне виведення рівнянь моделі викладене у [20].

Розподіл елементного складу уздовж вісі  $z$  для покриттів системи (CrCoNiFeTi)C було обчислено за рівнянням (1) і представлено на рис. 1.8 для кожного елемента окремо. Обчислення були виконані у припущенні, що швидкість розпилення рівномірна та залежить лише від коефіцієнта розпилення. Експериментальні дані, отримані з EDX-вимірювань представлені на рис. 1.8 у вигляді точкових графіків. Поведінка обчислених графіків відображає існування певного максимуму, що є вочевидь завдяки просторовому розташуванню сегментів мішені. Виміряні дані не характеризуються таким же рівнем максимумів внаслідок необхідності доопрацювання математичної моделі.

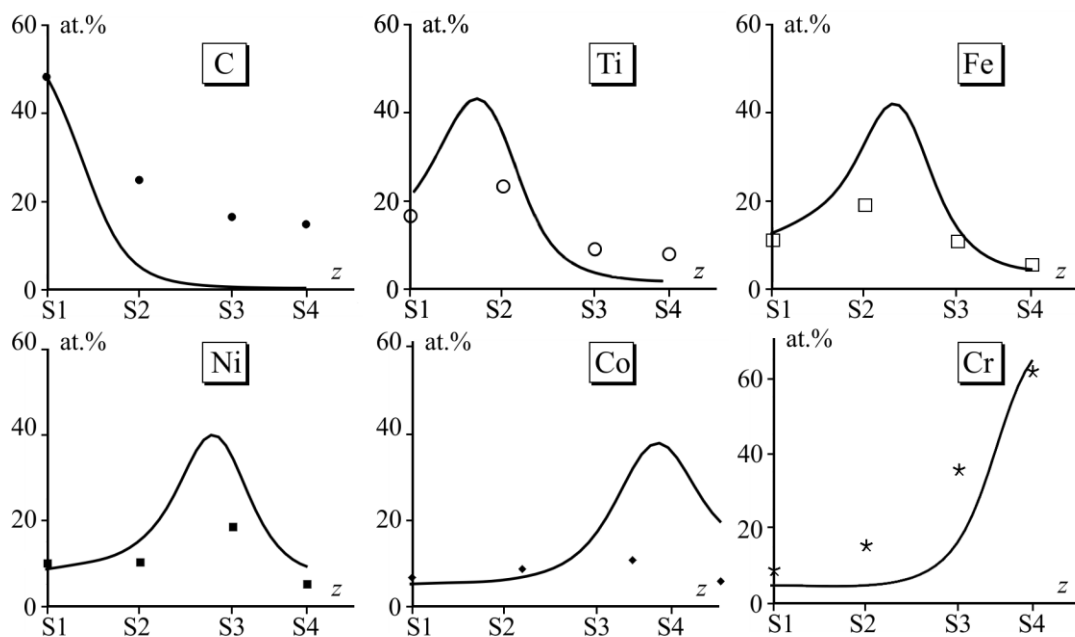


Рисунок 1.8– Розподіл осаджених атомів уздовж координати  $z$ , отриманий з експерименту (точкові криві) та обчислений а допомогою рівняння (2.2) (суцільні криві). S1, S2, S3 та S4 позначають чотири місця розташування підкладок в експерименті. Рисунок відображає співпадіння та неспівпадіння між вимірюваннями а розрахунками. Модель передбачає значення концентрації достатньо точно, однак, її потрібно доопрацьовувати, щоб урахувати залежність між швидкістю розпилення від розташування диску мішені.

## Висновки до розділу 1

1. В роботі запропонований новий технологічний підхід отримання багатокомпонентних покриттів шляхом іонного розпилення стрижня, що складений із шайб таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Fe, Ti і C. За результатами рентгенівського енергодисперсійного аналізу було встановлено, що на підкладках, розміщених вздовж складеного стрижня, були отримані покриття системи (CrCoNiFeTi)C, елементний склад яких задовільно узгоджувався з розподілом різних металів та вуглецю вздовж складеного з них стрижня.

2. За допомогою растрової та просвітлювальної електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу встановлено, що незалежно від вмісту різних елементів покриттях системи (CrCoNiFeTi)C, останні мають будову дрібнодисперсних полікристалів з розмірами зерен декілька нанометрів, що пояснюється утворенням твердого розчину, атоми якого мають різні розміри та однакову ймовірність зайняти той чи інший вузол кристалічної решітки [19]. Також на основі малоінтенсивних дифракційних максимумів рентгенівських досліджень встановлено, що конденсати з найбільш високою концентрацією вуглецю (~48 ат. %) мають в своєму складі ГЦК решітку TiC. Поряд з цим аналіз розмитих ліній електронограм показав, що початковий етап формування покриттів з мінімальним вмістом C (~14 ат %) або з максимальним вмістом Cr (~62 ат. %) супроводжується відповідним утворенням ОЦК решітки з параметрами, які наближені до параметрів решітки хрому. Як показав рентгенофазовий аналіз, за умов довготривалої конденсації, утворення, зазначеної вище ОЦК решітки Cr не спостерігається, що можливо пояснюється поступовим розігрівом ростової поверхні тепловим випромінюванням стрижня і утворенням сполук з хромом.

3. Збільшення мікротвердості покриттів від 7 до 27 ГПа при підвищенні вмісту вуглецю підсилюється утворенням карбідів та відповідним до цього зменшенням шорсткості поверхні покриттів системи (CrCoNiFeTi)C.

## 2 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

(W-Ta-Hf-Ti)<sub>C0.34</sub>, (Cr-W-Ta-Hf-Ti)<sub>C0.22</sub>, (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)<sub>C0.13</sub>,  
(Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)<sub>C0.1</sub>, (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)<sub>C0.09</sub> ТА (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf)<sub>C0.08</sub>

### 2.1 Передумови формування багатоконпонентних карбідних покриттів системи (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)C

Еволюція технологій по створенню покриттів з високими експлуатаційними характеристиками все більше спрямована на збільшення в них кількості хімічних елементів. Це дозволяє реалізувати унікальні комбінації жаростійкості покриттів, їх високої зносостійкості, корозійної стійкості та інших характеристик [21–24].

В багатоконпонентних покриттях з високою конфігураційною ентропією, формуються тверді розчини, що мають, як правило, кристалічну монофазну або аморфну структуру. При цьому фізичні характеристики та високі функціональні можливості високоентропійних покриттів визначаються ефектом перемішування, зниженням взаємної дифузії атомів, що входять до складу покриттів, та деформацією кристалічної решітки. Для реалізації високоентропійного стану, здебільшого, використовують еквіатомний елементний склад [2]. Поряд з цим формування покриттів на основі нееквіатомних складів може підвищувати їх функціональні можливості [1]. Слід зазначити, що серед елементних складів найбільш досліджених багатоконпонентних сплавів необхідно виділи такі: CoCrFeMnNi [8, 25], AlCoCrCuFeNi [26, 27], а також AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> [28].

Подальший розвиток технологій отримання багатоконпонентних покриттів пов'язаний з формуванням на їх основі нітридів [29, 30]. Важливо підкреслити, що формування покриттів на основі нітридів поліметалів, як правило, супроводжується утворенням ГЦК фази [11]. Таким чином в даному випадку може йти мова про утворення нітридної фази на основі твердого розчину багатоконпонентної системи. При цьому утворення нітридів окремих металів неможливе.

Цілком логічно зробити припущення про те, що подальший розвиток технологічного напрямку по формуванні багатокомпонентних покриттів буде пов'язаний з процесами їх карбідизації. Оскільки, на відміну від азоту, вуглець, за нормальних умов, в газовому стані не існує, утворення карбідів багатокомпонентних систем має відповідні складності. У зв'язку з цим кількість публікацій щодо отримання нітридних покриттів суттєво переважає кількість публікацій, які мають відношення до карбідних покриттів [1, 31]. Разом з тим в [32] показано, що твердість багатокомпонентних карбідів перехідних металів суттєво переважає середньою твердістю бінарних складових. При цьому карбідні багатокомпонентні покриття характеризуються високими експлуатаційними характеристиками і, відповідно, можуть бути використані в різних галузях науки і техніки [12, 13, 22].

У роботі [33] багатокомпонентні покриття  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$  та  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$  отримані шляхом магнетронного розпилення чистих металів Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в реакційних атмосферах  $\text{Ar} + \text{N}_2$  і  $\text{Ar} + \text{CH}_4$  відповідно. При цьому комплексні дослідження механічних властивостей показали, що покриття  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ , на відміну від нітриду, мають більш високі експлуатаційні характеристики. Слід також зауважити, що навіть невеликі добавки вуглецю вмістом до 0,5–2,5 ат% до складу високоентропійних сплавів на основі системи  $\text{FeCoCrNi}$  визначають формування карбідів  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  та зміцнюють матеріал [34–37].

Для одержання багатокомпонентних карбідних покриттів широко використовується метод магнетронного розпилення в хімічно активному або інертному середовищах. Так, у роботі [14] отримували покриття системи  $(\text{AlCrTiNbY})\text{C}$  магнетронним розпиленням відповідного сплаву в атмосфері  $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ . Отримані при цьому покриття склалися з інтерметалідної, карбідної та вуглецевої фаз та мали максимальну твердість 23 ГПа. У роботі [7] отримали покриття  $(\text{CrNbSiTiZr})\text{C}_x$  з мікротвердістю 32 ГПа для 36,7 ат.% вуглецю. Також карбідні покриття з мікротвердістю 36 ГПа системи  $(\text{CrNbTaTiW})\text{C}$  були отримані магнетронним розпиленням мішеней з C, Nb, Ti/Cr (1:1) та складеної мішені Ta/W (1:1) [6].

Виходячи із аналізу літературних джерел, можна говорити про важливість досліджень механізмів структуроутворення багатокомпонентних карбідних покриттів. При цьому досить актуальним технологічним завданням є формування покриттів на внутрішніх поверхнях труб відносно малих діаметрів. Через це основна мета роботи полягає в розробці методу отримання покриттів на основі таких металів, як Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та C шляхом іонного розпилення стрижня, що складений з шайб зазначених хімічних елементів і знаходиться всередині труби діаметром 40 мм.

## 2.2 Методика проведення експерименту

Покриття багатокомпонентних системи отримані шляхом розпилення складеного з різних металів (Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti) та графіту стрижня. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів в стрижні, що, в свою чергу, розміщений співвісно трубі, представлено на рис. 2.1. Діаметр шайб складав 11 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 93 мм. Розпилення стрижня проводилося бомбардування іонами аргону, що формувалися в тліючому розряді. Підвищення струму тліючого розряду та його стабільність при відносно низьких тисках робочого газу ( $P_{Ar}=5$  Па) відбувалося завдяки використанню ефекту пустотілого катоду та магнетронного ефекту. Будова та фізичні основи роботи розпилювача стрижнів нами викладені в [16, 20].

Важливою особливістю роботи розпилювального пристрою є відсутність охолодження складеного стрижня [16, 20]. З цих причин уже при потужності розряду  $\sim 450$  Вт, як показали пірометричні дослідження, температура стрижня може сягати  $650\div 750$  °С. Перш за все підвищена температура стрижня призводить до росту коефіцієнту розпилення його складових і, як наслідок, підвищує швидкість нарощування конденсатів. При цьому з огляду на те, що підкладки знаходяться на відстані приблизно 15 мм від поверхні стрижня, відбувається значний радіаційний розігрів поверхні нарощування конденсатів.



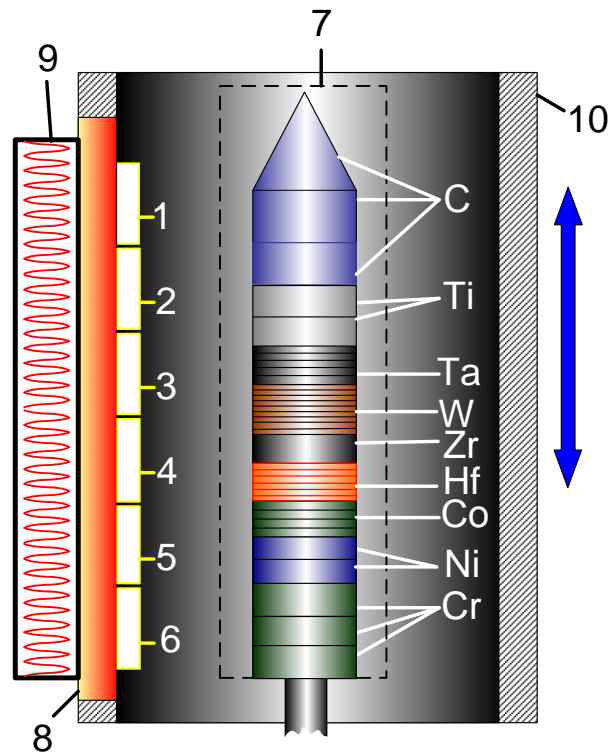


Рисунок 2.1– Схематичне зображення елементів пристрою для нанесення покриттів (1–6–підкладки; 7–складений з різних металів та вуглецю розпилювальний стрижень; 8– підкладкотримач; 9– нагрівач підкладкотримача; 10– труба)

Так дослідження за допомогою термопар показали, що без включеного нагрівача 8 і при потужності розряду розпилювача 450 Вт температура ростої поверхні знаходиться в межах 280–350 °С. Виходячи з зазначеного вище методика нанесення покриттів на підкладки 1÷6 полягала в наступному. Спочатку підкладка 1 встановлювалася на рівні шайб із хрому (див. рис.1). Потім за допомогою нагрівача 8 підкладки розігрівалися до температури 320 °С. В подальшому включався блок живлення розпилювача стрижня і виставлялася потужність 450 Вт. На наступному етапі при незмінному взаємному розташуванні підкладок і стрижня проводилося нанесення, в основному Cr, на підкладку 1 на протязі 2 хвилин. Після цього на протязі 12 хвилин проводилося поступове переміщення підкладок відносно стрижня в положення, що зафіксоване на рис. 2.1. Одночасно з переміщенням підкладок поступово знижувалася потужність нагрівача 8 (див. рис. 2.1) до нуля і в подальшому проводилося нанесення покриттів на всі підкладки на протязі двох

годин. Таким чином зазначені вище етапи проведення експерименту дозволяли на всіх підкладках спочатку сконденсувати хром, який відповідає за високу адгезію. При цьому подальше довготривале нанесення покриттів на всі підкладки за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок дозволяє визначити розподіл елементного та фазового складів покриттів, сконденсованих на протилежних частин стрижня. В майбутньому це дозволяє прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей композиційних покриттів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного переміщення труби відносно стрижня. За цих умов в послідовному порядку будуть формуватися шари з максимальним вмістом таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Hf, Zr, W, Ta, Ti та C. Слід зазначити, що при косинусоїдальному розподілу розпилених атомів по напрямкам та дифузійному характеру руху розпилених атомів в конденсатах формуються плавні переходи від одних хімічних елементів до інших [20]. Ця обставина є необхідною передумовою для делокалізації внутрішніх механічних напружень в покриттях. Також слід зауважити, що поступове відключення нагрівача 8 виключає перегрівання поверхні нарощування конденсатів тепловим випромінюванням стрижня.

Експерименти по отриманню покриттів проводилися в очищеному за методикою [17] аргоні. Покриття товщиною 3,8 мкм формувалися на підкладках з лабораторного скла. Окремо для ПЕМ-досліджень були отримані плівки товщиною 60÷80 нм на свіжих відколках КСІ. В цьому випадку, з метою зменшення температури ростової поверхні до 230÷260 °С, нами використана більш низька потужність розряду розпилювача (~330 Вт), а незмінне в часі розташування підкладок відносно стрижня відповідало положенню, що представлено на рис. 2.1.

Дослідження структури і елементного складу проводилося за допомогою растрових електронних мікроскопів FEI NanoSEM 230 і Inspect S50-B з використанням спектру характеристичного рентгенівського випромінювання. Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі ДРОН 4. Електронографічні і структурні дослідження проводилися з використанням просвітлювального

електронного мікроскопу ПЕМ–125. Для вимірювання мікротвердості покриттів по Вікерсу був використаний прилад МПТ-3. При цьому нормальне навантаження на індентор становило 0.196 Н. Похибка вимірювання мікротвердості мала значення  $4.3 \div 5 \%$ .

## 2.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення

### 2.3.1 Елементний склад покриттів

На рис. 2.2 представлені графіки залежності елементного складу покриттів від номера підкладки (див. рис. 2.1) або від положення підкладок відносно стрижня. Із зазначених графіків можна зробити наступні висновки:

1. Незважаючи на низький коефіцієнт розпилення вуглецю ( $\sim 0.12$ ) наявність складової останнього на всіх підкладках визначається відносно великою кількістю графіту в складі стрижня (див. рис. 2.1), малою масою атомів вуглецю і відповідною можливістю дифузійного їх переміщення на значні відстані, а також більш інтенсивним розпиленням верхньої частини стрижня.

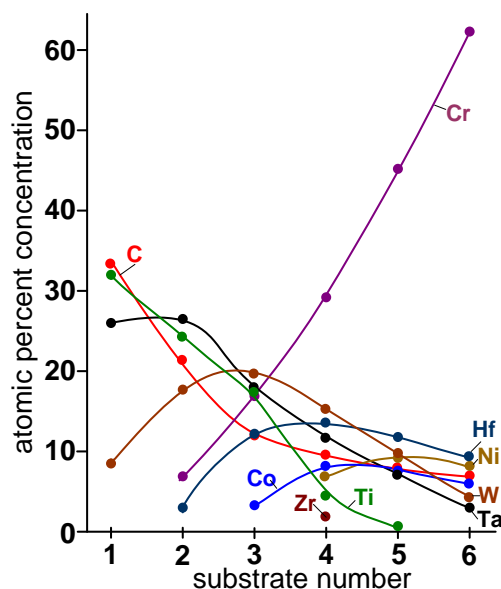


Рисунок 2.2– Залежності концентрацій хімічних елементів в покриттях від номера підкладки

2. Незважаючи на підвищений коефіцієнт розпилення Ni ( $\sim 1.4$ ) і, меншою мірою, Co ( $\sim 0.4$ ), а також кількість цих складових в стрижні концентрація цих

елементів в покриттях є досить низька (рис. 2.2). Як показали дослідження зони ерозії шайб Ni і Co, на поверхні цих матеріалів формуються пористі структури, що визначають їх більш слабе розпилення. Можливо це пов'язано з магнітними властивостями Ni і Co.

3. Звертає на себе увагу наявність складової Zr тільки на підкладці 4, що, найбільш ймовірно, пов'язано з його малою кількістю в складі стрижня, а також з відносно малим ( $\sim 0.35$ ) коефіцієнтом його розпилення. І навпаки в значній кількості представлена в покриттях складова Cr, що вказує на його інтенсивне розпилення з коефіцієнтом  $\sim 1.3$  при збільшеній складовій в стрижні.

Слід також зазначити, що майже на всіх зразках встановлена присутність малої кількості атомів Ag ( $0.8 \div 2.5$  ат. %), що є наслідком їх імплантації в приповерхневий шар нарощування покриттів.

2.3.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів.

На рис. 2.3 представлені результати рентгенофазового аналізу покриттів, отриманих на підкладках із скла. Номера рентгенограм на рис. 2.3 співпадають з номерами підкладок, що зображені на рис. 2.1. Виходячи із взаємного розташування підкладок та шайб різних хімічних елементів в стрижні, а також з розрахованих міжплощинних відстаней можна говорити про те, що склад покриття  $(CrCoNiWTaHfZr)C_{0.08}$  (підкладка 6) має значну кількість хрому з відповідною до нього ОЦК решіткою.

При переході до підкладки 5, відбувається зменшення концентрації хрому і підвищення концентрацій Co, Ni та Hf. При цьому формується покриття  $(CrCoWTaHfTi)C_{0.09}$ . Особливості взаємного розташування дифракційних максимумів на рентгенограмах та відповідні до них міжплощинні відстані (див рис. 2.3, підкладка 5) не дозволили встановити тип кристалічної решітки. Найбільш ймовірно в цьому випадку формуються інтерметалідні включення.

При переході до елементних складів, що реалізовані на підкладках 4, 3, 2 і 1 відбувається перехід до аморфного стану (див. рис. 2.3, підкладки 4, 3, 2 і 1). При цьому можна говорити про те, що збільшення вуглецевої складової підвищує процес аморфізації і на підкладках 1, 2, 3 і 4 відповідно формуються

покриття  $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ ,  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ ,  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$  і  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ .

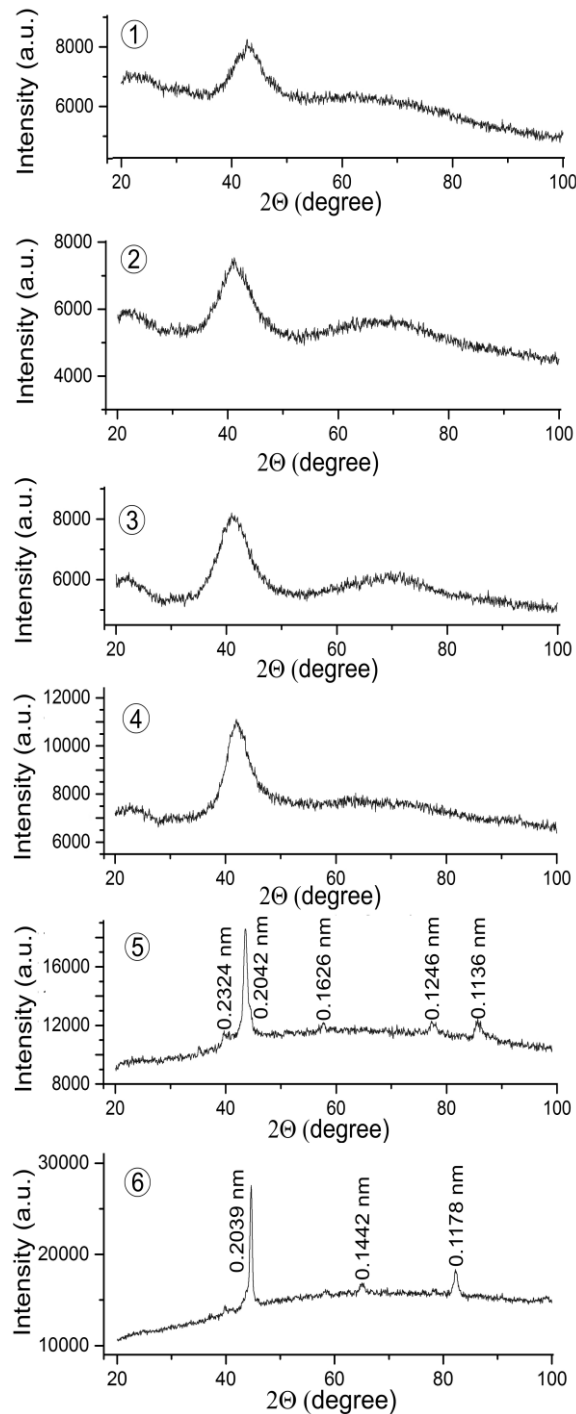


Рисунок 2.3– Результати рентгенофазових досліджень покриттів систем:

$(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ , (підкладка 6);  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ , (підкладка 5);  
 $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$ , (підкладка 4);  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ , (підкладка 3);  
 $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , (підкладка 2);  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ , (підкладка 1)

Зазначена аморфізація визначається утворенням твердих розчинів за умови, коли різні атоми не можуть за рахунок ослабленої взаємної дифузії створити інтерметалідні сполуки або вкраплення кристалічних фаз окремих металів. Однорідно перемішаний стан різних атомів також виключає утворення карбідів окремих металів [19].

На рис. 2.4 представлені зображення мікроструктур та відповідних до них електронограм, що отримані за допомогою ПЕМ. На основі порівняльного аналізу можна зробити висновок про те, що отримана інформація з рентгенофазових досліджень (рис. 2.3) та ПЕМ–досліджень (рис. 2.4) багато в чому співпадає. Так на електронограмах конденсатів, що отримані на підкладці 6 присутні дифракційні максимуми від ОЦК решітки хрому, що співпадає з результатами рентгенофазових досліджень (див. рис. 2.3 і рис. 2.4). При цьому перехід до структур, сконденсованих на підкладці 5, як показали електронографічні і рентгенофазові дослідження, супроводжується утворенням багатофазового кристалічного стану. Подальший перехід до конденсатів, сформованих на підкладках 4, 3, 2 і 1, як свідчить електронографічні дослідження, призводить до формування аморфних фаз (див. рис. 2.3 і рис. 2.4), що також узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу.

Із представлених на рис. 2.4 ПЕМ–зображень мікроструктури конденсатів, сформованих на підкладках 5 і 6, можна зробити висновок про їх дрібнодисперсну полікристалічну будову. При цьому на основній матриці конденсатів спостерігаються більш засвічені та менш засвічені області, які можна віднести до скупчень різних фаз. Підвищення в послідовному порядку процентного вмісту в конденсатах Hf, W, Ta, Ti та C визначає формування більш однорідних за структурою аморфних конденсатів (див. рис. 2.2 і рис. 2.4, підкладки 4, 3, 2, і 1).

Результати РЕМ досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами  $\sim 3.8$  мкм, представлені на рис. 2.5. Як і в попередніх випадках, номери РЕМ–зображень відповідають номерам підкладок, на яких сформовані покриття.

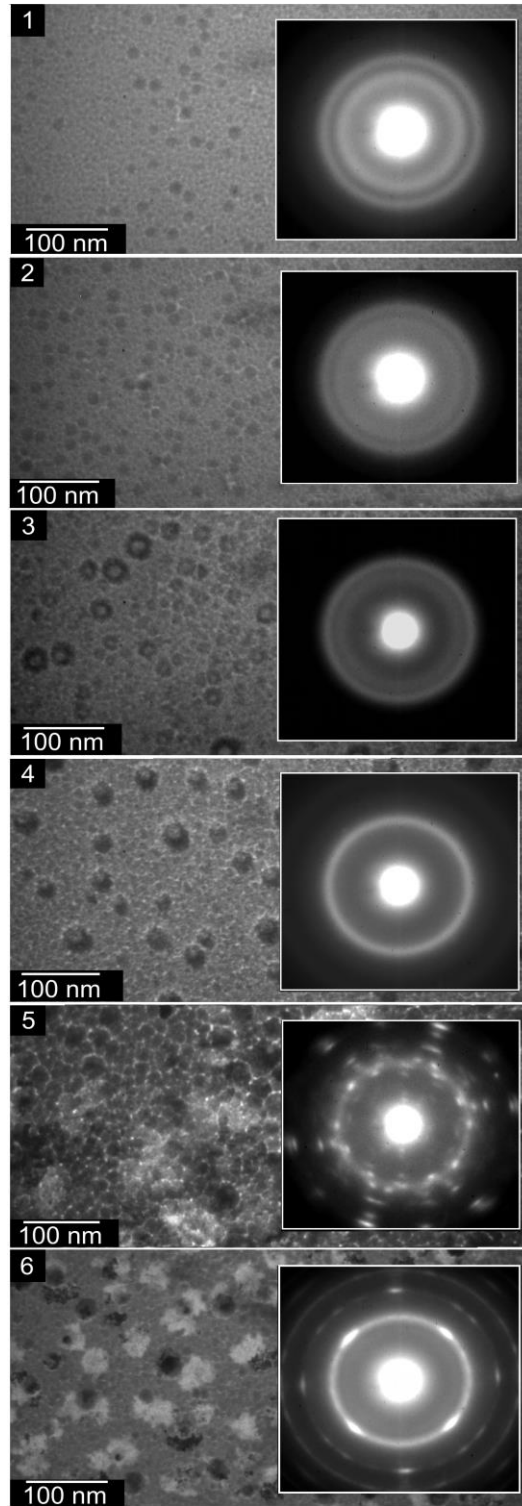


Рисунок 2.4–Зображення структур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях багатоконпонентних покриттів  $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ , (підкладка 6);  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ , (підкладка 5);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$ , (підкладка 4);  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ , (підкладка 3);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , (підкладка 2);  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ , (підкладка 1)

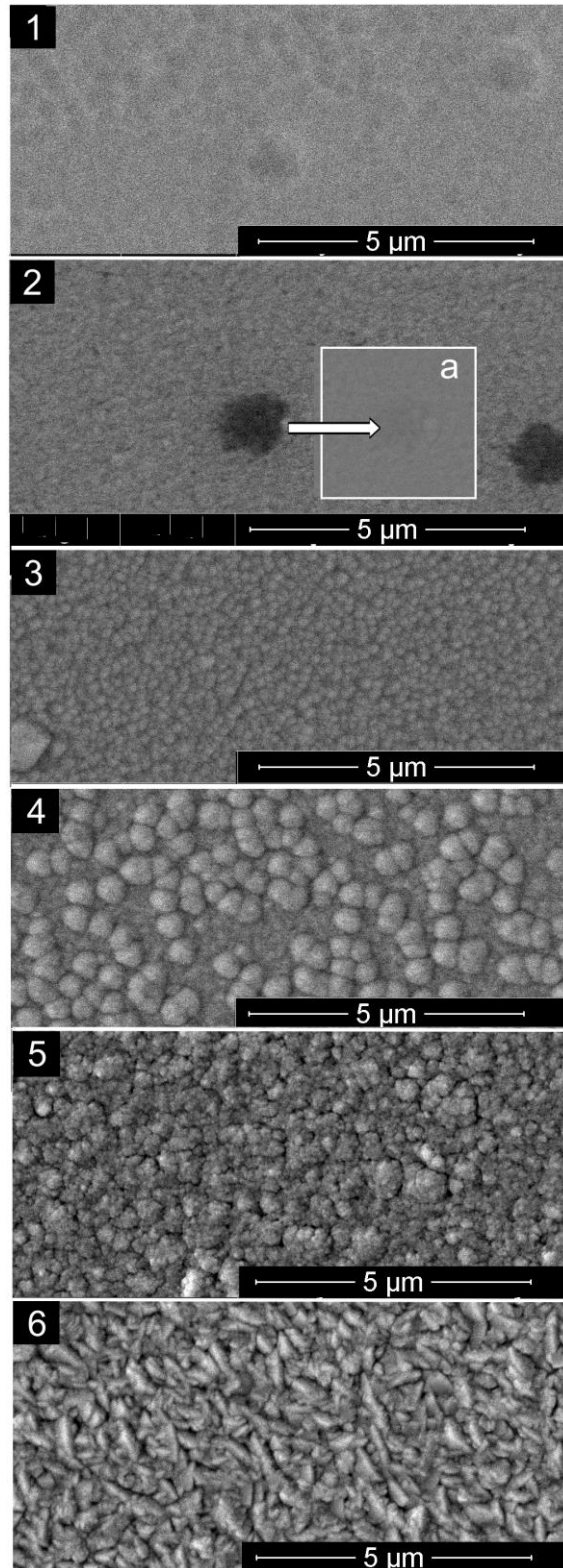


Рисунок 2.5—Зображення морфології поверхонь покриттів  $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ , (підкладка 6);  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ , (підкладка 5);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$ , (підкладка 4);  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ , (підкладка 3);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , (підкладка 2);  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ , (підкладка 1)



При максимальному вмісту в покриттях Cr, сконденсованих на підкладці під номером 6, спостерігається формування розвиненої поверхні у вигляді продовгуватих структурних утворень. Разом з тим зменшення вмісту Cr в покриттях, що сконденсовані на підкладки 5, суттєво змінює морфологію поверхні. Так в цьому випадку замість продовгуватих структурних утворень на поверхні формують округлі кластери.

Морфологічні особливості поверхні покриттів, сформованих на підкладці 4, або при наявності в конденсаті усіх присутніх в стрижні хімічних елементів (див. рис. 2.2), характеризуються наявністю системи випуклих кластерів на відносно гладкій поверхні. Найбільш ймовірно формування кластерів пов'язано з проявом характерної для аморфних конденсатів польової селективності [38].

Подальші зміни елементного складу шляхом зменшення концентрації атомів Cr і послідовного збільшення присутності таких елементів, як Hf, W, Ta, Ti і C поступово створюють передумови для формування гладкої поверхні (див. рис. 2.5, підкладки 3, 2 і 1). Така трансформація поверхні узгоджується з відповідним переходом до більш однорідних структур, що виявлений при ПЕМ–дослідженнях (див. рис. 2.4, підкладки 3, 2 і 1).

Звертає на себе увагу темні включення, що присутні на поверхні покриттів, сформованих на підкладці 2. З метою вивчення природи цих включень були додатково проведені РЕМ–дослідження в режимі відбитих електронів. Оскільки за умови використання цього режиму контраст від темних включень зник (див. вставку на рис. 2.5, підкладка 2), можна зробити висновок про однорідність елементного складу включень і матриці. Виходячи з цього нами зроблене припущення про те, що зображення темних включень, отриманих при роботі РЕМ в режимі вторинних електронів, визначаються особливими структурними характеристиками.

### 2.3.3 Мікротвердість покриттів

Мікротвердість в середній частині підкладок значною мірою залежить від елементного складу або номера підкладок (рис. 2.6). При цьому основний вклад в підвищення мікротвердості до 17 ГПа в покриттях  $(CrW-TaHfTi)_1C_{0.22}$

вносить збільшення концентрації вуглецю. Очевидно таке підвищення мікротвердості визначається утворенням карбиду суміші таких елементів, як Hf, W, Ta та Ti. Звертає на себе увагу відносно низька мікротвердість покриттів  $(\text{WTaHfTi})_1\text{C}_{0.34}$ , що сформовані на підкладці 1 за умови присутності максимальної кількості вуглецю. Таку невідповідність можна пояснити тим, що в цьому випадку на ростову поверхню майже не діяв потік плазми і процес карбідизації проходив не ефективно.

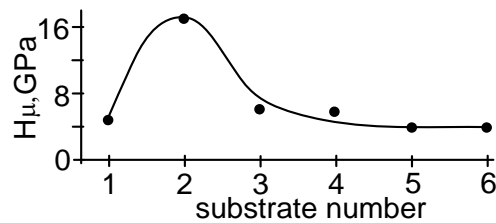


Рисунок 2.6—Залежність мікротвердості покриттів в середній частині підкладок від їх номера ( $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ , (підкладка 6);  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ , (підкладка 5);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$ , (підкладка 4);  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ , (підкладка 3);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , (підкладка 2);  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ , (підкладка 1))

### 2.3.4 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів.

Унаслідок аксіальної симетрії розпилювача стрижньова мішень розпилюється у радіальних напрямках. Тому необхідно знайти розподіл елементного складу осаджуваних покриттів уздовж вісі  $z$ . Елементний склад може бути оцінений за допомогою математичної моделі, розробленої нами в [15, 20]. Модель описує масоперенесення розпилювальних атомів для заданої циліндричної геометрії та дозволяє визначити кількість  $N$  атомів окремого хімічного елементу  $i$ , розпиленого з бідь-якої точки поверхні мішені та осадженого на будь-яку точку внутрішньої поверхні циліндричного підкладкотримача або труби:

$$\frac{dN_i(z_s)}{dl_s dl_t} = \int_{z, \varphi} \frac{N_{0i} f(z)}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi \cdot e^{-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R \frac{1-\rho}{\lambda_i \cos \varphi}}}{R^2 (1-\rho)^2 + (z_s - z)^2} d\varphi dz, \quad (2.1)$$

де інтегрування проводиться за кутом розпилення  $\varphi$  та координатою  $z$  поверхні мішені;

$\rho = R_t/R$ , де  $R_t$  та  $R$  – радіуси мішені та зовнішньої труби відповідно;

$\sigma$  – відхилення розпилювального потоку від прямолінійного шляху внаслідок розсіювання та  $\alpha$  – кут розсіювання, який враховує зіткнення розпиленних атомів з частинками аргону;  $\alpha$  може бути записаний через кут розпилення таким чином:

$$\alpha = \arctg \left[ \frac{z_s - z}{R(1 - \rho)} \right] - \varphi. \quad (2.2)$$

Решту параметрів у рівнянні (2.1) необхідно визначити детальніше. У загальному випадку середня довжина вільного пробігу  $\lambda$  розпиленних атомів відрізняється для різних елементів. Як впливає з молекулярно-кінетичної теорії,  $\lambda$  задається виразом:

$$\bar{\lambda}_{el} = \frac{3D_{el-Ar}}{\bar{v}_{el}}, \quad (2.3)$$

де  $\bar{v}_{el} = \sqrt{8k_B T / \pi m_{el}}$ ;

$T$  – температура середовища (необхідно взяти до уваги плазму розряду);

$m_{el}$  – атомна маса для даного елемента;

$D_{el-Ar}$  – це коефіцієнт взаємної дифузії даних атомів в середовищі аргону, який можна визначити за методом Фюллера, Шетлера та Гідінгса [39]:

$$D_{el-Ar} = \frac{10^{-2} T^{1.75} \sqrt{(M_{el} + M_{Ar}) / M_{el} M_{Ar}}}{p \left( \sqrt[3]{b_{el}} + \sqrt[3]{b_{Ar}} \right)^2}, \quad (2.4)$$

де  $p$  – це тиск інертного середовища у Па;

$b_{el}$  та  $b_{Ar}$  – атомні дифузійні об'єми;

$M_{el}$  та  $M_{Ar}$  – відповідні молекулярні маси.

Таким чином, для оцінки  $\lambda$  кожної компоненти розпилювальної мішені можна використати рівняння (2.3) та (2.4).

Математичну модель було розроблено з припущенням простого косинусоїдального кутового розподілу  $F(\varphi)$  розпиленних атомів. Однак, цю функцію необхідно уточнити або з обчислень SRIM, або у наступному вигляді:

$$F(\varphi) = \sum_{j=0}^M c_j \cos^j(\varphi), \quad (2.5)$$

де  $c_1$  раніше було взято рівним одиниці та решта  $c_j$  рівними нулю.

Наступним важливим параметром, який необхідно детальніше визначити, це швидкість розпилення  $N_{0i}f(z)$  в рівнянні (2.1). У наших дослідженнях ми визначили, що швидкість розпилення у вигляді простого рівномірного розподілу уздовж вісі  $z$  не відповідає експериментальним результатам. Таким чином, її потрібно визначити або з експериментальних вимірювань густини іонних потоків на мішень, або взяти як добуток коефіцієнту розпилення  $N_{0i}$  на функцію апроксимації  $f(z)$ . На основі експериментальних спостережень ми пропонуємо  $f(z)$  у наступному вигляді:

$$f(z) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(\frac{z-c}{d}\right)}, \quad (2.6)$$

де  $a$ ,  $b$ ,  $c$  та  $d$  – емпіричні коефіцієнти, які підлягають визначенню.

Ураховуючи вищезазначені зміни, було обчислено елементний розподіл для покриттів системи (CrCoNiW-TaHfZrTi)C, який приведений на рис. 2.7. Розподіл має характерний набір концентраційних піків, у той же час як їх послідовність відповідає розташуванню складових частин стрижньової мішені. Можна припустити, що ширина піків може варіюватися залежно від емпіричних коефіцієнтів моделі.

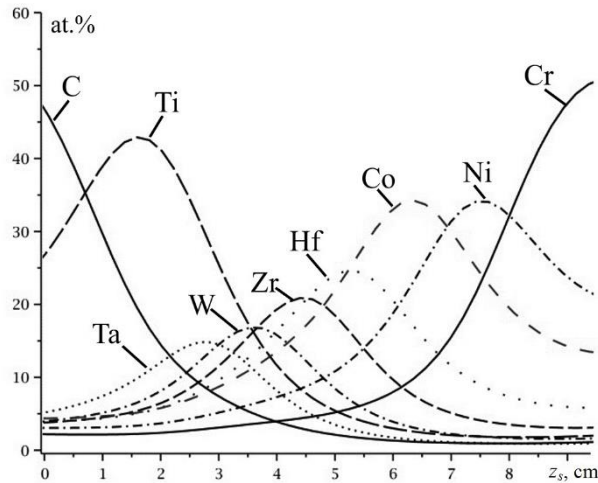


Рисунок 2.7– Оціночний розподіл розпилювальних елементів уздовж вісі  $z$  підкладкотримача, обчислений за допомогою рівнянь (2.1)–(2.6).

## Висновки до розділу 2

1. Методом іонного розпилення стрижня, складеного із шайб таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Zr, Hf, W, Ta, Ti і C отримані покриття такі покриття, як:  $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ , (підкладка 6);  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ , (підкладка 5);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$ , (підкладка 4);  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$ , (підкладка 3);  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , (підкладка 2);  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ , (підкладка 1).

2. За допомогою ПЕМ і РЕМ, а також рентгенофазового аналізу встановлено, що покриттях  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$  і  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$  мають будову дрібнодисперсних полікристалів з розмірами зерен декілька нанометрів. При цьому до складу покриттів  $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$  входить ОЦК фаза Cr, а кристалічна структура покриттів  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$ , найбільш ймовірно, визначається утворенням інтерметалідів.

3. Перехід до покриттів з підвищеним вмістом вуглецю  $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$ ,  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ ,  $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$  і  $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$  супроводжується формуванням однорідної за структурно-морфологічними характеристиками аморфної фази з підвищеною мікротвердістю ( $\sim 17$  ГПа для покриття  $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$ ).

## 3 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та C

### 3.1 Методика проведення експерименту

В попередніх розділах були представлені результати отримання та дослідження фізичних властивостей покриттів, що в переважній більшості мають відносно не високу концентрацію вуглецю. Крім того, як показали зазначені дослідження, присутність в покриттях кобальту та нікелю не покращує мікротвердість покриттів. Поряд з цим добре відомо, що наявність в покриттях незначної концентрації Al позитивно впливає на їх жаростійкість. Маючи на увазі зазначене вище, були отримані багатокомпонентні покриття на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al з підвищеною концентрацією вуглецю. Як і в попередніх випадках, формування покриттів відбувалося шляхом розпилення стрижня, складеного з шайб відповідних матеріалів. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів в стрижні представлено на рис. 3.1.

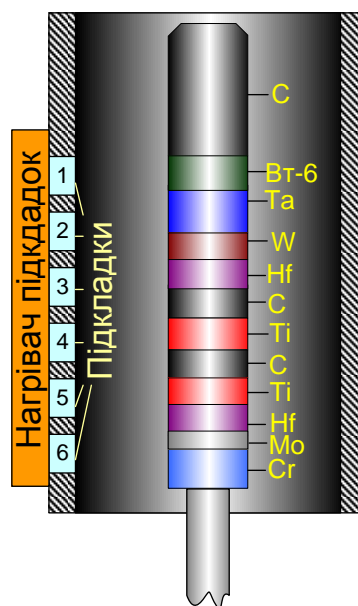


Рисунок 3.1– Схематичне зображення розпилювального стрижня в трубі  
(1÷6–підкладки).

При цьому передбачена присутність значної кількості графітової компоненти (див. рис. 3.1). На відміну від попередніх випадків складений стрижень мав дожину 120 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 105 мм. Розпилення стрижня проводилося бомбардуванням іонами аргону, що формувалися в тліючому розряді, який в свою чергу стимульований ефектом порожнистого катоду і магнетронним ефектом. Тиск робочого газу складав 5 Па, а потужність розряду 420 Вт. Температура ростової поверхні знаходилася в межах 300–320 °С.

Особливості нанесення покриттів на підкладки 1÷6 полягали в наступному. На першому етапі труба розміщалися відносно стрижня таким чином, щоб підкладка 1 знаходилася нижче шайб із хрому (див. рис. 3.1). В подальшому розігрівалися підкладки до температури 320 °С і включався розпилювач стрижнів при потужності розряду 420 Вт. Не змінюючи положення підкладок відносно стрижня, на протязі 5 хв відбувався розігрів і відповідне знегажування стрижня. На наступному етапі підкладки разом з трубою на протязі 30 хв поступово переміщувалися вздовж стрижня в положення, що схематично представлене на рис. 3.1. Тим самим був сформований прошарок із хрому, який контактуючи безпосередньо з підкладкою підвищував адгезію покриття. Оскільки температура ростової поверхні в продовж переміщення труби з підкладками збільшувалася за рахунок теплового опромінення з боку розігрітого стрижня, одночасно з переміщенням знижувалася потужність нагрівача таким чином, щоб температура підкладок була на рівні 320 °С. На наступному завершальному етапі відбувалося довготривале (на протязі 3 год) формування покриттів за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок. Таким чином зазначені етапи побудови експерименту дозволяли сформувати покриття з підвищеною адгезією і різним елементним складом на різних підкладках. Комплексні дослідження отриманих на різних підкладках покриттів дозволяють прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей композиційних покриттів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного переміщення труби відносно стрижня. Так, маючи на увазі рис. 3.1, при поступовому переміщенні підкладок відносно

стрижня відбудеться формування багатошарового композиту з максимальним вмістом в кожному із прошарку таких елементів, як Cr, Mo, Hf, Ti, C, Ti, C, Hf, W, Ta, Al, та C. Оскільки використання шайб із Al в якості складових стрижня унеможлиблюється низькою температурою його плавлення, для отримання покриттів з малим вмістом Al і V нами були використані шайби із сплаву VT6.

Необхідно також зауважити, що границі між прошарками композиту мають розмитий характер, що визначається косинусоїдальним розподілом розпилених атомів по напрямкам та їх дифузійним характером руху. Розмитість границь між прошарками дозволяє говорити про делокалізацію внутрішніх механічних напружень на границях між прошарками.

Як і в попередніх випадках, в якості робочого газу був використаний очищений за методикою [17] аргон. В якості матеріалу підкладок були використані лабораторне скло, полірований металевий сплав 12X18H10T, а також свіжі відколки KCl. Середня товщина покриттів становила 3.7 мкм. Дослідження морфології поверхні покриттів і їх елементного складу проводилися за допомогою растрового електронного мікроскопа Inspect S50–В з використанням EDX аналізу. Дослідження фазового складу та структури покриттів проводилося на приладах ДРОН 4 і ПЕМ–125. Мікротвердість покриттів по Вікерсу визначалася за допомогою приладу МПТ-3 при нормальному навантаженні на індентор 0.196 Н. Похибка вимірювання елементного складу не перевищувала 5 %, а мікротвердості  $4.3 \div 5$  %.

## **3.2 Результати дослідження покриттів та їх обговорення**

### **3.2.1 Елементний склад покриттів.**

На рис. 3.2 і 3.3 представлені характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів. Номери рисунків відповідають номерам підкладок або покриттів, що сконденсовані на відповідні підкладки (див рис. 3.1). Відповідно до наведених на рис. 3.2 і 3.3 експериментальних результатів побудовані графіки залежності елементного складу покриттів від



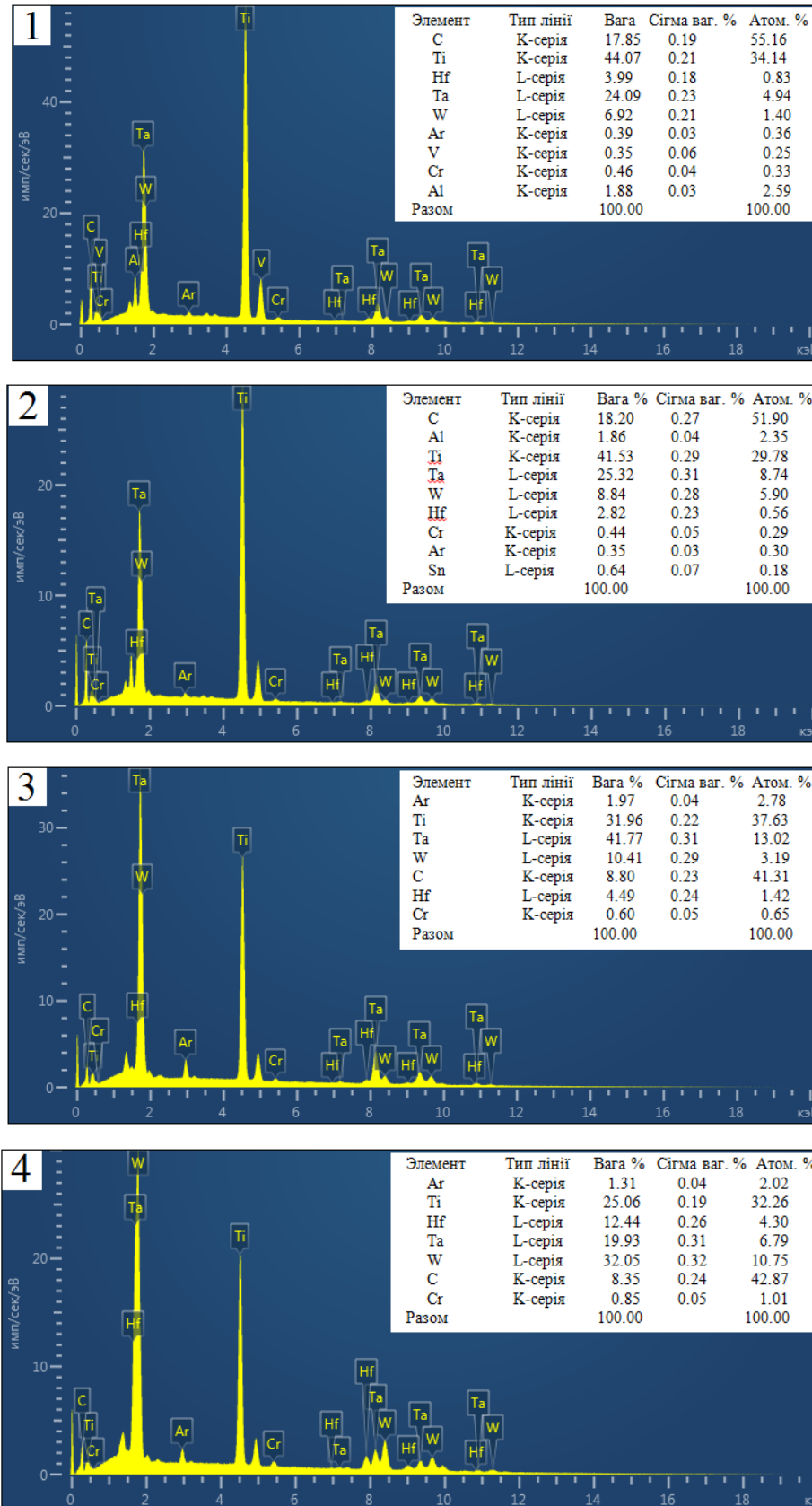


Рисунок 3.2– Характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al (номера рис. відповідають номерам підкладок, на яких сконденсовані покриття)

номера підкладок, на які вони сконденсовані (див. рис. 3.4) або від положення підкладок відносно стрижня. Із представлених вище досліджень елементних складів можна зробити наступні висновки:

1. Усі покриття мають в своєму складі значну кількість вуглецю, що визначається підвищеною кількістю вуглецевої складової в стрижні. Як і очікувалося, найбільш значна кількість вуглецю спостерігається в покриттях, сформованих на підкладках під номером 1 (~55 ат. %), а конденсати на підкладках під номером 6 мають найнижчу концентрацію вуглецю (~22 ат. %). В проміжку між мінімальним та максимальним значеннями концентрацій вуглецю спостерігається її складна залежність від номера підкладки (див. рис. 3.4). Таким чином поставлена задача отримання покриттів, що мають в своєму складі підвищену концентрацію вуглецю, виконана.

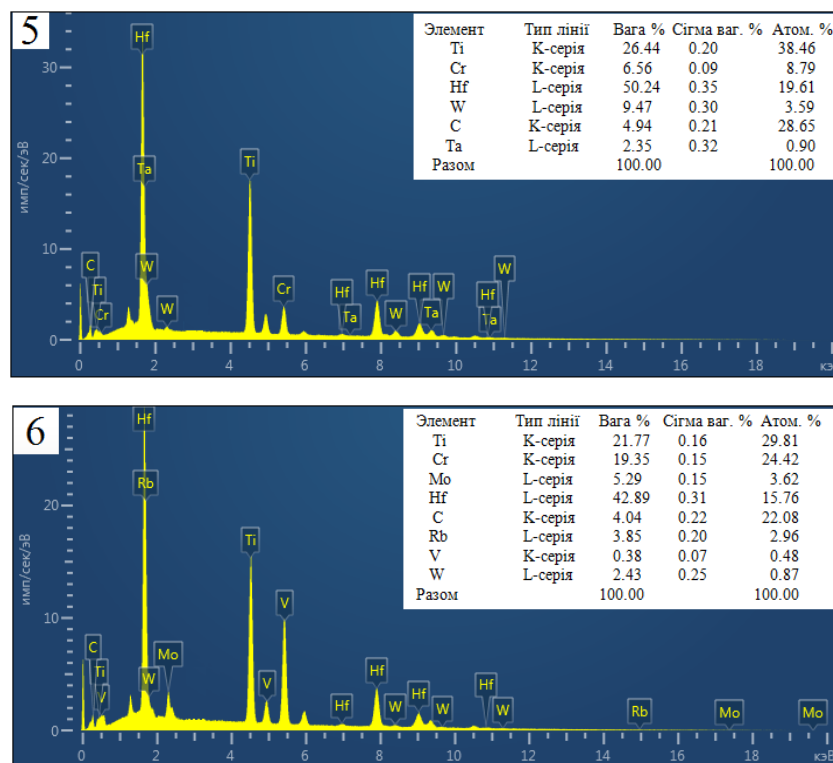


Рисунок 3.3– Характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al (номера рис. відповідають номерам підкладок, на яких сконденсовані покриття).

2. Використання сплаву ВТ6 в якості складової стрижня дозволило отримати покриття на підкладках під номером 1, що мають в своєму складі незначну кількість Al (~2.6 ат. %).

3. Елементні склади покриттів не є еквіатомні. Найбільшу концентрацію в усіх покриттях мають вуглець та титан, що створює передумову до формування карбиду титана. Разом з тим на підкладці 6 покриття мають наближений до еквіатомного склад таких основних хімічних елементів, як Ti, Cr і Hf.

4. Присутність незначної кількості таких хімічних елементів, як Sn, Rb і V, найбільш ймовірно визначається тим, що вони є домішками основних металів та сплаву ВТ6, з яких виготовлені складові стрижня.

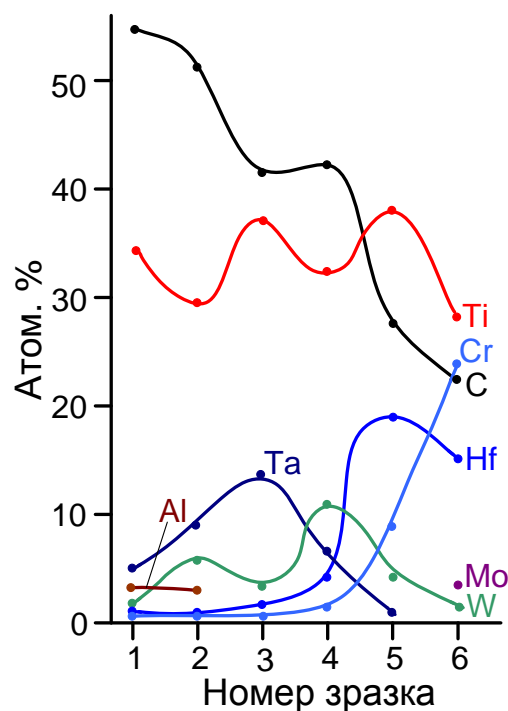


Рисунок 3.4– Залежності концентрацій основних хімічних елементів в покриттях від номера підкладки

3.2.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів.

На рис. 3.5 представлені рентгенограми від покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Розрахунки рентгенограми від першого зразка показали, що

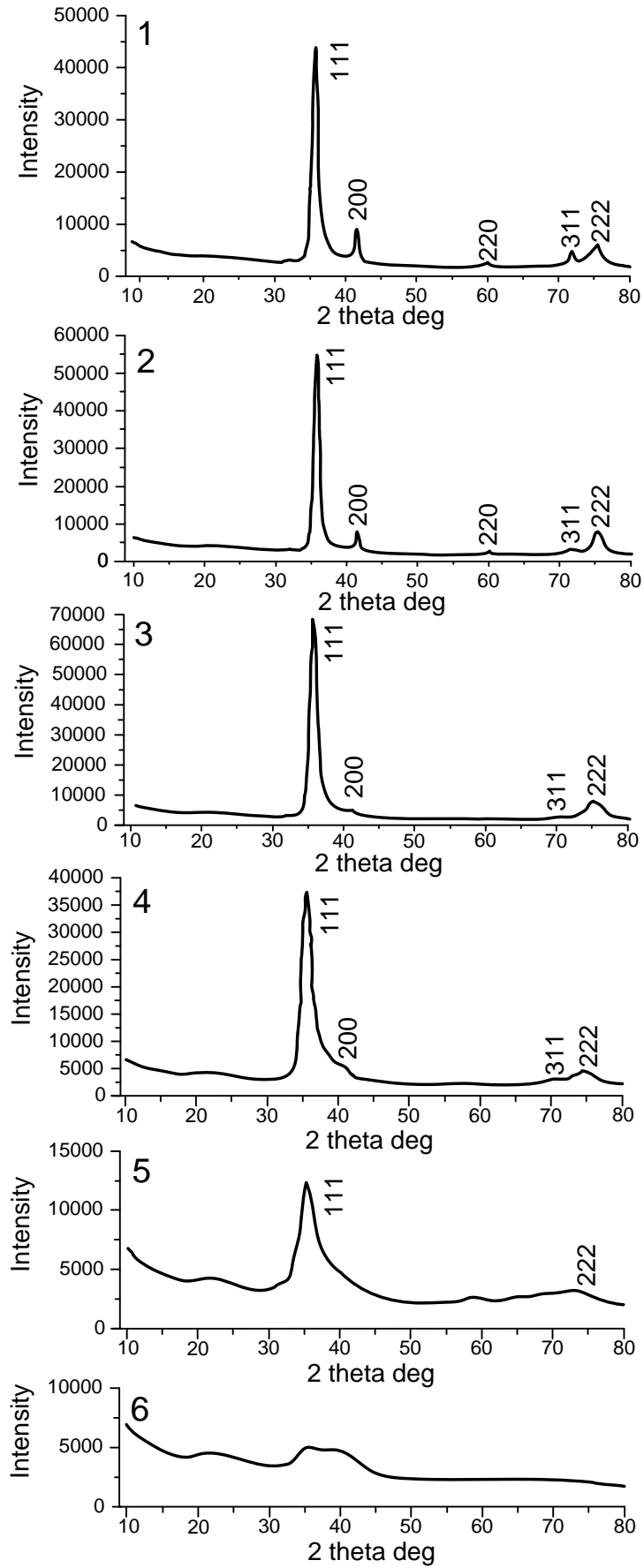


Рисунок 3.5—Результати рентгенофазових досліджень покриттів покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al

його фазовий склад відповідає ГЦК решітці просторової групи  $Fm\bar{3}m$  з періодом 0.4340 нм. Маючи на увазі елементний склад покриттів, що сконденсовані на підкладці 1, можна стверджувати, що він є основою сполуки TiC. Визначений період решітки дещо перевищує табличний ( $a=0.4327$ ), що пояснюється заміщенням Ti в решітці такими елементами, як Ta, W і Hf (див. рис. 3.2 і 3.4). При цьому рентгенофазові дослідження показали, що при переході до зразків під номером 2 і потім 3 на рентгенограмах залишаються дифракційні максимуми з індексами 111 і 222, що вказує на добре виражену відповідну текстуру росту. Одночасно з цим відбувається розширення дифракційних максимумів та поступове збільшення періоду ГЦК решітки до 0.4435 нм, що вказує на процес структурного розупорядкування в результаті підвищення концентрацій таких елементів, як Ta, W і Cr (див. рис. 3.4). Логічним завершенням зазначеного процесу є перехід до аморфної фази в зразку 6, що є наслідком суттєвого підвищення концентрації Cr і Hf.

Динаміка процесу аморфізації та відповідні зміни елементних складів вказують на утворення твердих розчинів за умови ослабленої взаємної дифузії різних атомів і, як наслідок, неможливості утворення інтерметалідних сполук або вкраплення кристалічних фаз окремих металів. При цьому однорідно перемішана система атомів в покриттях також унеможливорює утворення карбідів окремих металів [19].

На рис. 3.6 представлені результати дослідження за допомогою ПЕМ мікроструктури та фазового стану плівок, сконденсованих на відколки KCl. Номера зображень мікроструктур та відповідних до них електронogram відповідають номерам підкладок, що схематично зображені на рис. 3.1. На відміну від попереднього експерименту, при формуванні досить тонких конденсатів (~80 нм) на відколках KCl відповідальний за адгезію прошарок Cr не формувався.

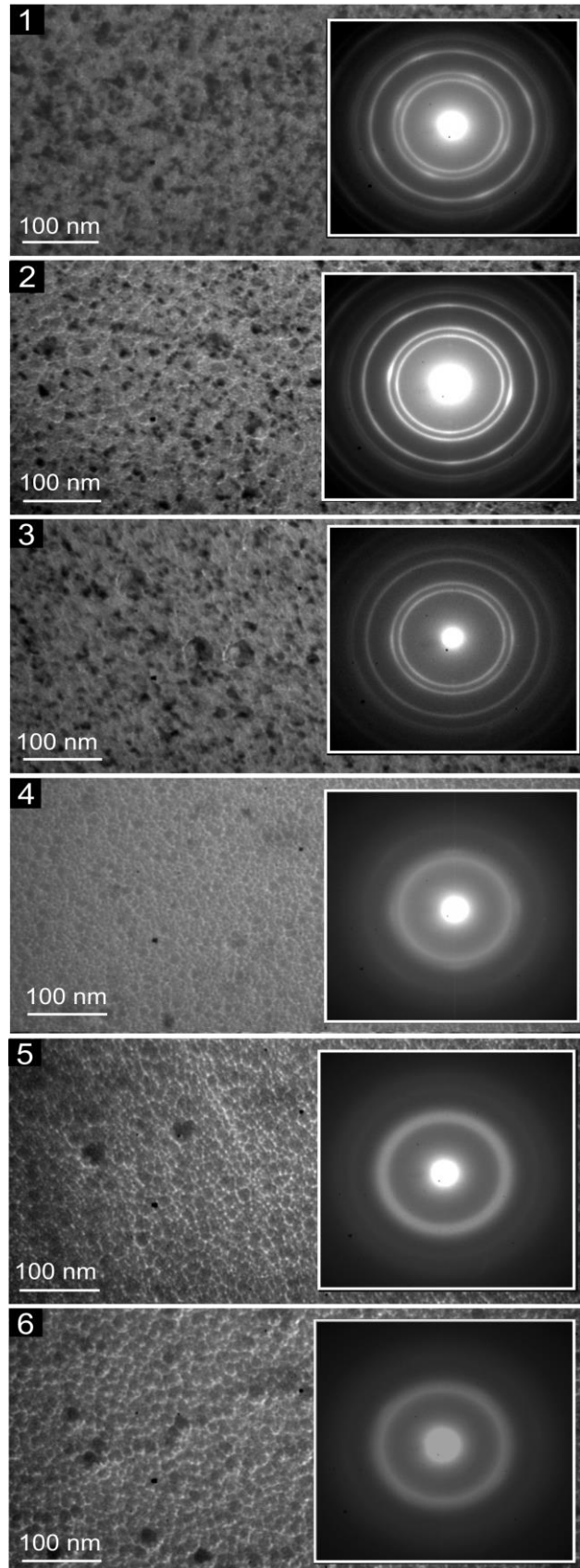


Рисунок 3.6—Зображення мікроструктур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях багатоконпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C

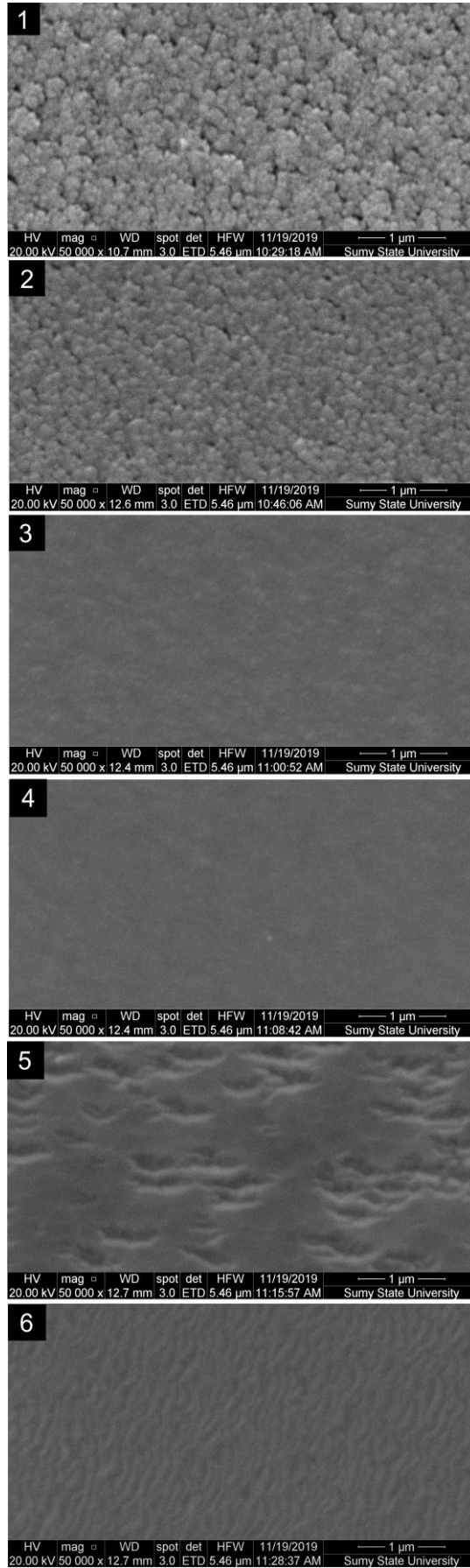


Рисунок 3.7—Зображення морфології поверхонь покриттів багатокон-  
понентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C

Так в цьому випадку після розміщення підкладки 1 нижче елементу стрижня із хрому, а також після включення розпилувача стрижня та його знегажування на протязі 5 хвилин живлення розпилувача стрижня відключалося і підкладки разом з трубою переміщувалися в положення, яке зафіксовано на рис. 3.1. В подальшому знову підключалось живлення розпилувача стрижня і проводилося нанесення покриття на протязі 1.5 хвилин без переміщення підкладок відносно стрижня. При цьому температура підкладок складала близько 300 °С. Така побудова експерименту дозволяла отримати плівки з набором елементних складів, що відповідали положенням підкладок до елементів складеного стрижня.

Як і слід було очікувати, відповідно до елементного складу на підкладках 1, 2 і 3 відбувається формування полікристалічних конденсатів за наявності ГЦК фази з близькими до TiC періодом решітки ( $a=0.34$  нм). Максимальні розміри кристалічних зерен складали приблизно 10÷15 нм. Найбільш чіткі лінії електроннограм спостерігаються на плівках, що сконденсовані на підкладках під номером 2. Очевидно це пояснюється наближення елементного складу до області гомогенності сполуки TiC. Високі концентрації вуглецю на підкладці 1, та значна кількість Ta, W і Hf в конденсатах на підкладках 3 знижують інтенсивність ліній на електроннограмах. З переходом до плівок, сформованих на підкладках 4, 5 і 6 відбувається поступовий перехід до аморфного стану (див. рис. 3.6). Таким чином рентгенофазові дослідження та ПЕМ–дослідження добре корелюють між собою.

Результати ПЕМ–досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами ~3.7 мкм, представлені на рис. 3.5. При максимальному вмісту в покриттях C, сконденсованих на підкладці під номерами 1 і 2, спостерігається формування пористих поверхневих структур, що знижує механічні властивості покриттів. Можна зробити припущення про те, що формування пористості визначається концентрацією вуглецю, яка перевищує концентрації гомогенного формування TiC. Деякою мірою це підтверджується тим, що в зразках 3, 4, 5 і 6 зі зниженою концентрацією вуглецю (> 42 ат. %) пористість відсутня.



### 3.2.3 Мікротвердість покриттів

Значення мікротвердості покриттів визначалося в середній частині підкладок. Характер залежності мікротвердості від номера підкладок або їх елементного складу представлено на рис. 3.8. Аналізуючи характер зміни мікротвердості можна говорити про те, що на її значення впливає, як морфологія поверхні або її пористість, так і елементний склад. Незважаючи на мінімальну концентрацію вуглецю (~22 ат. %) в покриттях, що сконденсовані на підкладках 6 та мають в своєму складі в основному Hf, Ti і Cr, також незначну кількість W і Mo, спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа). Необхідно зазначити, що підвищення мікротвердості в покриттях з подібним елементним складом спостерігалось нами раніше (див. рис. 3.6). Виходячи з аморфного стану покриттів з максимальною мікротвердістю можна говорити про утворення карбиду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. Поряд з цим зниження мікротвердості в покриттях з максимальною концентрацією вуглецю (~55 ат. %), найбільш ймовірно, визначається наявністю розвиненою системою пор (див. рис. 3.7, №1).

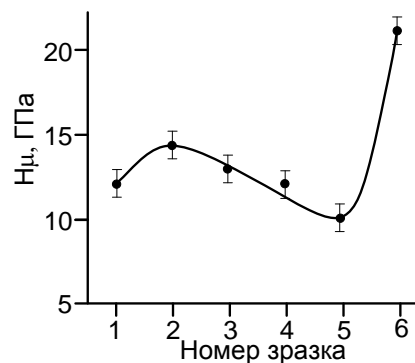


Рисунок 3.8—Залежність мікротвердості покриттів багатокomпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C від їх номера

### Висновки до розділу 3

1. З використанням просвітлювальної та растрової електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу і EDX проведені комплексні дослідження структури, фазового стану та елементного складу покриттів, що

отримані при іонному розпиленні стрижня, складеного з шайб W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву VT6 і C. При цьому встановлено повну кореляцію між результатами рентгенофазового аналізу і електроннографічними дослідженнями, які свідчать про формування ГЦК-фази просторової групи  $Fm\bar{3}m$  з близькими до сполуки TiC параметрами решітки за умови, коли покриття мають в своєму складі приблизно 41÷55 ат. % вуглецю і 34÷37 ат. % титану. При збільшенні в покриттях концентрації таких металів, як Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W спостерігається процес структурного розупорядкування, який закінчується поступовим переходом до аморфного стану. При РЕМ-дослідженнях морфології поверхні покриттів встановлено, що підвищений вміст вуглецю (~55÷52 ат. %) визначає формування розвинутої системи пор.

2. Встановлено, що мікротвердість покриттів визначається, як морфологією поверхні або її пористістю, так і елементним складом. При мінімальній концентрації вуглецю (~22 ат. %) в покриттях, та наявності в них таких металів, як Hf (~16 ат.%), Ti (~30 ат.%) і Cr (~24 ат.%), також незначної кількості W і Mo спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа). Аморфний стан покриттів з максимальною мікротвердістю вказує на утворення карбіду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. При цьому деяке зниження мікротвердості в покриттях з максимальною концентрацією вуглецю (~55 ат. %) є наслідком розвиненої системи пор.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий технологічний підхід отримання багатокomпонентних покриттів шляхом іонного розпилення стрижня, що складений із шайб різних хімічних елементів і співвісно розташований в трубі з внутрішнім діаметром 39 мм. Для отримання покриттів було використано три варіанти стрижнів, що складені з трьох різних наборів хімічних елементів ((Cr, Ti, Ni, Co, Fe і C), (W, Ta, Hf, Ti, Zr, Ni, Co і C) і (W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, Rb, V та C)).

2. Створена математична модель для оцінки розподілу елементного складу покриттів на внутрішній поверхні труби залежно від розподілу хімічних елементів вздовж складених з них стрижня та щільності іонного струму над поверхнею розпилення.

3. Комплексні дослідження структури та фазового стану покриттів з широким спектром елементних складів за допомогою ПЕМ і рентгенофазового аналізу показали, що покриття з наближеними до еквіатомних елементними складами формуються у вигляді аморфної фази. Поряд з цим покриття з високим вмістом хрому (62 ат. %) мають в своєму складі відповідну до цього елементу ОЦК решітку, а покриття, в складі яких переважають вуглець та титан, очікувано мають в своєму складі ГЦК-решітку TiC. Як правило, покриття з зазначеними ГЦК і ОЦК решітками мають полікристалічну дрібнодисперсну будову з розмірами зерен, що не перевищують 20 нм.

4. Дослідження морфології поверхні покриттів за допомогою РЕМ показали, що при значній концентрації однієї з компонент, а саме хрому (~62 ат. %) або вуглецю (~54 ат. %), відбувається формування розвиненої поверхні покриттів за наявності пор. Разом з тим при наближенні до еквіатомних складів формуються ростові поверхні дзеркального типу.

5. Підвищення мікротвердості по Вікерсу від 7 до 27 ГПа відбувається при переході до покриттів за наявності таких хімічних елементів з еквіатомним складом, як W, Ta, Ti, Mo, Cr і Hf. При цьому покриття повинні мати в своєму складі вуглець в межах від 22 до 48 ат. %, а пористість покриттів суттєво погіршує їх механічні властивості.

## СПИСОК ПРАЦЬ

1. Kosminska, Y.O., Perekrestov, V.I. Mass transfer model of sputtering from rod-like targets for synthesis of multielement nanocoatings. In: Pogrebnjak A., Novosad V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering.* – Springer, Singapore, 2019. – pp.61-69.
2. Kosminska Y.O., Perekrestov V.I. Self-organized Growth by Sputtering and Other PVD Techniques. In: Pogrebnjak A., Novosad V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering.* – Springer, Singapore, 2019. – pp.71-79.
3. Корнющенко Г. С., Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Домник А.С. Отримання та фізичні властивості покриттів системи (CrCoNiFeTi)C // *Металофізика та новітні технології.* – 2020. Прийнято до друку.
4. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Kornyushchenko G.S., Gannych Yu.V. Formation and physical properties of coatings of (CoCrNiTiZr)–(HfTaW)–C system // *Journal of Nano and Electron Physics.* Прийнято до друку. Буде опубліковано в №1/2020.
5. Космінська Ю.О. Корнющенко Г.С. Ганніч Ю. В. Перекрестов В.І. отримання та фізичні властивості покриттів багатокomпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C / *Надтверді матеріали.* Подано до редакції.
6. V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, B.V. Dyoshyn. Structure and composition of (CrCoNiWTaHfZrTi)C coatings obtained by magnetron sputtering of a rod-like segmented target // *Proceedings of the 2019 IEEE 9<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2019).* September 15-20, Odessa, Ukraine. – P.01TFC45.
7. V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, B.V. Dyoshyn. Fabrication of multicomponent carbide coatings by modified magnetron sputter deposition // *Proceedings of the 2019 IEEE 9<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2019).* September 15-20, Odessa, Ukraine. – P. 01TFC39.

8. Kosminska Yu.O., Perekrestov V.I., Dyoshin B.V. Synthesis of multicomponent metal and carbon coatings by modified magnetron sputtering of a rod-like target // Abstract Book. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019), 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine. – P.212.

9. Kosminska Yu.O., Korniyushchenko G.S., Natalych V.V., Perekrestov V.I. Formation of Multicomponent Metal Coatings on Inner Surfaces of Low Diameter Pipes // XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 20-25, 2019). Abstract book. / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. – P. 152.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee. High-Entropy Alloys. – Elsevier, 2019. – 388 p.
2. Sh. Guo, C. T. Liu. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – V.21. – P.433–446.
3. И.Н. Торьяник, В.М. Береснев, У.С. Немченко, Д.А. Колесников, П.В. Турбин, С.С. Гранкин, Е.В. Береснева, В.В. Ганенко. Многоэлементные покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученные вакуумно-дуговым осаждением, Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т.11, №4 – С.420–426.
4. X. Li, Y. Feng, B. Liu, D. Yi, X. Yang, W. Zhang, G. Chen, Y. Liu, P. Bai. Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.788. – P. 485–494.
5. W. Wang, W. Qi, L. Xie, X. Yang, J. Li, Y. Zhang. Microstructure and Corrosion Behavior of (CoCrFeNi)<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Plasma Spraying // Materials. – 2019. – V. 12. – P. 694 (1–12).
6. 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 // Materials & Design. – 2018. – V.149. – P.51–62.
7. Y.-S. Jhong, Ch.-W. Huang, S.-J. Lin. Effects of CH<sub>4</sub> flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (CrNbSiTiZr)C<sub>x</sub> coatings // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V.210. – P. 348–352.
8. Sh. Yin, W. Li, B. Song, X. Yan, M. Kuang, Y. Xu, K. Wen, R. Lupoi. Deposition of FeCoNiCrMn high entropy alloy (HEA) coating via cold spraying // Journal of Materials Science and Technology. – 2019. – V.35, No.6. – P. 1003–1007.
9. X. H. Yan, J. Sh. Li, W. R. Zhang, Y. Zhang. A brief review of high-entropy films // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. 210. – P. 12–19.

10. Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, А.П. Достанко. Расчет элементного состава тонкопленочных слоев при магнетронном распылении мозаичных мишеней // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48, №1. – С. 63–72.

11. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якушенко, В.М. Береснев. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, №11. – С. 1027–1064.

12. J.–W. Yeh, S.–J. Lin. Breakthrough applications of high-entropy materials // Journal of Material Research. – 2018. – V.33, No.19. – P. 3129–3137.

13. E. Abbasi, K. Dehghani. Phase prediction and microstructure of centrifugally cast non-equiatomic Co-Cr-Fe-Mn-Ni(Nb,C) high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V.783. – P.292–299.

14. M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, C.N. Zoita, A. Vladescu, E. Grigore. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2010. – V. 204, No. 12–13. – P. 2010–2014.

15. 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. Pogrebnyak., V. Novosad, Eds. – Singapore: Springer, 2019, pp. 61–69.

16. 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.

17. 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.

18. R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, Vol. 2, edited by L. I. Maissel and R. Glang. – McGraw Hill Hook Company, New York, 1970.

19. 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.

20. J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen. High-entropy alloys – A new era of exploitation // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 560. – P. 1–9.

21. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, et al. Microstructure and properties of high-entropy alloys // *Progress in Material Science*. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93.

22. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2009. – № 18. – С. 126–139.

23. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, А. О. Андреев и др. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // *Наука и инновации*. – 2013. – № 5. – С. 32–39.

24. Ch. Dang, J.U. Surjadi, L. Gao and Y. Lu. Mechanical Properties of Nanostructured CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy (HEA) Coating // *Frontiers in Materials*. – 2018. – V.5. – P.41(1–6).

25. T.-T. Shun, Y.-Ch. Du. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al<sub>0,3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.4797. – P.157–160.

26. Ch.-W. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, Ch.-Ch. Yang. Effect of temperature on mechanical properties of Al<sub>0,5</sub>CoCrCuFeNi wrought alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.490, No.1–2. – P.160–165.

27. Y. Wang, Sh. Ma, X. Chen, J. Shi, Y. Zhang and J. Qia. Optimizing Mechanical Properties of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> High-Entropy Alloys by Tailoring Microstructures // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2013. – V.26, No. 3. — P. 277–284.

28. H.W. Chang, P.K. Huang, J.W. Yeh, et al. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 202. – P. 3360–3366.



29. C.H. Lai, M.H. Tsai, S.J. Lin, J.W. Yeh. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 6993–6998.
30. D.B. Miracle, O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – V.122. – P. 448–511.
31. T. J. Harrington, J. Gild, P. Sarker, C. Toher, Ch. M. Rost, O. F. Dippo, C. McElfresh, K. Kaufmann, E. Marin, L. Borowski, P. E. Hopkins, J. Luo, S. Curtarolo, D. W. Brenner, K. S. Vecchio. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. – 2019. – V.166. – P.271–280.
32. V. Braic, Alina Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 211. – P. 117–121.
33. J. Wang, B. Liu, C.T. Liu, Y. Liu. Strengthening mechanism in a high-strength carbon-containing powder metallurgical high entropy alloy // *Intermetallics*. – 2018. – V.102. – P.58–64.
34. L. Guo, X. Ou, S. Ni, Y. Liu, M. Song. Effects of carbon on the microstructures and mechanical properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys // *Materials Science & Engineering A*. – 2019. – V. 746. – P.356–362.
35. W. Wu, R. Zhou, B. Wei, S. Ni, Y. Liu, M. Song. Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting // *Materials Characterization*. – 2018. – V.144. – P.605–610.
36. J. Y. Ko, S. I. Hong. Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V.743. – P.115–125.
37. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко. Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметру // *Металофізика та новітні технології*. – 2019. – Т.41, № 6. – С. 733–749.

38. Yu. O. Kosminska, A. A. Mokrenko, V. I. Perekrestov. Self-assembly of amorphous silicon island systems due to field-induced selectivity // *Technical Physics Letters*. – 2011. – V.37, N.6. – P.538–540.

39. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*. – McGraw-Hill, 1977.