

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

## **КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА**

**за напрямом підготовки 153 „Мікро- та наносистемна техніка ”**

Тема роботи: Багатошарові (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) тверді покриття з нанорозмірною архітектурою: мікроструктура і склад

Студент гр. ФЕ-61

В. С. Макєєва

Науковий керівник,

д.ф.-м.н.,

О.Д. Погребняк

## РЕФЕРАТ

**Об'єктом** дослідження дипломної роботи є багат шарові  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  тверді покриття з нанорозмірною архітектурою.

**Мета роботи** полягала у проведенні комплексного дослідження багат шарових  $(\text{CrN}/\text{ZrN})/(\text{Cr}/\text{Zr})$  твердих покриттів, використання методів структурного та мікроструктурного аналізу та різноманітних приладів, наприклад «БУЛАТ-6».

Відповідно до мети сформовані *головні завдання* дослідження:

- провести аналіз загальних теоретичних положень
- розглянути та дослідити методи нанесення і дослідження багат шарового покриття
- проаналізувати структурний і мікроструктурний аналіз

**Предметом** дослідження є особливості основних теоретичних та практичних аспектів багат шарового  $(\text{CrN} / \text{ZrN}) / (\text{Cr} / \text{Zr})$  покриття типу «потрійний сендвіч».

У даній роботі представлені результати дослідження мікроструктури, елементного складу, фазового стану і твердості нового багат шарового  $(\text{CrN} / \text{ZrN}) / (\text{Cr} / \text{Zr})$  твердого покриття, що складається з багат шарового нітриду  $(\text{CrN} / \text{ZrN})$  і металевої  $(\text{Cr} / \text{Zr})$  плівки, що чергуються між собою.

Структура кваліфікаційної роботи бакалавра. Робота складається із вступу, 4 розділів, висновку, переліку посилань, який містить 32 найменувань. Загальний обсяг бакалаврської роботи становить 35 с., у тому числі 5 таблиць, 5 рисунків, список використаних джерел 4 сторінки.

Рік виконання кваліфікаційної роботи – 2020 рік

Рік захисту роботи – 2020 рік

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ПОКРИТТЯ, БАГАТОШАРОВІ ТВЕРДІ ПОКРИТТЯ, НАНОРОЗМІРНА, НАНОТВЕРДІСТЬ, АРХІТЕКТУРА, СТРУКТУРНИЙ ТА МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ.

## ЗМІСТ

<b>СКОРОЧЕННЯ І УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ</b> .....	<b>4</b>
<b>ВСТУП</b> .....	<b>5</b>
<b>РОЗДІЛ 1.ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	<b>8</b>
1.1 Методи нанесення багат шарових покриттів .....	8
1.2 Багат шарові покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) .....	10
<b>РОЗДІЛ 2.МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ</b> .....	<b>13</b>
2.1 Нанесення багат шарових покриттів .....	13
2.2 Методи характеристики матеріалів .....	15
<b>РОЗДІЛ 3.СТРУКТУРНИЙ І МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	<b>18</b>
3.1 Структурний аналіз багат шарового покриття .....	18
3.2 Мікроструктурний аналіз дослідження .....	23
<b>РОЗДІЛ 4.ОХОРОНА ПРАЦІ</b> .....	<b>26</b>
4.1 Техніка безпеки при використанні установки для нанесення багат шарових покриттів .....	26
4.2 Основні ризики та техніка безпеки .....	27
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	<b>30</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	<b>32</b>

## СКОРОЧЕННЯ І УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ТП – тверді покриття;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

EDS – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

ГЦК – гранецентрована кубічна структура.

## ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Інтенсифікація розвитку сучасної промисловості, розробка та вдосконалення технологій виробництва нано- і мікроелектроніки диктує нові вимоги до конструкційних матеріалів і переліку їх можливостей. Конструкційними матеріалами, в тому числі, є функціональні покриття і тонкі плівки на основі перехідних та тугоплавких металів. Нанесення таких покриттів на поверхню виробів методом вакуумно-дугового осадження може вирішувати завдання щодо підвищення механічної міцності ріжучого інструменту, зниження коефіцієнтів тертя деталей, покращення зносостійкості, а також виконувати функцію екранування радіаційного випромінювання. Особлива цінність вбачається у можливості використання покриттів, як виробів подвійного призначення. Розширення спектру властивостей існуючих плівок та покриттів можливо за рахунок комплексного підходу до їх модифікації.

Сучасні методи структурної інженерії дозволяють легування бінарних нітридів, достатньо широкою кількістю домішок. Це потребує оптимізації умов осадження (склад катодів, тиск робочої атмосфери, потенціал зсуву підкладки, температура підкладки, тощо).

Особливо перспективним є перехід до шарів нанометрового масштабу, оскільки саме формування в матеріалах наноструктури дозволяє забезпечити значне підвищення твердості та покращення зносостійкості захисних покриттів. Таким чином, системні дослідження, комплексу властивостей наноструктурних багатоелементних та багат шарових покриттів, які отримані вакуумно-дуговим методом є актуальним.

Результати дослідження фізичних процесів, що відбуваються при синтезі покриттів, дослідження їх структури, властивостей та механізмів росту мають прикладне значення. З'ясування залежностей між складом, структурним станом і фізико-механічними властивостями покриттів дозволить отримати матеріали із заздалегідь прогнозованими параметрами.

Захист сучасного промислового обладнання потребує розробки нових твердих матеріалів з підвищеними фізико-механічними та функціональними

властивостями. Спочатку в якості захисних плівок використовувалися металеві сплави, що складаються з одного або двох основних елементів. Однак більшість таких сплавів проявляли термодинамічну нестабільність, оскільки в їх структурі відбувалися фазові перетворення при підвищених температурах, що викликають погіршення експлуатаційних властивостей.

Пізніше плівки з нітридів перехідних металів використовувалися в якості захисних матеріалів, оскільки між металом-розчинником і азотом може утворюватися стабільна і міцна хімічний зв'язок. Ці нітридні покриття широко використовувалися в багатьох промислових областях, де потрібно стабільність при високих температурах, висока твердість, низький коефіцієнт тертя і висока стійкість до стирання. На сьогоднішній день найбільш широко вивченими мононітрида є TiN, ZrN, CrN, NbN, VN і TaN. Поліпшення механічних властивостей простих нітридів було досягнуто завдяки їх легування Al, Si, Nb, Cr, W, Hf, V і іншими елементами. Але з часом ці нітриди також перестали задовольняти вимогам швидко розвиваються.

Щоб вирішити цю проблему, розробку нових передових концепцій, які в основному пов'язані з поліпшенням структури покриття. Вони засновані на формуванні (i) багатошарової архітектури, (ii) багатокомпонентних матеріалів з шарами затверділого розчину, (iii) нових матеріалів з метастабільним шаром, (iv) матеріалів нанокристалічного шару і (v) свержрешіток.

**Мета роботи** полягала у проведенні комплексного дослідження багатошарових (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) твердих покриттів, використання методів структурного та мікроструктурного аналізу та різноманітних приладів, наприклад «БУЛАТ-6».

Відповідно до мети сформовані *головні завдання* дослідження:

- провести аналіз загальних теоретичних положень
- розглянути та дослідити методи нанесення і дослідження багатошарового покриття
- проаналізувати структурний і мікроструктурний аналіз

**Об'єктом** дослідження дипломної роботи є багат шарові (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) тверді покриття з нанорозмірною архітектурою.

**Предметом** дослідження є особливості основних теоретичних та практичних аспектів багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття типу «потрійний сендвіч».

У вступі обґрунтовується актуальність теми дипломної роботи, визначаються мета, завдання, предмет і об'єкт дослідження. В основую частини аналізується поставлена проблема. У висновку сформульовані основні результати дипломного дослідження.

## РОЗДІЛ 1

### ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 1.1 Методи нанесення багатошарових покриттів

Існуючі методи отримання покриттів на робочих поверхнях формотворного інструменту, з урахуванням специфіки протікання процесів формування покриттів, можна розділити на чотири основні групи:

- до першої групи належать методи, при яких формування покриттів здійснюється переважно за рахунок дифузійних реакцій між насиченими елементами і структурами інструментального матеріалу; [1, 2]

- до другої групи входять методи формування покриттів, де останні утворюються за рахунок реакцій між парогазовими сумішами, що складаються із з'єднання металоносія та другого компонента, що може бути як газом-транспортером, так і відновником. При цьому одночасно в процесі формування покриття великий внесок вносять субструктура поверхні матеріалу інструменту та інтердифузійні реакції між конденсатом і матеріалом інструменту;

- до третьої групи можна віднести методи формування покриттів за рахунок взаємодії матеріалу деталі з високоенергетичним потоком частинок або плазми;

- до четвертої групи можна віднести методи формування покриттів за рахунок хімічних і плазмохімічних реакцій потоку частинок одночасно в обсягах простору, що безпосередньо примикає до насичених поверхонь інструментального матеріалу. [1]

До першої групи належать хіміко-термічні методи покриттів (ХТМ), засновані на твердофазовому, рідкофазовому та газофазовому насиченні поверхні інструменту. До другої групи методів нанесення зносостійких покриттів на робочі поверхні формотворного інструменту можна віднести методи хімічного осадження покриття (ХОП).

До третьої групи методів нанесення зносостійких покриттів на формотворчі поверхні інструменту можна віднести плазмові і детонаційні методи. До



четвертої групи методів нанесення покриттів можуть бути віднесені методи фізичного осадження покриттів (ФОП). [2]

Фізичні методи напилення покриттів також можна поділити на декілька видів: термічне випаровування нагрівання, прямим проходженням струму, радіаційним, індукційним нагріванням; пряме електронно-променеве випаровування; катодне та високочастотне розпилення; магнетронне розпилення; іонно-променеве розпилення; реактивне випаровування і розпилення; іонне осідання. [3]

Іонно-плазмове нанесення – одержання плівкових покриттів розпиленням в плазмі інертних газів матеріалу мішені при подачі на неї негативного електричного потенціалу. Іонно-променеве нанесення - здобуття цих же покриттів розпиленням матеріалу мішені спрямованим пучком енергетичних іонів інертних газів. Реактивне іонно-плазмове нанесення - отримання складних за складом плівкових покриттів розпиленням мішені в плазмі, що містить хімічно активний (реактивний) газ. Плівки з'являються результатом хімічного обміну розпорошеного матеріалу і реактивного газу в основному на поверхні підкладки і частково на поверхні мішені, що розпилюється. Реактивне іонно-променеве нанесення - отримання складних за складом плівкових покриттів розпиленням мішені пучком, що містить іони реактивного газу.

Реактивне іонно-променеве нанесення поділяється на:

- розпорошення матеріалу мішені пучком іонів інертного газу з одночасним поданням реактивного газу в область конденсації плівки;
- розпорошення пучком, що здобувається з суміші інертних і реактивних газів;
- розпорошення пучком, що набувається тільки з іонів реактивного газу

Фізичні методи нанесення покриттів представляють найбільш прогресивні напрямки в області виробництва. Можливість широкого варіювання температурою в зонах нанесення покриттів дозволяє використовувати вакуумно-плазмові методи в якості універсальних методів для нанесення покриттів на інструменти з вуглецевих, легованих вуглецевих, швидкоріжучих сталей і твердих сплавів. [4]

Також, нітридні покриття, в яких за основу взятий хром, в якості захисних покриттів для броньованих вуглецевих епоксидних композитів (CFC) знаходять широке застосування. Цей захист грає важливу роль в поширенні їх експлуатації, як, наприклад, в підшипниках у машинобудуванні. Однак, ці композити мають низьку міцність та довговічність при терті.

Дослідження структури багатошарових покриттів дали інформацію, що ці покриття мають дуже дрібнозернисту, стовпчасту мікроструктуру та дуже низьку щільність міжстовпчастих мікротріщин, коли одношарові покриття мають грубувату структуру. Тестування вдавнення, а також аналіз деформованих частин і зламів дали дещо більш жорстку реакцію з покращеною пластичною деформацією багатошарових покриттів, якщо порівнювати з окремими шарами CrN. [5].

## 1.2 Багатошарові покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

Багатошарова концепція представляється найбільш універсальною і перспективною серед згаданих, оскільки вона може забезпечити як хороші властивості матеріалу, так і його довготривалу функціональність.

*Таблиця 1.1*

### **Невідповідність решітки для метала-нітрида і метала**

Постійна решітки, нм	Zr (0.3208)	ZrN (0.457)
Cr (0.289)	9.9%	36.7%
CrN (0.414)	22.5%	9.4%

Серед різних методів синтезу багатошарових плівок катодно-дугове фізичне осадження з парової фази (CA-PVD) є одним з перспективних методів, оскільки він забезпечує більш високу ступінь іонізації, ніж інші методи, і, отже, забезпечує більш високу щільність покриттів, і краща адгезія. В останнє десятиліття існують різні багатошарові композити PVD. Наприклад, TiN / ZrN, TiN / AlN, ZrN / CrN, ZrN / SiN<sub>x</sub>, TiN / SiN, TiN / NbN, TiN / CrN, TiN / VN і TiN / MoN . [1-7]

Незважаючи на те, що багатошарові плівки складаються з різних елементних шарів, вони мають однакові кристалічні структури. Як наслідок, багатошарові покриття мають однакову систему ковзання дислокацій, яка погано запобігає переміщенню дислокацій через кордони розділу шарів. Крім того, шари однакових кристалічних структур зазвичай змішуються під час осадження і тим самим втрачають свою твердість.

Щоб отримати покриття, яке є стабільним при високій температурі і має природно високу твердість, в деяких роботах використовується комбінація металевих і нітридних шарів, які мають різні кристалічні структури.

Передбачається, що чистий метал використовується для забезпечення значної пластичності, в той час як нітрид металу вносить вклад в підвищення твердості. Прикладами ранніх нітридних / металевих багатошарових покриттів є TiN / Ti, TiN / Ni, TiN / Pt, TiN / Cu, NbN / Mo і NbN / W. Останні дві системи, що складаються з ОЦК-шарів металу і В1-структури, показали низько енергетичні когерентні кордони розділу і хорошу температурну стабільність.

### **Походження стабільності системи нітрид / метал**

Щоб отримати багатошарове покриття, стійке при високій температурі, необхідно виконати два основні чинники. По-перше, елементи композиту повинні бути термодинамічно стабільними по відношенню один до одного. По-друге, вони повинні утворювати стабільні низько енергетичні когерентні інтерфейси з набагато меншою енергією для однієї конкретної орієнтації інтерфейсу.

Комбінація нітридів В1-структури CrN / ZrN і ОЦК-металів Cr і ГПУ-Zr повністю задовольняє обом критеріям. Вимога стабільності металу з нітридом досягається суттєвою відмінністю в теплоті освіти нітридів ( $\Delta H_{2980}(\text{Cr}) = 26.5$  ккал /моль<sup>-1</sup> і  $\Delta H_{2980}(\text{Zr}) = 82.2$  ккал /моль<sup>-1</sup>) в той час як наявність стійких низько енергетичних меж розділу обумовлено великим неузгодженістю решіток металів і їх нітрид (табл 1.1).

## РОЗДІЛ 2

# МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ

### 2.1 Нанесення багатошарових покриттів

Найбільш перспективним напрямом є метод конденсації іонно плазмових потоків електродугового у вакуумі. Прерогатива цього методу полягає в більшому практичному застосуванні. Основною причиною є наявність технічних рішень, які використовуються для новітніх технологічних процесів. Вакуумно-дуговий метод, дозволяє сполучати покриття з рідкими комбінаціями фізико-механічних та експлуатаційних характеристик, до сих пір не використовується в електроніці, оптиці, медицині, завдяки цьому істотному розвитку.

**Відкладення.** Установа, яка використовується для виготовлення покриття, складалася з вакуумної камери, що працює при тиску в діапазоні від  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  Па. Перевагою цієї вакуумної установки була можливість здійснення іонного бомбардування підкладки через постійний негативний потенціал. Усередині камери осадження знаходився обертаючий держатель підкладки, на якому була встановлена підкладка з нержавіючої сталі AISI 321 розміром  $20 \times 20 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Цілі Cr (99,5%) і Zr (99,6%) були розташовані один навпроти одного. Щоб мінімізувати присутність мікро- і наночастинок в обсязі плівки, вакуумна камера була оснащена спеціальною системою фільтрації. Деталі конструкції системи осадження наведені на рисунку 2.1.

Швидкість обертання держателя зразка становила 8 об / хв. Відстань від мішеней до держателя становило 200 мм. Робочий тиск змінювали у відповідності з наступним режимом: 5 хв при 0,53 Па для осадження нітридних плівок (CrN / ZrN), потім 1 хв при 0,003 Па для осадження металевих плівок (Cr / Zr). Інші подробиці про параметрах осадження представлені в таблиці 2.1.

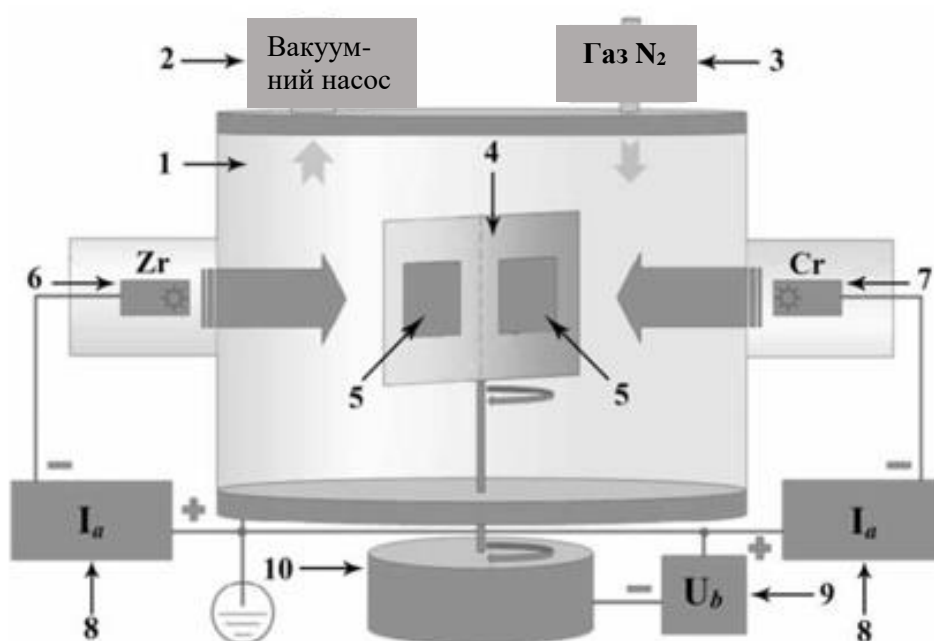


Рис. 2.1. Схематичне зображення установки «Булат-6», використаної для виготовлення багатошарового покриття:

- 1 - камера осадження,
- 2 - вакуумні насоси,
- 3 - подача робочого газу,
- 4 - тримач підкладки,
- 5 - підкладки,
- 6 - цирконієва мішень,
- 7 - хромова мішень,
- 8 - джерело живлення для мішеней,
- 9 - джерело зміщення підкладки,
- 10 - автоматична система, яка контролює обертання підкладки.

Перед осадженням поверхню підкладки механічно полірували з використанням шліфувального паперу, потім вручну полірували 1 мкм алмазною пастою. Ультразвукове очищення в ацетоні і етанолі була використана на заключній стадії. Для збільшення адгезійної міцності покриття було проведено нагрів сталеві підкладки.

Формування складної багатошарової архітектури покриття, схематично показаної на рисунку 2.2, було забезпечено за рахунок режиму обертання і контролю тиску робочого газу.

## 2.2 Методи характеристики матеріалів

Поверхневу і поперечну структуру і елементний склад досліджуваного покриття вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) в багатофункціональному скануючому електронному мікроскопі JEOL JSM-6010LA загального призначення. Напруга пучка становила 20 кеВ. Пристрій був оснащений дрейфовим детектором Si із середнім енергетичним дозволом 125 еВ. Різання таким наступним механічним шліфуванням і поліруванням використовувалося для підготовки зразка до дослідження поперечного перерізу SEM.

Визначення профілів складу і глибини елементів здійснювалося методом спектроскопії зворотного розсіювання Резерфорда (RBS). Вимірювання RBS проводилися при нормальному падінні з використанням пучка іонів  $4\text{ He}^+$  при енергії 1,5 МеВ. Кут розсіювання становив  $165^\circ$ , а енергетичний дозвіл детектора досягав 15 кеВ. Оцінка концентрації елементів за профілем глибини, а також по товщині шарів була реалізована в комп'ютерній програмі SIMNRA, яка зазвичай використовується для моделювання RBS. Під час розрахунків об'ємні щільності CrN і ZrN становили  $5,8\text{ г / см}^{-3}$  і  $9,2\text{ г / см}^{-3}$  відповідно.

Структурно-фазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі високого дозволу Rigaku SmartLab. Зразок досліджували з використанням Cu-K $\alpha$ -випромінювання в безперервній моді  $\theta$ - $2\theta$  Брегга-Брентано. Ідентифікація фаз була зроблена на підставі ICDD-файлів порошкової дифракції № 00-006-0694 для Cr (ОЦК) (229), № 01-088-2329 для Zr (hcp) (194), №. 04-015-3258 для CrN (ГЦК), № 03-065-0961 для ZrN (ГЦК) (225), № 04-014-1025 для  $\beta$ -Cr $_2$ N (hcp) (162), № 03 - 065- 7258 для Cr $_2$ Zr (ГЦК) (227). [7-10]

Визначення положень піків, їх інтенсивностей і значень при повній ширині на половині максимуму (FWHM) проводили з використанням інструментів

програмного забезпечення Origin. FWHM була оцінена з використанням апроксимації функції псевдо-Фойгта, а середній розмір кристалітів був розрахований за рівнянням Шеррера.

Мікроструктурна характеристика експериментального композиту була виконана за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії (ТЕМ) в багатоцільовому електронному мікроскопі JEOL JEM-F200 S / TEM. Підготовка зразка для аналізу RBS здійснювалася в кілька етапів. Спочатку механічну полірування проводили до тих пір, поки товщина поперечного розтину не досягла приблизно 100 мкм. Крім того, полірування іонів аргону в Gatan PIPS2 виконувалася при наступній енергії пучка: 5 кеВ до появи перфорації, 3 кеВ протягом 30 хвилин і при 1 кеВ протягом 15 хвилин.

Вимірювання мікротвердості проводились з використанням мікротвердомірів Віккерса серії HNV-G від Shimadzu Corporation. Точність зусилля навантаження склала 980,7 мН, що відповідало твердості по Віккерсу HV0.1. Час завантаження становило 15 с. Значення твердості були усереднені по двадцяти вимірах. Інструментальна похибка при HV0.1 склала  $\pm 1,5\%$ . Нанотвердість визначалася за допомогою системи MTS Nanoindenter II при навантаженнях до 50,8 мН з використанням наконечника Берковича.

Таблиця 2.1

**Параметри осадження багат шарового (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) покриття**

Подвійний шар	Час осадження подвійних шарів, хв	Тиск азоту $P_N$ , Па	Дуговий струм $I_d$ , А		Напруга зміщення $U_b$ , В	Температура підкладки $T_s$ , К	Загальний час осадження, год	Швидкість обертання тримача, об/хв
			Cr	Zr				
Cr/Zr	1	0.003	100	100	-20	520	6	8
CrN/ZrN	5	0.53						



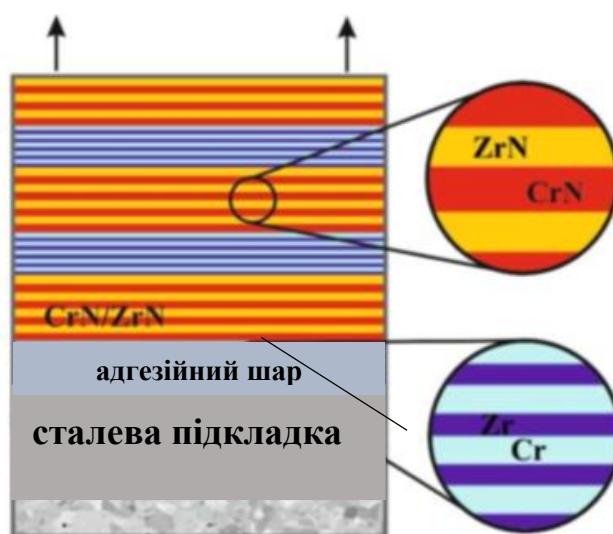


Рис. 2.2 Схематичне зображення структури складного багатошарового покриття.

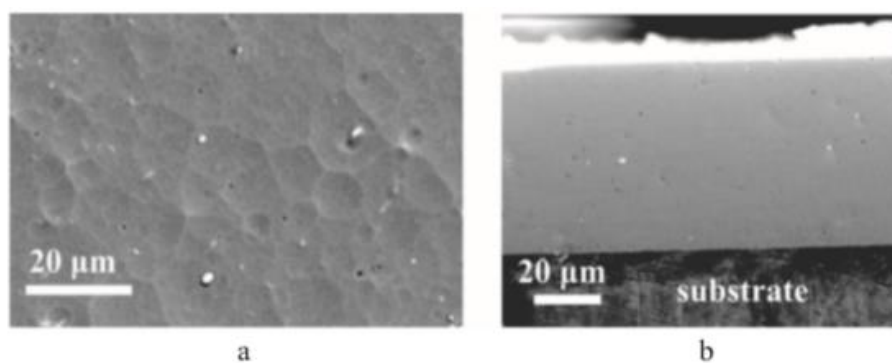


Рис. 2.3 SEM(скануюча електронна мікроскопія) зображення багатошарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття: вид зверху (а), вид в поперечному перерізі (b)

## РОЗДІЛ 3

### СТРУКТУРНИЙ І МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

#### 3.1 Структурний аналіз багат шарового покриття

XRD є одним з найпотужніших і неруйнівних методів аналізу широкого спектра матеріалів. Він забезпечує якісний фазовий аналіз, визначення кристалічної структури, епітаксильної орієнтації, текстури, розміру кристалітів і власних напружень. Рентгенограма багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття, отриманого в діапазоні  $2\theta$  від  $30^\circ$  до  $90^\circ$ , показана на рисунку 3.1. Формування двох основних фаз CrN і ZrN ГЦК структури з (200) краща орієнтація виявлена для нітридних шарів. Отже, епітаксильне зростання куб-на-кубі розвинулось в шарах CrN і ZrN, незважаючи на велику невідповідність у 9,4% між двома решітками.

Внесок металевих фаз менше, ніж нітридних, так як піки тонких металевих шарів на рентгенівському спектрі значно нижче. Фаза Zr представлена площинами (111), (220), (311), (222) і (400). Інтенсивність його піків мала в порівнянні з піками нітридів, оскільки товщина металевих шарів має нанорозмірів (16-18 нм). Внесок хрому в рентгенограму набагато менше, ніж у цирконію. Були ідентифіковані тільки два піки низької інтенсивності (220) і (222). Згідно фазової діаграми системи Cr-Zr, кубічна фаза  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>Zr (типу MgCu<sub>2</sub>) може утворюватися при 1173 К і атомній вазі Cr 31% -36%. Рентгенограма має невеликі піки при  $34,5^\circ$  і  $40,7^\circ$ , які можна віднести до з'єднання Cr<sub>2</sub>Zr площин (220) та (311) відповідно. [9-13]

Оскільки експериментальне покриття нанесено методом катодної дуги (CA-PVD), воно містить кристалографічну текстуру. Його наявність пояснюється відмінностями у відносних інтенсивностях отриманої основної площини дифракції (для нашого зразка (200)) і стандартної в ICDD. Походження кристалографічної текстури пов'язано з конкуренцією між енергією деформації і поверхневої вільної енергією.

Щоб уточнити це твердження, звернемося до роботи, в якій показано, що на початкових етапах росту TiN покриття буде мати орієнтацію (200), оскільки воно має найнижчу поверхневу енергію. При триваючому осадженні товщина покриття

збільшується, що призводить до утворення деформації, яка конкурує з поверхневою енергією для визначення орієнтації зростаючої плівки.

Зі збільшенням товщини плівки енергія деформації, пов'язана з потовщенням плівки, також збільшується. Якщо вона стає більше поверхневої енергії, краща орієнтація змінюється з (200) на (111). Це пояснення переважної орієнтації засноване виключно на термодинамічний внесок без урахування кінетичних факторів, наприклад, іонне бомбардування, склад падаючих іонів, кут і енергія, що пояснюється теорією іонних каналів Ensinger.

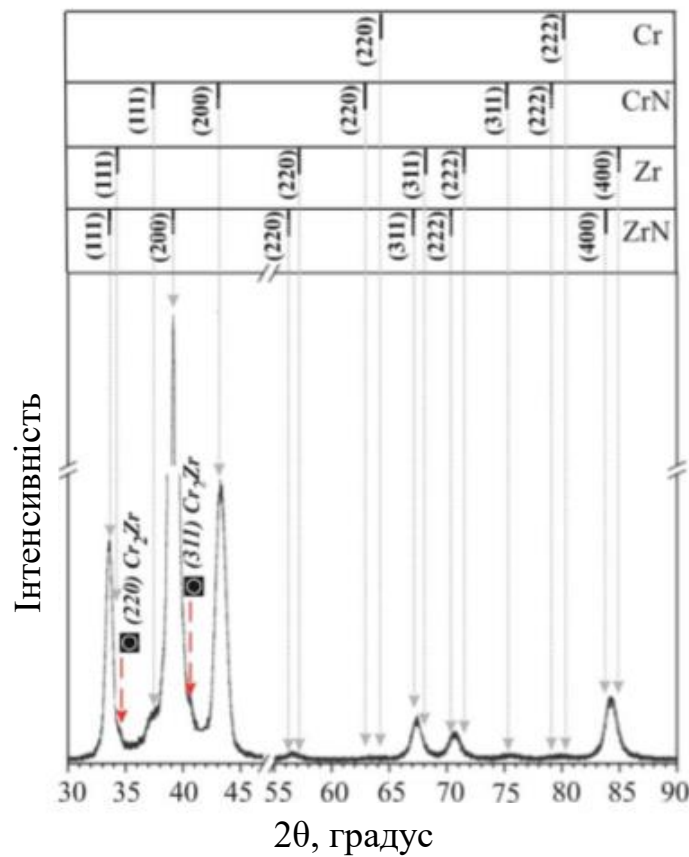


Рис. 3.1 Рентгенограма багатошарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття, отриманого в діапазоні  $2\theta$  від  $30^\circ$  до  $90^\circ$

**Основні структурні параметри нітридних шарів в багатошаровому  
(CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покритті, витягнутих з рентгенограми**

Фазова композиція	Експериментальний параметр решітки а, нм	Стандартний параметр решітки $a_0$ , нм	Середній розмір кристалітів L, нм	Напруга решітки $\epsilon$ , %
CrN	0.419	0.414	9.5	1.21
ZrN	0.460	0.457	12.5	0.65

Виходячи з цього, можна зробити висновок, що особливістю нітридних шарів в багатошаровому (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покритті є висока поверхнева енергія і, як наслідок, утворення кристалічної текстури ГЦК-фази з віссю, яка перпендикулярна площині зростання. Ми також припускаємо, що переважна утворена орієнтація додатково пов'язана з недоліком азоту в композиті, що відповідає результатам роботи.

Слід зазначити, що положення дифракційних піків на рентгенограмі зміщені в бік низьких кутів дифракції. Це свідчить про зміну міжплощинної відстані і наявності власних напружень в багатошаровому покритті.

Основні структурні параметри нітридних шарів, витягнутих з рентгенограми, наведені в таблиці 3.1. Середній розмір кристалітів становить 9,5 нм для CrN і 12,5 нм для ZrN. Освіта когерентних напружень 0,65 і 1,21% є результатом розбіжності решіток між двома епітаксійними нітридними шарами. [10-13]

Мікроструктура і кристалічна структура багатошарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття були оцінені по зображенню ВФ-ТЕМ і електронно-дифракційним діаграм (SAED) обраної області (див. рис. 3.2 (a) і (b)).

Мікрофотографія підтверджує освіту багатошарової структури, так як можна побачити очевидне чергування нітридного (світліший) і металевого (темніший) шарів. Щільна структура шарів також була підтверджена. Уточнення товщини бішару показує, що плівки CrN / ZrN мають товщину приблизно 1070 нм, а товщина

плівки Cr / Zr становить близько 115 нм. Ці результати близько збігаються з вимірами SEM. Адгезивний шар між підкладкою і покриттям становить приблизно 100 нм. Його кордони важко побачити, оскільки сталася взаємна дифузія між сталеву підкладкою і металевими шарами.

Ніякі структурні дефекти, такі як руйнування решітки та дислокації, що виникають в шарах під час росту плівки, не видно на TEM зображенні.

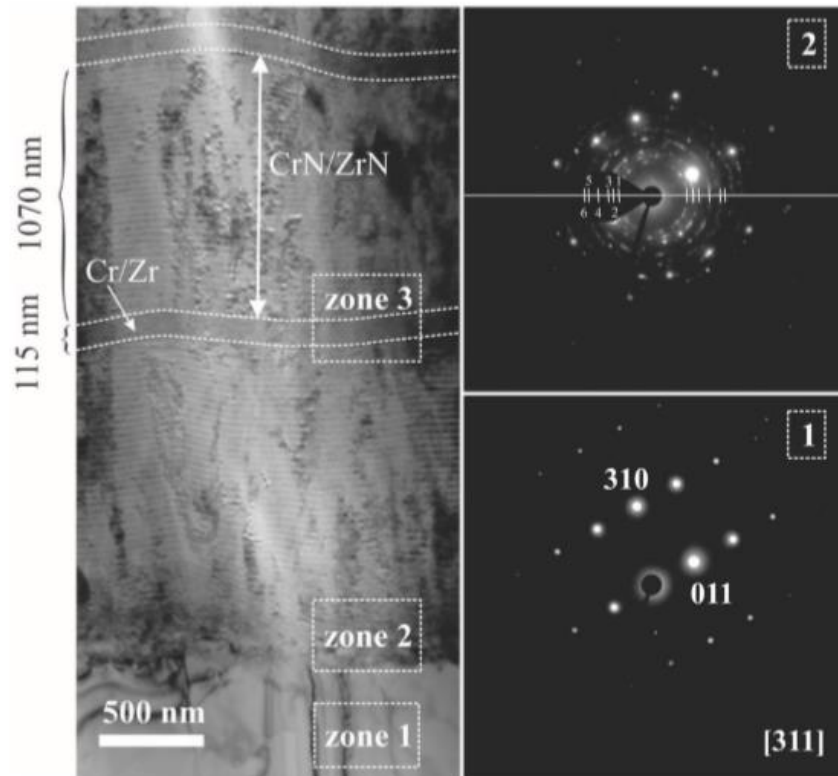


Рис. 3.2 Зображення поперечного перерізу BF-ТЕМ багатошарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття та шаблонів SAED з матеріалу підкладки (вставка 1, отриманий із зони 1) та області покриття підкладки (вставити 2, отриману із зони 2).

**Стандартні і виміряні міжплощинні відстані для (hkl) площин, а також  
розраховані параметри решітки**

№	Фаза	Кристалічна система	hkl	Експериментальні міжплощинні відстані d (hkl), нм	Стандартні міжплощинні відстані d (hkl), нм	Параметри експериментальної решітки a, нм
1	ZrN	кубічна	111	0.2664	0.2655	0.4614
2	ZrN	кубічна	200	0.2310	0.2300	0.4620
3	Сталева підклад.	-	-	0.2190	-	-
4	ZrN	кубічна	220	0.1649	0.1626	0.4664
5	CrN	кубічна	220	0.1469	0.1460	0.4154
6	ZrN	кубічна	311	0.1417	0.1407	0.4699

Рисунки SAED (рис. 3.2), отримані для підкладки (зона 1) і адгезивного шару разом з металевим і нітрідним шарами (зона 2), показані на вставках 1 і 2 на рис.3.2 відповідно. Із зони 1 видно, що сталева підкладка орієнтована уздовж осі. Наявність декількох дифракційних кілець і великих плям в SAED у вставці 2 вказує на наявність двох або більше співіснують структур. Яскраві плями є відбитками від підкладки, оскільки вони мають те ж положення, що і на вставці 1.

Ідентифікація фаз на вставці 2 ускладнюється тим, що досліджуваний зразок має нанорозмірні шари CrN / ZrN і Cr / Zr . Внесок деяких фаз в структури настільки малий, що дифракційні кільця перекриваються або стають ширшими. З цієї причини ідентифікація дифракційних кілець була проведена ретельно. Кільця, позначені 1, 2, 4, 5 і 6, відносяться до кристалічним структурам типу NaCl B1. Встановлено, що вони відповідають сильно текстурованим нітрідним верствам.

Спостережуване невелике розширення кілець обумовлено злиттям фаз металевого і нітридних шарів. Отримані дані про фазовий стан добре узгоджуються з результатами XRD. Стандартні і виміряні міжплощинні відстані для (hkl) площин, а також розраховані параметри решітки наведені в таблиці 3.2. [14-17]

Згідно таблиці 3.2 кристалічна структура досліджуваного зразка має найбільшу схожість з ZrN, оскільки експериментальні і стандартні значення  $d$  представляють незначну невідповідність, що становить приблизно 1%.

Фаза CrN представлена єдиним кільцем (номер 5). Розрив кілець і наявність невеликих плям вказують на полікристалічну структуру області покриття підкладки з зернами різного розміру.

### 3.2 Мікроструктурний аналіз дослідження

Вимірювання мікротвердості проводилися на різних ділянках поверхні багат шарового покриття, щоб переконатися, що експериментальний зразок має постійну твердість. Отримані середні значення представлені в таблиці 3.3. Для підтвердження зміцнення експериментального композиту наведені значення твердості по металах. одношарові і багат шарові покриття на основі Cr і Zr також наведені в цій таблиці. [18-25]

**Порівняння значень дослідження твердості багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття та металів, одно шарових і багат шарових нітридів на основі Zr і Cr.**

Покриття	Мікротвердість, ГПа	Нанотвердість, ГПа
(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)	28.5	34
ZrN/CrN	25.2	26.5-28.6
ZrN	13.8-22.0	29
CrN	20.3	22.2
Zr	8.8-10.6	-
Cr	10.4	-

Збільшення твердості, виявлене для експериментального зразка, в основному пояснюється малим розміром зерен, що перешкоджає рухливості дислокацій і мікроструктурі. Різниця в параметрах решітки також дає підстави для поліпшення твердості, так як воно впливає на загальну кількість міжфазних дислокацій. Коли грати не відповідають багат шаровому покриттю, вони збільшуються, і збільшується число дислокацій, що утворюються в когерентному інтерфейсі, в залежності від напруги. Рух дислокації всередині і поперек інтерфейсу регулюється накопиченням дислокації. Так як індивідуальна товщина шарів в багат шаровому композиті мала ( $Cr/Zr = 16$  нм;  $CrN/ZrN = 26-28$  нм), товщина міжфазного прикордонного шару зменшується, що зменшує загальну кількість доступних дислокацій і, отже, збільшує необхідне зусилля, щоб викликати деформацію. [26-29]

Було отримано нове тришарове (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) сендвіч-покриття фізичним осадженням з парової фази методом катодної дуги з метою вивчення його мікроструктури, хімічного складу, структурно-фазового стану і твердість. Було встановлено, що:



Відповідно до дослідження SEM експериментальне покриття мало характерну для плівок СА-PVD шорсткість поверхні і стовпчастий зростання структури. Мінімізація крапельної фази була досягнута завдяки системі фільтрації. Спостерігалася чітка багаторівнева архітектура композиту. Товщина (CrN / ZrN) становила 0,19 мкм, а (Cr / Zr) - 0,9 нм. Товщина загального покриття становила приблизно 56 мкм. Елементний склад металевих шарів становив 35% Cr і 65% Zr. [28-32]. Відповідно до аналізу даних дифракції рентгенівських променів, багаторівневе покриття включало нітрідні фази на основі ГЦК-решітки з переважною орієнтацією (200) і ОЦК-фази і ГПУ-фази металу. Крім того, утворення твердого з'єднання  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  було виявлено при  $2\theta$  34,5 і 40,7 °. Середній розмір зерен в шарі ZrN становив 12,5 і CrN - 9,5 нм, а значення напруги решітки в шарі CrN становило 1,21% і ZrN - 0,65%.

Згідно з дослідженнями TEM, композит мав щільну багат шарову структуру. Уточнена товщина плівки (CrN / ZrN) становила 1070 нм, а плівки (Cr / Zr) - 115 нм. Отриманих за профілем глибини елементного складу, товщини бішару в плівках (Cr / Zr) становила 16 нм і (CrN / ZrN) - 23-24 нм У нітрідних шарах з нанорозмірними зернами формування ГЦК кристалічною структури підтверджується картиною SAED. [33-36]

Значення мікро- і нанотвердості для багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття становили 28,5 і 34 ГПа відповідно. Стало очевидним зміцнення експериментального композиту в порівнянні з металами Cr і Zr, одношаровими плівками CrN і ZrN і багат шаровими покриттями CrN / ZrN.

Отримані результати містять корисну інформацію про багат шарове покриття з архітектурою «потрійний сендвіч». Перш за все, це дослідження доводить, що композит (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) підходить для використання в якості захисних покриттів через його високої твердості. [35-37]

Однак для розширення захисного потенціалу цього багат шарового композиту необхідні подальші експерименти, наприклад, необхідно провести детальний аналіз напружень і деформацій, подряпин, тріщиностійкості і т. д

## РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

### 4.1 Техніка безпеки при використанні установки для нанесення багат шарових покриттів

Експлуатація установки повинна проводитися в виробничих приміщеннях, що відповідають санітарно-технічним вимогам, встановленим ГОСТ 12.1.005.

При підготовці поверхні до нанесення покриття слід керуватися вказівками заходів безпеки, наведеними в інструкціях по експлуатації ультразвукової ванни і сушильного шафи. Підготовка поверхонь зразків, інструменту та деталей машин до нанесення покриттів із застосуванням легкозаймистих рідин (бензин, ацетон, спирт) повинна проводитися з виконанням вимог щодо забезпечення пожежної безпеки відповідно до ГОСТ 12.1.004, а вимог вибухобезпеки - відповідно до ГОСТ 12.1.010. Відповідальною особою за експлуатацію вакуумної установки «Булат-6М» є майстер виробничого навчання з категорією з електробезпеки не нижче II.

Категорично забороняється включення установки «Булат-6М»:

- а) при несправній системі блокувань;
- б) зі знятими захисними кожухами на джерелах плазми і поворотному пристрої;
- в) при несправній системі електроживлення;
- г) при несправній системі водоохолодження;
- д) без подачі води в хоча б одну з водоохолоджуючих систем агрегату.

Кнопка аварійного відключення знаходиться на верхній поверхні підстави з правого боку дверки камери.

- При роботі на установці потенційну небезпеку для обслуговуючого персоналу представляють:
  - утворення твердих аерозолів в процесі нанесення покриття;
  - підвищені значення напруги в електричних ланцюгах;
  - можливість механічних травм.

- До роботи на установці повинен допускатися обслуговуючий персонал, який має групу з електробезпеки не нижче III, який пройшов навчання за правилами експлуатації установки і техніки безпеки і вакуумної гігієни.
- Температура поверхні вакуумної камери не повинна перевищувати 60 ° С.
- Рівень звукового тиску, створюваного установкою, не повинен перевищувати нормативних значень.
- Під час вивантаження виробів з камери, очищення фільтрів відсмоктує вентиляції, стінок камери і пилососа обслуговуючий персонал повинен користуватися захисними окулярами і безклапанним респіратором по ГОСТ 12.4.041.
- Додаткові заходи безпеки при роботі з конкретними матеріалами покриттів повідомляються учнем викладачем або майстром виробничого навчання при інструктажі.

#### 4.2 Основні ризики та техніка безпеки

Основними і найбільш очевидними джерелами ризиків при використанні установок даного типу є:

- електрична небезпека;
- механічна небезпеки;
- термічна небезпека;
- небезпека, обумовлена наявністю шуму;
- небезпека, обумовлена наявністю вібрацією;
- небезпеки, що виникають із-за застосованих експлуатаційних матеріалів або речовин, що перекачуються вакуумним насосом; небезпеки, що виникають в результаті зневаги базовими принципами ергономіки при проектуванні і виготовленні вакуумних насосів;

#### Загальні вимоги безпеки

Легкодоступні частини вакуумної системи не повинні мати ріжучих крайок, гострих кутів і шорсткуватих поверхонь, здатних завдати травм оператору стенду.

Для мінімізації ризику отримання різного роду травм необхідно на краях листів металу видалити задирки. Конструкцією вакуумної системи повинно бути передбачено запобігання забивання і звуження трубопроводів внаслідок накопичення відкладень відкачуваних речовин. Конструкція насоса, вакуумної системи повинна містити елементи, що дозволяють легко проводити його розбирання і чищення.

Вихідні очисні пристрої (фільтри) насоса, вакуумної системи повинні мати достатню ємкість для того, щоб насос міг надійно функціонувати в режимі максимальної продуктивності. Насос, а також вся вакуумна система в цілому, повинні забезпечувати запобігання підвищення робочого тиску вище максимально допустимого в разі заповнення або забивання фільтра.

Якщо в процесі роботи немає можливості запобігти появі відкладень в вихідній трубі насоса, вакуумної системи, то необхідно встановити пристрій контролю тиску або запобіжний клапан.

Безпека при роботі з електрообладнанням.

Правильне розміщення обладнання та електрокабелів це основа безпеки при роботі з електричним струмом. Інші ж заходи безпеки також співпадають із заходами пожежної та електричної безпеки.

Для профілактики пожежної безпеки потрібно працювати зі скритою електромережою, захищеними розетками, що зроблені зі спеціальних пожежобезпечних матеріалів, підключення до мережі живлення потрібно виконувати кабелями, що можуть витримувати у 3-5 разів більш високе навантаження, а також зміну стану перемикачів живлення потрібно виконувати за допомогою штатних вимикачів. Потрібно проводити чистку системних блоків комп'ютерів та іншого обладнання від пилу. Комп'ютери потрібно встановлювати на спеціальних неспалюваних столах. Щоб запобігти коротке замикання та виділення іскр потрібно якнайменше змінювати стан елементів живлення.

### Правила освітлення при роботі.

- Тіней різких не мусить бути на робочій зоні;
- Насиченість світла зобов'язана бути однаковою, тобто без змін;
- Найбільш сприятливий повинен бути світловий потік ;
- Не мусить бути бліків ( більш яскравих поверхонь, які можуть відволікати від роботи) ;
- Яскравість повинна бути на всій робочій поверхні.
- Світло повинно задовольняти три параметри: контраст об'єкту та фон; фон, який задовольняє коефіцієнт відбиття; об'єкт розрізнення – меншим розміром предмету , що видно на екрані комп'ютера .

## ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було проведено дослідження з основними теоретичними та практичними аспектами багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття типу «потрійний сендвіч».

У даній роботі представлені результати дослідження мікроструктури, елементного складу, фазового стану і твердості нового багат шарового (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) твердого покриття, що складається з чергуються багат шарового нітриду (CrN / ZrN) і металеві (Cr / Zr) плівки.

Мікро- та наноструктурний аналіз показав наявність полікристалічних плівок з кубічними фазами перехідних металів і їх нітридів. Дві основні фази CrN і ZrN мали прискорене зростання кристалів площин (200) та (111) / (200). Картування SAED і STEM-EDS виявило 185 нм дифузійного шару ZrN, включеного в сталеву підкладку, який забезпечив хорошу адгезію нанесених покриттів до підложкам. Аналіз, виконаний методом HR-TEM поблизу кордонів розділу шару CrN / ZrN, показав освіту дислокацій і дезорієнтацію площин наночарів CrN / ZrN.

Нове багат шарове (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) покриття типу «потрійний сендвіч» було виготовлено методом катодного дуги фізичного осадження з парової фази. Товщина покриття (CrN / ZrN) / (Cr / Zr) становила 56 мкм, а уточнена товщина плівки (CrN / ZrN) становила 1070 нм, а плівки (Cr / Zr) -115 нм.

Переважаюча кристалографічна орієнтація для нітридних шарів становила (200). Це свідчить про формування когерентних кордонів розділу між шарами CrN і ZrN шляхом епітаксимальної стабілізації одного матеріалу в структурі іншої решітки. Було виявлено, що дифракційні піки CrN і ZrN злегка зміщені в бік меншого кута дифракції, що вказує на наявність власної напруги в експериментальному зразку. Середній розмір зерен в шарі ZrN становив 12,5 і CrN - 9,5 нм. Результати TEM показали створення гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази в нітридних шарах. Область покриття підкладки мала полікристалічну структуру. Зразок показав порівняно високу мікротвердість (28,5 ГПа) і нанотвердість (34 ГПа).

Таким чином, результати проведених досліджень продемонстрували надзвичайно високу ефективність режимів нанесення на мікроструктуру, а відтак – і на властивості покриттів. Разом із тим великий обсяг лабораторних досліджень не вичерпує усіх можливих варіантів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Ю.А. Косминская, И. Н. Кононенко, *Металлофиз. новейшие технол.*
2. Тонкие плёнки // *Химическая энциклопедия.* — М.: Большая Российская энциклопедия. С. 607–608.
3. Витязь П.А., Дубровская Г.Н., Кирилук Л.М. Газофазное осаждение покрытий из нитрида титана. – Минск: Наука и техника, 1983. – 96с.
4. Криворучко В.И. Получение тугоплавких соединений из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1976. – 120с.
5. Bull S.J., Rickerby D.S, Knighl J.C., Page T.F. Mechanical Properties of Physical Vapour Deposited Titanium Nitride. *Surf. Eng.* – 1992, N8(3). – P.193-198.
6. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль: Лілея, 1998. – 144с.
7. Ворошнин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А., Теория и технология химикотермической обработки: М.: Новое знание; Минск: Новое знание, 2010. – 304с.
8. Кайдаш Н.Г., Частоколенко П.П., Частоколенко А.Н., Луценко Л.И., Семененко И.А. Повышение окалиностойкости сталей путем химико-термической обработки. В КН.: Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Издательство “Наука”, Ленингр. ОТД. П., 1977, с.268-270.
9. Андриевский Д.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. изд. Металлургия. 1989. – 368с.
10. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Major [et. al.] Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates. *Coatings*, 2014, vol. 4, pp. 121–138.
11. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Mfller W. Comparison of TiN and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. P.2459– 2464.



12. Wei Yongqiang, Zong Xiaoya, Wu Zhongzhen [et. al.] Effects of modulation ratio on microstructure and properties of TiN/TiAlN multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 229. pp. 191–196.
13. Хороших В. М., Леонов С. А., Белоус В. А. [и др.] Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. *PSE*, 2014, vol. 12. no. 1.
14. Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов. *PSE*, 2008. Т. 6. № 1–2.
15. Казманли М.К., Урген М., Чакир А.Ф. Влияние давления азота, напряжения смещения и температуры подложки на фазовую структуру покрытий Mo-N, полученных катодной дугой PVD. *Технология поверхности и покрытий*, 2003, вып. 167. pp. 77–82.
16. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов. *Композиты и нано- материалы*, 2011. № 2. С. 5–20.
17. Тихоненко В.В., Шкілько А.М. Метод мікродугового оксидування. *Матеріалознавство*, 2012. № 2/13. С. 13-18  
Черненко Е.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. [и др.] Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
18. Федоров В. А., Білозеров В. В., Великосельская [и др.] Склад і структура зміцненого поверхневого шару на сплавах алюмінію, одержуваного при мікродуговим оксидуванні. *Фізика і хімія обробки матеріалів*, 1998. № 4. С. 92-97.
19. Гречанюк Н. И. Возможности электронно-лучевой технологии получения композиционных материалов. *Электрические контакты и электроды: Сб. науч. Трудов*. Киев: Институт проблем материаловедения, 2010. С. 44–53.
20. Darling K.A., Roberts A.J., Mishin Y. [et. al.] Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 573 p.

21. Sobol O.V., Andreev A.A., Bochulia T.V. [et. al.] Structure and physics mechanical properties of multiperiod vacuum-arc coatings on the basis of two-layer system  $TiN_x/ZrN_x$ . Journal of nano- & electronic physics. 2017, vol. 9, is. 1, pp. 01032–1-01032-6.
22. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Mixing on the Boundaries of Layers of Multilayer Nanoperiod Coatings of the  $TiN_x/ZrN_x$  System: Simulation and Experiment. Journal of nano- and electronic physics, 2017, vol. 9, no. 6, 06021(6pp)
23. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Bochulia T.V. [et. al.] A computer simulation of radiation-induced structural changes and properties of multiperiod  $ZrN_x/MoN_x$  System. Journal of nano- & electronic physics, 2017, vol. 9, is.2, pp. 02031-1–02031-5.
24. Sobol' O.V., Postelnyk A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Structure and Properties of Vacuum-arc Coatings of Chromium and Its Nitrides Obtained under the Action of Constant and Pulse High-voltage Bias Potential. Journal of nano- and electronic physics, 2017, vol. 9, no. 6. – 06024
25. Соболю О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. [И др.] Можливості структурної інженерії в багатошарових вакуумно-дугових  $ZrN / CrN$ -покриттях шляхом зміни товщини наночарів і подачі потенціалу зміщення. Журнал технічної фізики, 2016. Т.86, вип. 7.
26. Береснєв В.М. Вплив можливостей і тиску азотної атмосфери на властивості і властивості вакуумно-дугових  $(Mo + Ti6\% Si) N$  покриття. Журнал технічної фізики, 2017. Т. 87, вип. 5.
27. Береснев В.М .. Соболю О.В., Погребняк А.Д. [И др.] Структура і механічні властивості вакуумно-дугових покриттів системи  $TiAlSiY$ , обложених в азотної атмосфері. Фізика і хімія обробки матеріалів, 2017. № 2.. 34-43.
28. Береснев В.М., Соболю О.В., Погребняк А.Д. [та ін. співавт.] Структура та властивості одношарового та багатошарового двошарових нітридних покриттів вакуумної дуги на основі  $Ti (Al)$ : шари  $Si$ . Журнал нано- та електронної фізики, 2017. Т. 9. № 1, 0103

29. Глущенко М.А., Белозьоров В.В., Соболев О.В. [та ін. ін.] Вплив танталу на текстуру мідних вакуумних конденсатів. Журнал нано- та електронної фізики, 2017, вип. 9, с. 2, pp. 02015-1–02015-4.
30. Belozerov V., Mahatilova A., Sobol' [et. al.] O. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. Eastern-European journal of enterprise technologies, 2017, vol. 2, no. 5(86), pp. 39–43.
31. Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov [et. al.] A. A study of an effect of the parameters of niobium –based ion cleaning of a surface on its structure and properties., 2017, vol. 1/5( 85 ), pp. 34–39.
32. Andreev A., Sobol' O., Shevchenko S. [et. al.] Results of approbation of the innovative method of ion nitriding for steels with low temperatures of tempering. no. 5(87), pp. 31–36.