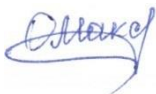


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**



Максакова Ольга Василівна

УДК 539.25;539.26;620.18

**Структура та фізико-механічні властивості
композитних покриттів на основі ZrN/CrN**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
завідувач кафедри наноелектроніки та
модифікації поверхні
Сумського державного університету

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Соколенко Володимир Іванович,
завідувач відділу фізики твердого тіла і
конденсованого стану речовини
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України;

доктор фізико-математичних наук, професор
Пономарьов Олександр Георгійович,
завідувач відділу фізики пучків
заряджених частинок
Інституту прикладної фізики НАН України.

Захист відбудеться «06» травня 2021 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Ц, ауд. 219.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/permanent-specialized-council/111-55-051-02>.

Автореферат розісланий «05» квітня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку технологічного прогресу удосконалення надійності та довговічності покриттів різного призначення все більше набуває стратегічного значення. У залежності від сфери застосування покриттів до них висувають різні експлуатаційні вимоги: стійкість структурно-фазового стану в умовах підвищених температур, стабільність робочих характеристик при навантаженні та деформації, стійкість до окислення, зносостійкість тощо. Аналіз науково-технічної літератури показав, що виконання поставлених вимог можливе шляхом використання композитних покриттів, до складу яких входять нітриди перехідних металів із високими фізико-механічними властивостями. У зв'язку з цим зацікавленість викликають нітридні з'єднання хрому та цирконію. Введення нітриду хрому до складу такого покриття підвищить його витривалісні характеристики, оскільки CrN володіє високою корозійною та хімічною стійкістю. Використання у складі композитного покриття нітриду цирконію, який характеризується високою твердістю та термостійкістю, призведе до покращення його міцнісних характеристик. Таким чином поєднання вищезазначених ніридів у структурі композитного покриття є прогресуючим напрямком та таким, що призводить до комплексного покращення його фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Формування композитного покриття багатошаровим відкриває додаткові перспективи зміцнення структури, оскільки дозволяє зменшувати його дефектність за рахунок розбіжності каналів пор у шарах, підвищувати його зносостійкість завдяки збільшенню кількості меж розподілу, що перешкоджають переміщенню дислокацій при пластичній деформації, та досягати необхідну товщину покриття, не збільшуючи його крихкість.

Із вищезазначеного випливає доцільність комплексного дослідження композитних покриттів на основі ZrN/CrN для визначення взаємозв'язку кристалічної структури, елементного складу, структурно-фазового і напружено-деформованого стану таких покриттів з їх фізико-механічними і термодинамічними властивостями, що є актуальним з точки зору подальшого їх практичного використання в промислових технологіях модифікації поверхні виробів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. У даній дисертаційній роботі представлені результати досліджень, виконаних відповідно до тематичних планів Сумського державного університету в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Багатошарові і багатокомпонентні покриття з адаптивною поведінкою в умовах зносу та тертя» (2018 – 2020 рр., № 0118U003579) та «Імплантація іонів низьких та високих енергій у багатокомпонентні та багатошарові покриття: мікроструктура та властивості» (2019 – 2021 рр., № 0119U100787), у яких дисертантка брала участь як виконавець наукових досліджень. Також здобувачка отримала індивідуальний грант за програмою Європейського Союзу Erasmus Mundus та проходила наукове стажування на кафедрі металургії та матеріалознавства інженерного факультету Університету Порто (м. Порто, Португалія) у 2016 – 2017 рр.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання** та провести ряд досліджень у галузі наноматеріалознавства та модифікації властивостей твердих тіл:

- вивчити морфологію, елементний склад і структурно-фазовий стан багат шарових композитних покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) з нанометровою товщиною шарів;

- визначити субструктурні характеристики композитних покриттів, а саме, розмір кристалітів, текстурний коефіцієнт та густину дислокацій;

- дослідити напружено-деформований і дефектний стан одержаних покриттів;

- провести дослідження впливу температури відпалювання багат шарових покриттів ZrN/CrN на їх структурний стан, установити межу температурної стабільності одержаних покриттів та розрахувати основні термодинамічні характеристики (температуру, теплоту та енергію активації структурних змін);

- визначити механічні характеристики композитних покриттів, зокрема твердість, модуль пружності, індекс в'язкопластичності та пружне відновлення.

- провести узагальнення отриманих результатів з точки зору взаємозв'язку структурно-фазового стану покриттів з їх фізико-механічними та термодинамічними властивостями.

Об'єкт дослідження – процеси формування структури, складу й властивостей покриттів на основі ZrN/CrN.

Предмет дослідження – кристалічна структура, субструктура, дефектний стан, елементний склад, напружено-деформований стан, термодинамічні і механічні властивості багат шарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr).

Відповідно до поставлених задач використовували такі **методи дослідження** зразків: растрова електронна мікроскопія (РЕМ), рентгенівський мікроаналіз з використанням спектрометра з дисперсією за енергією (ЕДС), спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР), спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів (СХВЕЕ), рентгеноструктурний аналіз (РСА), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) із застосуванням мікродифракції електронів, сканувальна просвічуюча електронна мікроскопія (СПЕМ), диференційна сканувальна калориметрія (ДСК), мікро- та наноіндентування.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Дослідження дефектного стану композитних покриттів на основі ZrN/CrN методом просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності вперше показали, що основними дефектами кристалічної будови покриттів є повні та часткові дислокації, які виявлені на межі розподілу шарів, межі різноорієнтованих у відношенні один до одного зерен та всередині зерен.

2. Уперше на основі даних рентгеноструктурного аналізу для досліджених

зразків визначено величини, що характеризують ступінь досконалості структури, а саме, коефіцієнт текстури та густину дислокацій. Встановлено, що зі зменшенням періоду модуляції від 732 до 53 нм відбувається істотне збільшення коефіцієнту текстури від 1,320 до 2,975. Зменшення значення густини дислокацій від $1,2 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ вказує на формування досконалої субструктури, зокрема, утворення великого числа кристалітів, що мають мінімальну кількість дефектів будови.

3. Експериментально встановлено, що покриття ZrN/CrN осаджені при низькому значенні потенціалу зміщення на підкладці -70 В знаходяться під напруженням розтягнення величиною $(2,1 \div 2,3) \text{ ГПа}$. Збільшення потенціалу до -150 В призводить до формування у покриттях ZrN/CrN напруженого стану стиснення в межах $(1,4 \div 3,4) \text{ ГПа}$. Найвищий рівень деформованого стану стиснення багат шарових покриттів ZrN/CrN припадає на концентраційний інтервал $(35 \div 45) \text{ ат. \% N}$, а підвищення тиску робочого газу під час осадження призводить до протікання релаксаційних процесів у конденсатах.

4. Уперше показано, що найбільш стійкими до високотемпературного відпалу та придатними до багаторазового термічного навантаження є покриття стехіометричного складу, осаджені при $P_N = (0,16 \div 0,2) \text{ Па}$ та $U_{3M} = -150 \text{ В}$. Нестійким до відпалу є покриття, осаджені при низькому потенціалі зміщення на підкладці ($U_{3M} = -70 \text{ В}$). Показано, що температура знеміцнення таких покриттів складає $1470 \pm 10 \text{ К}$.

5. Встановлено два основних механізми локалізованої деформації покриттів ZrN/CrN під час випробування на твердість: негомогенний і змішаний. З'ясовано, що покриття, мікротвердість яких складає $(21,7 \div 24,6) \text{ ГПа}$, демонструють негомогенний механізм деформації, а покриття меншої твердості – змішаний механізм деформації.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати досліджень поглиблюють розуміння про закономірності формування елементного складу, фазового стану, кристалічної структури, напруженого та деформованого стану багат шарових нітридних покриттів, отриманих вакуумно-дуговим методом, та можуть бути використані в подальших фундаментальних і прикладних дослідженнях. Крім того, встановлені під час досліджень закономірності структуроутворення композитів мають практичний інтерес з точки зору прикладних розробок для зміцнення металевих поверхонь.

Особистий внесок дисертантки полягає у самостійному проведенні пошуку та аналізу експериментальних та теоретичних літературних джерел, пов'язаних з темою дисертаційної роботи та виконанні наукових експериментів. Дисертантка особисто проводила дослідження кристалічної структури, елементного складу, фазового, напруженого та дефектного стану, термодинамічних та фізико-механічних властивостей експериментальних зразків, здійснила обробку та інтерпретацію отриманих результатів. Узагальнення результатів зроблено спільно з науковим керівником д. ф.-м. н., проф. Погребняком О.Д. До обговорення наукових результатів було залучено д. т. н., проф. Береснева В.М. та проф. Simoes S. Здобувачкою особисто підготовлені статті [1–3, 6], розгорнуті

доповіді за матеріалами конференції [8, 11] і тези доповідей [9, 10, 12]; статті [4, 5] та тези доповідей [7, 13, 14] підготовлені в співавторстві.

У роботі [1] дисертанткою встановлено кристалографічну інформацію стосовно багат шарових покриттів ZrN/CrN, отриманих вакуумно-дуговим методом. Зокрема, проведено чисельне визначення міжплощинної відстані, середнього розміру кристалітів, текстурного коефіцієнту, залишкових напружень та деформацій.

У роботі [2] здобувачкою встановлено структурні характеристики багат шарових покриттів ZrN/CrN за формою дифракційних кривих та досліджено їх термодинамічні властивості. На основі аналізу інтегральних ширин апроксимацією псевдо-функції Фойгта уточнено чисельні значення наступних характеристик покриттів: розміру зерна, коефіцієнту текстури та залишкових напружень, і розраховано фактор форми та щільність дислокацій. На основі аналізу термограм обчислено величини термодинамічних характеристик покриттів, зокрема температури та ентальпії структурних змін.

Робота [3] присвячена дослідженню мікроструктури, елементного складу, фазового стану багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr), що складається з нітридних (CrN/ZrN) і металевих (Cr/Zr) багат шарових прошарків. Здобувачем встановлені фактори, що впливають на структурно-напружений та дефектний стан композиту.

У роботі [4] здобувачкою проведений аналіз закордонних та вітчизняних наукових публікацій, у яких представлені результати дослідження багат шарових покриттів ZrN/CrN, отриманих методами фізичного осадження з газової фази.

У роботі [5] дисертанткою наведено результати дослідження кристалічної структури багат шарових покриттів ZrN/CrN методом просвічуючої електронної мікроскопії із застосуванням мікродифракції електронів, які свідчать, що експериментальні покриття мають нанокристалічну структуру з фазовим складом ГЦК ZrN і CrN та ГЦП Cr₂N.

Робота [6] присвячена дослідженню термодинамічних властивостей багат шарових покриттів ZrN/CrN методом диференційної сканувальної калориметрії. Встановлено, що у покриттях відбувається два види теплових реакцій: екзотермічна та ендотермічна. Розраховано термодинамічні характеристики покриттів, зокрема температура та ентальпія теплових реакцій.

Основні наукові результати були представлені особисто автором на всеукраїнських та міжнародних конференціях [7-14]. Усі наукові положення і висновки, що винесені на захист, обговорені з усіма співавторами опублікованих робіт та науковим керівником і належать авторці дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на восьми міжнародних конференціях: 7-й Міжнародній конференції «Nanomaterials: Application & Properties, NAP-2017» (Затока, Україна, 2017 р.), 8-му Міжнародному симпозіуму MATERIALS 2017 (Авейро, Португалія 2017 р.), 2-му Міжнародному конгресі з інженерії «Symposium on Materials Science and Engineering, DCE-2017» (Порто, Португалія, 2017 р), 10-й Міжнародній конференції «New Electrical and Electronic

Technologies and their Industrial Implementation, NEET-2017» (Закопане, Польща, 2017 р.), 38-й Міжнародній конференції «Electronics and Nanotechnology, ELNANO-2017» (Київ, Україна, 2018 р.), 6-й Міжнародній Самсонівській конференції «Матеріалознавство тугоплавких з'єднань» (Київ, Україна, 2018 р.), 12-й Міжнародній конференції «Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons, ION-2018» (Казімеж-Дольний, Польща, 2018 р.) та Міжнародній конференції «Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools, ICACMCT-2019» (Taizhou, Zhejiang, China, 2019 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 14 наукових працях, з яких 6 статей у періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science Core Collection (з яких 4 у зарубіжних видання, які входять до кватилів Q1 та Q2, і 2 у фахових видання України), і 2 статті за матеріалами наукових конференцій, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science Core Collection, та 6 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел, що налічує 157 найменувань. У цілому дисертаційна робота викладена на 147 друкованих аркушах, з яких 90 – основного тексту, і містить 46 рисунків, 8 таблиць та 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми роботи, сформульовані мета та завдання, визначені об'єкт та предмет дослідження, розкриті наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, зазначений особистий внесок здобувача. Наведена інформація про структуру роботи, апробацію одержаних результатів та наявні публікації за темою дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано особливості формування покриттів на основі сполук проникнення, до числа яких входять нітридні з'єднання та покриття на їх основі. З'ясовано, що формування стійких нітридних сполук полягає у врахуванні наступних факторів, що виникають між атомами взаємодіючих елементів: різниця в електронегативності і співвідношення радіусів атомів, фізична та хімічна спорідненість компонентів і тип хімічного зв'язку (металевий, іонний чи ковалентний).

Наведено огляд літературних даних щодо накопичених результатів дослідження багатошарових покриттів, в об'ємі яких чергуються нітридні ZrN і CrN та металеві Zr і Cr шари. Установлено, що на сьогодні опубліковано велику кількість експериментальних результатів щодо ZrN/CrN плівок, отриманих магнетронним розпиленням, та багатошарових структур «метал/нітрид» простої архітектури Me/MeN. У той самий час такі роботи, що вивчають вакуумно-дугові композити на основі ZrN/CrN, є малочисельними. Зроблено висновок, що існує ряд недостатньо досліджених та неврахованих характеристик композитних покриттів на основі ZrN/CrN. Саме на вирішення цих питань спрямоване дисертаційне дослідження.

Другий розділ присвячений описанню архітектури, параметрів осадження та методів дослідження вивчення структури, складу і властивостей композитних покриттів на основі ZrN/CrN. Композитні покриття, досліджені в даній дисертаційній роботі, мали багатошарову періодичну структуру двох типів: звичайну ($\mu = m_i/n_i/\dots/m_2/n_2/m_1/n_1$, де $i \geq 2$) та «багатошар в багатошарі» ($\mu = [d_i/c_i/\dots/d_2/c_2/d_1/c_1/b/a_i/\dots/b_2/a_2/b_1/a_1] m_i/n_i$, де $i \geq 2$), схема яких показана на рис. 1.

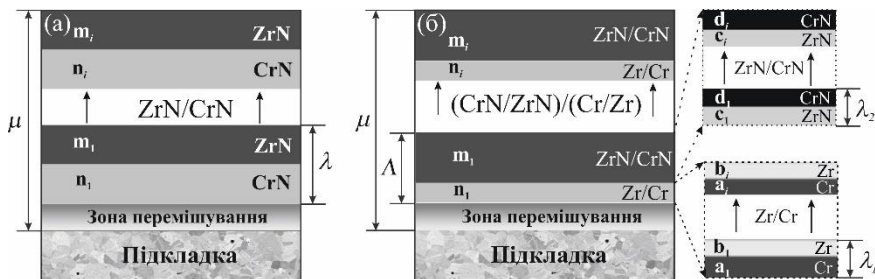


Рис. 1 – Архітектура досліджених композитних покриттів: ZrN/CrN (а) та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) (б). μ – товщина покриття, n , m , a , b , c та d – номер шару, λ – товщина бішару, Λ – товщина фрагменту

Покриття отримувалися на комплексній автоматизованій установці «Булат-б», що знаходиться у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (м. Харків, Україна)¹.

Архітектура покриттів ZrN/CrN складалася з послідовно нанесених шарів, загальна кількість яких становила 354 для покриттів, осаджених при $U_{3M} = -70$ В, $P_N = 0,037$ Па (серія 1); $U_{3M} = -70$ В $P_N = 0,43$ Па (серія 2); $U_{3M} = -150$ В, $P_N = 0,16$ Па (серія 3); $U_{3M} = -150$ В, $P_N = 0,08$ Па (серія 4) та $U_{3M} = -150$ В, $P_N = 0,029$ Па (серія 5). 196 шарів мали покриття, осаджені при $U_{3M} = -150$ В, $P_N = 0,16$ Па (серія 6). Покриття, осаджені при $U_{3M} = -150$ В і $P_N = 0,2$ Па (серія 7 та серія 8), мали відповідно 88 та 44 шари.

Архітектура композиту (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) мала структуру «багатошар в багатошарі», тобто складалася з періодично нанесених багатошарових нітридних та металевих плівок (фрагментів). Загалом у покритті (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) нараховувалося 47 фрагментів у періоді. Нітридний фрагмент утворювався багатошаровою плівкою CrN/ZrN із 40 шарів у періоді. Металевий фрагмент сформований багатошаровою плівкою Cr/Zr із 7 періодично нанесених шарів. Параметри, за яких створено композит були наступними: $I_D = 100$ А, $U_{3M} = -20$ В, P_N (Cr/Zr) = 0,003 Па, P_N (CrN/ZrN) = 0,53 Па.

Час осадження експериментальних покриттів тривав 1 годину.

¹ Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings ZrN/CrN / O.V. Sobol, A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, A.V. Dolomanov // Problems of Atomic Science and Technology. – 2016. – № 1, с. 134 – 139

У третьому розділі подані результати експериментальних досліджень структури, елементного складу, фазового та напруженого стану багатшарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Розділ складається з трьох підрозділів.

Перший підрозділ присвячений дослідженню фазового складу багатшарових покриттів на основі ZrN/CrN. Розширено вже існуючі дані¹ про фазовий склад покриттів, зокрема показано, що незалежно від величини потенціалу зміщення на підкладці (-70 В чи -150 В), у покриттях ZrN/CrN відбувається формування двофазової структури: ГЦК-ZrN (ICCD: 03-065-0961) та ГЦП-Cr₂N + ГЦК-CrN (ICCD: 04-014-1025; 04-015-3258) (рис. 2). Тобто в суміжних нітридних шарах виникає неізоструктурний міжшаровий стан з переважаючими ГЦК-ZrN та ГЦП-Cr₂N кристалічними ґратками. Із рентгенограм з'ясовано, що найінтенсивнішими дифракційними рефлексамі є ZrN(200), який зафіксований при 2θ в діапазоні $39,0^\circ - 39,2^\circ$, Cr₂N(111), що розташований при 2θ у межах $42,4^\circ - 43,0^\circ$, і CrN(200), який ідентифіковано при 2θ $43,6^\circ - 44,0^\circ$.

Виявлено, що для зразка серії 8, отриманого при високих значеннях тиску робочого газу $0,2$ Па та потенціалі зміщення на підкладці -150 В, відбувається зміна вісі переважної орієнтації кристалітів з $[100]$ на $[111]$, обумовлена відносним збільшенням вмісту азоту в покритті ($54,3$ ат. %).

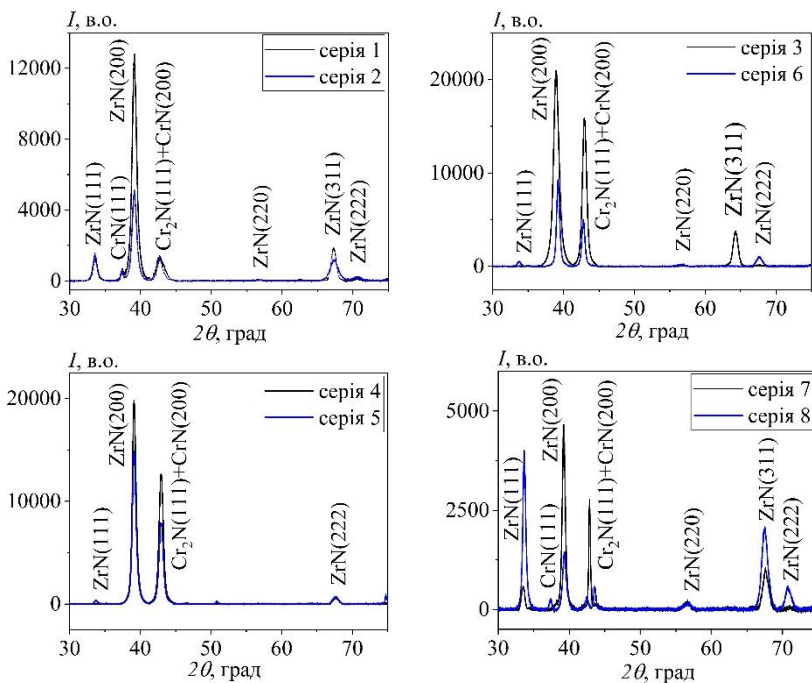


Рис. 2 – Рентгенограми від багатшарових покриттів ZrN/CrN

За даними рентгенограм проведений розрахунок величин, що характеризують ступінь досконалості структури покриттів на основі ZrN/CrN, а саме, розміру кристалітів L , коефіцієнта текстур T_c та густини дислокацій δ . Виявлена залежність середнього розміру кристалітів L від товщини бiшару λ , а саме, у випадку тонких бiшарів (< 90 нм) середній розмір кристалітів у покриттях ZrN/CrN становить $(9 \div 14)$ нм, а збільшення товщини бiшару $(182 \div 732)$ нм призводить до поступового збільшення середнього розміру кристалітів до $(16 \div 20)$ нм. Величина коефіцієнта текстур композитів на основі ZrN/CrN змінюється в межах $(1,320 \div 2,975)$ та засвідчує їх високий рівень текстурування. Виявлено, що зі зменшенням товщини бiшару плівок до 53 нм відбувається істотне збільшення коефіцієнта текстур до 2,975. Значення густини дислокацій у досліджених зразках зменшується від $1,2 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ та вказує на формування досконалої субструктури, зокрема, утворення великого числа кристалітів, що мають мінімальну кількість дефектів будови.

За даними рентгеноструктурного аналізу багат шарового покриття $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$ встановлено, що у зразку відбувається формування двофазового стану CrN (ICCD: 04-015-3258) і ZrN (ICCD: 03-065-0961) структурного типу NaCl з переважною орієнтацією з віссю [100]. Поява осі текстур [100] пов'язується з термодинамічним мінімумом поверхневої енергії для цієї площини в кристалічних ґратках нітридів перехідних металів та низьким вмістом азоту у покритті. На рентгенограмі ідентифіковано дифракційні рефлекси ZrN(111) при $2\theta = 33,5^\circ$, ZrN(200) при $2\theta = 39,8^\circ$, CrN(200) при $2\theta = 43,7^\circ$, ZrN(311) при $2\theta = 68,2^\circ$ та ZrN(222) при $2\theta = 71,8^\circ$. Загалом композит «багат шар в багат шарі» характеризується нанокристалічною структурою з середнім розміром кристалітів $(9 \div 13)$ нм. Отримані параметри ґратки $a = 0,419$ нм та $a = 0,461$ нм відповідають CrN ($a_0 = 0,414$ нм, ICCD: 04-015-3258) і ZrN ($a_0 = 0,460$ нм, ICCD: 03-065-0961). Невелика розбіжність параметрів пов'язана зі збільшенням концентрації дефектів у кристалічній структурі зразка. Ймовірно, низька концентрація атомів азоту в покритті обумовлює формування у ньому дефектів.

Другий підрозділ містить результати експериментального дослідження морфології та елементного складу багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що морфологія багат шарових покриттів ZrN/CrN сформована щільними локальними областями, які за формою схожі на сферичні кластери різного розміру, а їх утворення пов'язане з нерівномірним розпиленням окремих ділянок поверхні покриттів в процесі їх осадження. Кількість та розмір крапельної фази в композитах ZrN/CrN у першу чергу залежить від величини потенціалу зміщення. Зокрема, збільшення $U_{зм}$ до -150 В призводить до суттєвого зменшення вмісту крапельних включень в об'ємі покриттів та покращує їх структурну досконалість. Підвищення тиску робочого газу сприяє утворенню на поверхні катодів нітридних з'єднань із вищими температурами плавлення, що також веде до зменшення вмісту крапельної фракції.

У поперечному перерізі структура покриттів ZrN/CrN є цілісною, без помітних дефектів (відшарування чи тріщин) із чітко вираженою періодичністю шарів. Застосування потенціалу зміщення на підкладці забезпечує очистку і активацію її поверхні та формування зон перемішування на межі розподілу «покриття-підкладка» шириною в межах $(0,3 \div 0,45)$ мкм. При малих товщинах бiшару ($53 \div 90$) нм (зразки серії 1 – 5) покриття мають чіткі межі розподілу між суміжними шарами (рис. 3а), а при збільшенні товщини бiшару до $(182 \div 732)$ нм (зразки серії 6 – 8) спостерігається дифузія атомів елементів покриття, виражена зонами перемішування на межі розподілу шарів (рис. 3б).

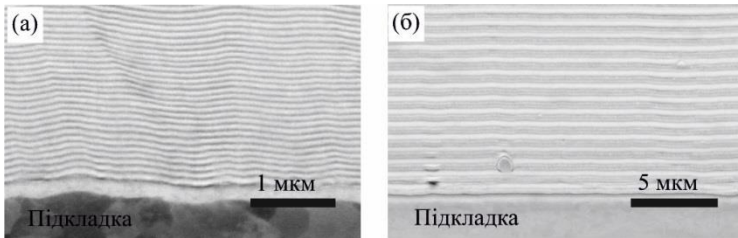


Рис. 3 – Зображення поперечного перерізу багатошарового покриття ZrN/CrN серії 8 отримане методом РЕМ серії 2 (а) та серії 8 (б)

Структурні характеристики покриттів ZrN/CrN, виміряні за електронно-мікроскопічними зображеннями поперечного перерізу, та концентрації їх складових елементів, отримані методом ЕДС, з виключеними елементами підкладки (Fe та С), узагальнені в таблиці 1.

Таблиця 1

Елементний склад покриттів ZrN/CrN отриманий за даними ЕДА

| № серії | μ , мкм | λ , нм | P_N , Па | Концентрація, ат. % | | |
|---------|-------------|----------------|------------|---------------------|------|------|
| | | | | N | Zr | Cr |
| 1 | 11,2 | 63 | 0,037 | 43,4 | 30,4 | 26,2 |
| 2 | 12,4 | 70 | 0,43 | 51,0 | 25,0 | 24,0 |
| 3 | 16,0 | 90 | 0,16 | 50,5 | 25,2 | 24,3 |
| 4 | 11,2 | 63 | 0,08 | 47,5 | 28,0 | 24,5 |
| 5 | 9,4 | 53 | 0,029 | 34,0 | 35,5 | 30,5 |
| 6 | 16,0 | 182 | 0,16 | 48,7 | 26,2 | 25,1 |
| 7 | 13,6 | 310 | 0,2 | 52,4 | 25,2 | 22,4 |
| 8 | 16,1 | 732 | 0,2 | 54,3 | 27,5 | 18,2 |

Особливість структури багатошарового покриття $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$ полягає в його ускладненій архітектурі, у якій чергуються нітридні Me_1N/Me_2N та металеві

Me₁/Me₂ багатшарові плівки. Морфологія поверхні композиту схожа на морфологію багатшарових покриттів ZrN/CrN, а кількість та розмір крапельних фракцій зменшена завдяки застосуванню спеціальної системи фільтрації у процесі осадження покриття.

На рис. 4 показані електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу багатшарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) при різних збільшеннях. Загальна товщина покриття, виміряна на рис. 4а, становить 56,5 мкм. Зображення поперечного перерізу у збільшеному вигляді, показане на рис. 4б, підтверджує періодичне розташування нітридних та металевих фрагментів. Нітридні фрагменти композиту, утворені багатшаровими плівками CrN/ZrN відображені шарами світлого кольору, а металеві фрагменти, що складаються з багатшарових плівок Cr/Zr, представлені шарами темного кольору. Очевидно, що дефекти відносно незначних розмірів, обумовлені шорсткістю поверхні підкладки або малорозмірними краплями у об'ємі покриття, легко поглинаються та згладжуються його багатшаровою структурою.

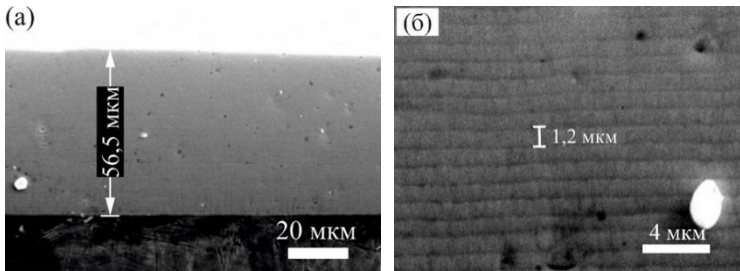


Рис. 4 – Зображення поверхні (а) та поперечного перерізу (б) багатшарового покриття (CrN/ZrN)/Cr/Zr отримані методом РЕМ

Достатньо чіткі межі розподілу нітридного та металевого фрагментів покриття дали змогу виміряти товщину фрагментів у періоді. З'ясовано, що фрагмент (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) має товщину Λ близько 1,2 мкм, у якому товщина нітридного фрагменту, представленого багатшаровою плівкою CrN/ZrN, складає 1100 нм, а металевого, сформованого багатшаровою плівкою Cr/Zr, становить 100 нм.

На рис. 5 показано мікрознімок поперечного перерізу багатшарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) та відповідний профіль інтенсивності сигналу вздовж лінії. Довжина лінії сканування, за якою отримувався профіль складала 1,5 мкм. З рисунка видно, що мікроструктура самого покриття є щільною, нітридні і металеві фрагменти та їх шари демонструють хорошу планарність та мають контрастні межі розподілу. Тонка структура піків профілю підтверджує нанометрову розмірність шарів у періоді. З'ясовано, що товщина багатшарового металевих шарів у періоді становить ~ 110 нм, при цьому товщина металевих шарів у періоді – ~ 16 нм, а їх кількість – 7. Нітридний багатшаровий фрагмент CrN/ZrN має товщину 1100 нм, у якому товщина нітридних шарів у періоді складає ~ 24 нм, а їх кількість у періоді рівна 40.

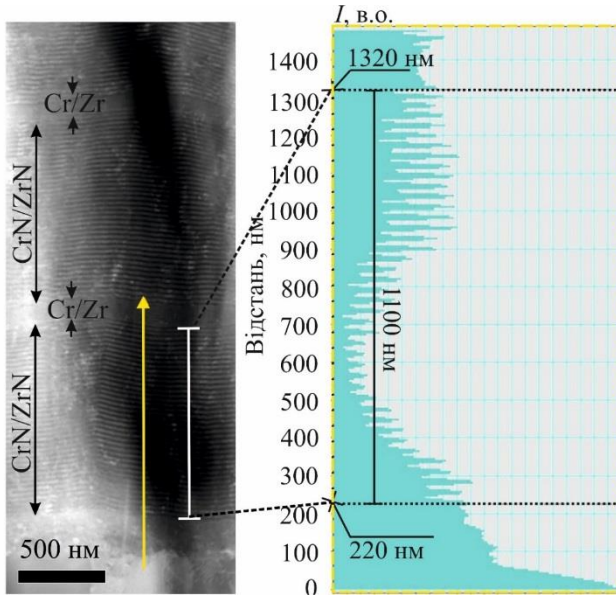


Рис. 5 – Зображення поперечного перерізу (вставка) та відповідний профіль інтенсивності від покриття $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$ отримані методом СПЕМ та СХБЕЕ

Незбалансованість інтенсивності піків профілю пов'язана з нерівномірною концентрацією атомів складових елементів у шарах. Зокрема, на глибині (400 – 900) нм концентрація азоту у шарах покриття зростає, що призводить до зменшення інтенсивності піків від шарів.

У *третьому* підрозділі наведені результати вимірювання напружено-деформованого стану багатшарових покриттів на основі ZrN/CrN .

Вивчення напруженого стану композитів полягало у розрахунку величини макро-, мікродеформацій та мікронапружень. Встановлено, що для багатшарових покриттів ZrN/CrN , осаджених при низькому потенціалі зміщення -70 В, у шарах відбувається формування напружень розтягнення до $2,3$ ГПа із максимальною величиною мікродеформацій $0,8$ %. З ростом потенціалу зміщення до -150 В покриття зазнають структурних змін, зокрема, відбувається формування напружень стиснення до $3,4$ ГПа. Мікродеформаційний діапазон цих зразків складає $-(0,44 \div 1,12)$ %.

Виявлена залежність величини макродеформацій від атомної концентрації азоту для покриттів ZrN/CrN . Найвищий рівень деформованого стану стиснення (>2 %) багатшарових покриттів ZrN/CrN припадає на концентраційний інтервал $(35 \div 45)$ ат. % N, а підвищення тиску робочого газу під час осадження призводить до протікання релаксаційних процесів у конденсатах.

Для багатшарового покриття $(CrN/ZrN)/(Cr/Zr)$ величина макро- та мікродеформації у нітридних шарах складає відповідно $-1,2$ % та $-0,8$ %. Порівнюючи отримані значення деформацій для багатшарових покриттів

ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) очевидною стає різниця їх напружено-деформованих станів, а саме, у шарах композиту (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) відбуваються релаксаційні процеси, що не спостерігаються для ZrN/CrN покриттів.

Четвертий розділ присвячений вивченню мікроструктури та дефектного стану багатошарових покриттів ZrN/CrN та (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). Розділ складається з двох підрозділів.

Перший підрозділ присвячений вивченню кристалічної структури та дефектного стану багатошарових покриттів ZrN/CrN. Встановлено, що експериментальні покриття мають дрібнокристалічну структуру з зернами овальної форми (рис. 6). Середній розмір зерна покриттів знаходиться в межах (6 ÷ 18) нм у поперечному напрямку та (10 ÷ 20) нм у повздовжньому напрямку. Незалежно від технологічних параметрів рівень внутрішніх напружень на границі зерен у досліджених покриттях є низьким, про що свідчить відсутність екстинційних контурів на електронно-мікроскопічних зображеннях високої роздільної здатності. Показані на мікрознімках міжплощинні відстані 0,2112 нм, 0,2302 нм та 0,2661 нм близькі до відповідних значень для Cr₂N(111), ZrN(200) та ZrN(111).

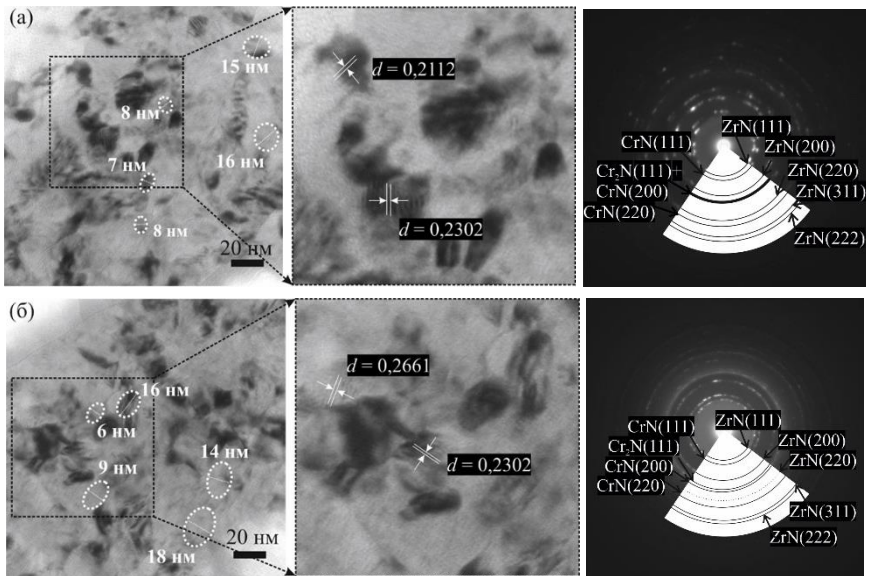


Рис. 6 – Кристалічна структура та відповідні їй електронограми від багатошарових покриттів ZrN/CrN серії 2 (а) та серії 8 (б)

Аналіз електронограм підтверджує формування ГЦК-фаз ZrN та CrN та ГЦП-фази Cr₂N. У покритті серії 2, осадженому за потенціалу зміщення -70 В, відбувається суттєве збільшення дефектів кристалічної ґратки, про що свідчить розмиття рефлексів та їх слабка інтенсивність порівняно із зразком серії 8.

Другий підрозділ присвячений вивченню кристалічної структури та дефектного

стану багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr). З мікрознімка кристалічної структури, отриманого з перерізу зразка (див. рис. 7), видно, що його структура є дрібнокристалічною. Здебільшого зерна мають овальну форму, а їх розмір змінюється в межах $(8 \div 20)$ нм у одному із взаємо перпендикулярних напрямків. На електроннограмі спостерігаються розривисті рефлекси, їх взаємне розміщення відносно центру має притаманний ГЦК ґратці вигляд. Про виражену переважну орієнтацію зерен вздовж осі $[100]$ свідчить інтенсивний рефлекс ZrN(200). Розраховані за електроннограмою параметри ґратки $a = 0,461$ нм та $a = 0,419$ нм відповідають ГЦК ZrN ($a_0 = 0,460$ нм, ICCD: 03-065-0961) та CrN ($a_0 = 0,414$ нм, ICCD: 04-015-3258). Різниця у сталих ґратки ймовірно відбувається в результаті двох основних факторів: формування твердих розчинів у покритті, що є типовим для багат шарових систем на основі Zr і Cr, осаджених при низькому значенні потенціалу зміщення на підкладці, та дії внутрішніх напружень, обумовлених перш за все $\sim 10\%$ невідповідністю параметрів ґраток ZrN та CrN.

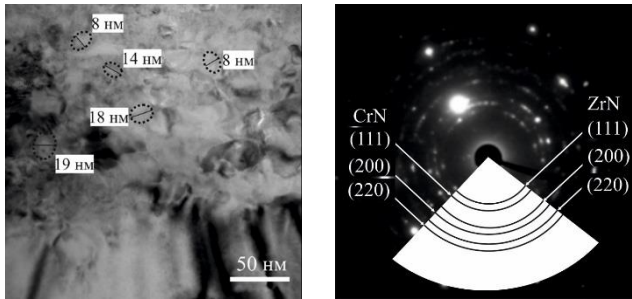


Рис. 7 – Зображення поперечного перерізу і відповідна йому електроннограмма зі схемою аналізу багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) отримані методом ПЕМ

Генерація дислокацій, яка відбувається внаслідок суттєвої невідповідності параметрів ґраток ZrN та CrN, призводить до локального формування муарових смуг на межі розподілу нітридних шарів, які можна спостерігати на рис. 8а. Слід відмітити, що збільшена кількість муарових смуг характерна шарам нітриду цирконію, що свідчить про складніші структурні трансформації кристалічної ґратки ZrN. Розрахований інтервал муарових смуг D_0 змінюється в межах $(1,44 \div 1,68)$ нм.

Зображення високої роздільної здатності, показане на рис. 8б, підтверджує формування на межі поділу шарів ZrN та CrN зон з конгруентним характером росту. Як раніше зазначалося, різниця в параметрах ґраток ZrN та CrN складає $\sim 10\%$, тому на фазовій межі ZrN/CrN повинна концентруватися значна кількість дефектів. Однак їх розподіл уздовж межі буде нерівномірним. Саме тому на мікрознімках кристалічної структури шарів ми маємо змогу спостерігати зони із накопиченим числом дефектів (тобто зони із муаровим ефектом) та зони, позбавлені дефектів кристалічної будови.

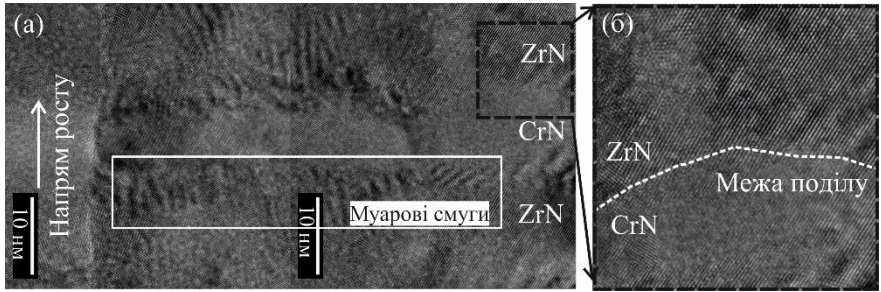


Рис. 8 – Кристалічна структура (а) та межа поділу шарів CrN/ZrN (б) багатшарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr)

На мікроснімках високої роздільної здатності також були виявлені лінійні дефекти кристалічної структури шарів ZrN шару. Спостерігаються дислокації різного типу: повна, при якій площини ґратки згинаються додатково введеною півплощиною; часткова, коли площини ґратки згинаються без введення додаткової півплощини; та Франка, які відбуваються в результаті видалення однієї площини, що призводить до зміни послідовності пакування.

У **п'ятому розділі** наведені результати експериментальних досліджень термодинамічних та механічних властивостей багатшарових покриттів на основі ZrN/CrN. Розділ складається з двох підрозділів.

Перший підрозділ містить експериментальні результати дослідження термодинамічних властивостей багатшарових покриттів ZrN/CrN. Дослідження впливу високотемпературного відпалу на структурний стан багатшарових покриттів ZrN/CrN показало, що в залежності від потенціалу зміщення на підкладці у зразках відбуваються два види теплових реакцій: екзо- та ендотермічна. Із термограм нагріву (рис. 10 крива 1) встановлено, що у процесі відпалювання в діапазоні температур (830 ÷ 950) К відбувається впорядкування структури покриттів. Друга стадія структурних змін розпочинається в діапазоні температур (1390 ÷ 1480) К. Для зразків, осаджених за високих значень потенціалу зміщення -150 В, відбувається екзотермічна реакція, що продовжує впорядковувати структуру покриттів (рис. 10в-ж крива 1, II). Однак у зразках, отриманих при низькому потенціалі зміщення -70 В, виникає ендотермічна реакція, яка призводить до знеміцнення структури (рис. 10а-б крива 1, II). Стабільність цих покриттів порушується при 1470 ± 10 К.

При охолодженні зразків (рис. 10 крива 2) з'ясовано, що теплові реакції у покриттях мають різний характер. Зразки, осаджені за низького потенціалу зміщення -70 В, мають стовпчикові термоэффекти в температурному діапазоні (1339 ÷ 1348) К з відхиленням >100 К від температур ендотермічних реакцій, що може свідчити про незначне доупорядкування системи (рис. 10а-б крива 2, II).

Отримані дані свідчать, що стійкими до високотемпературного впливу є покриття стехіометричного складу за азотом, осаджені при тиску робочого газу в межах (0,16 ÷ 0,2) Па та потенціалі зміщення -150 В. Дані покриття придатні до роботи в умовах багаторазового термічного навантаження.

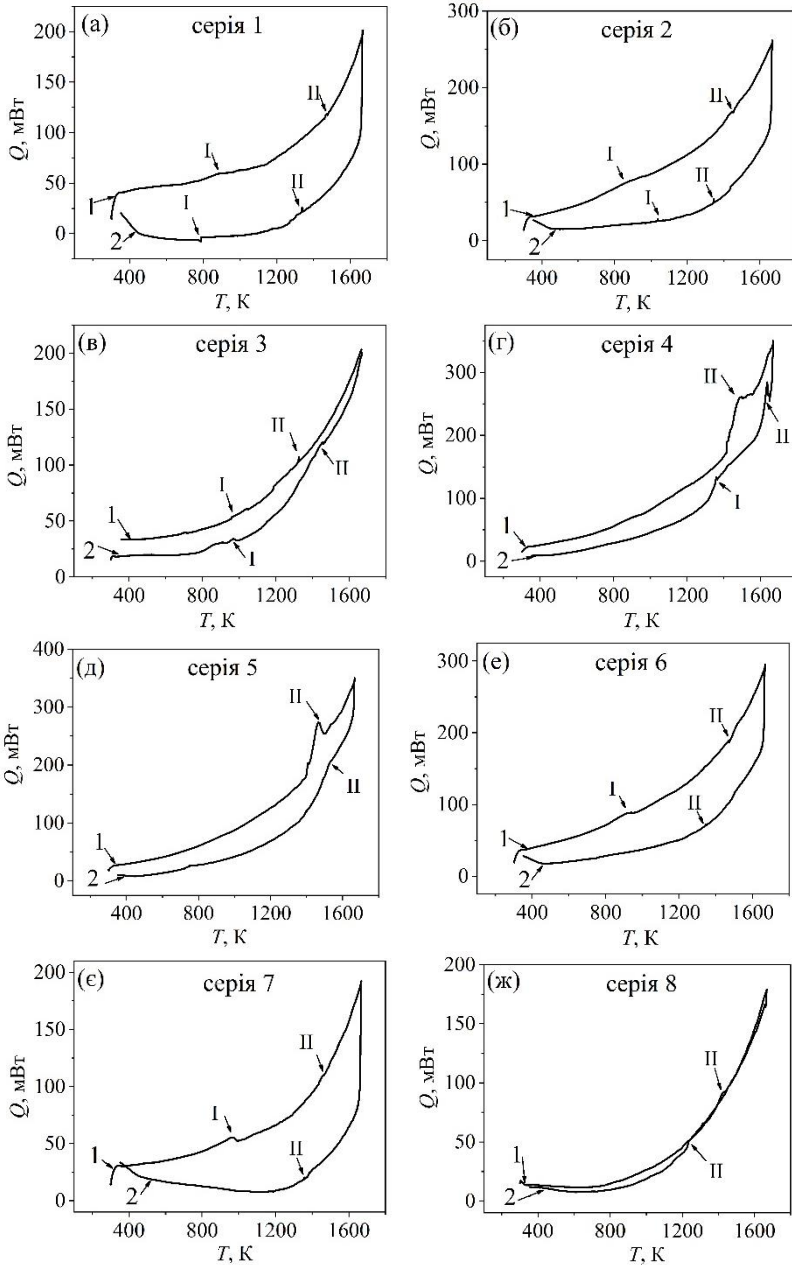


Рис. 9 – Залежності теплових потоків Q від зміни температури T отримані методом ДСК під час нагріву (крива 1) та охолодження (крива 2) багатощарових покриттів ZrN/CrN. (I та II – нумерація піків теплових реакцій)

На основі даних ДСК-методу було визначено кінетичні характеристики багатошарових покриттів ZrN/CrN, зокрема, розраховано значення енергії активації структурних змін E_a за такою формулою:

$$\ln(T^2/\beta) = (E_a/RT), \quad (1)$$

де β – швидкість нагріву, E_a – енергія активації, R – газова стала та T – температура піку при сталій швидкості нагріву.

Виявлено, що енергія активації структурних змін E_a з багатошарових покриттів ZrN/CrN мінюється в межах $(1,92 \div 2,1)$ еВ. Розбіжність у значеннях перш за все пов'язана з стехіометричним складом покриттів: зразок з більшим вмістом азоту (47,5 ат. %) має менше значення E_a .

Другий підрозділ присвячений дослідженню механічних властивостей композитних покриттів на основі ZrN/CrN, зокрема, розрахунку значення мікро- H_V та нанотвердості H , модуля пружності E , індексу в'язкопластичності H/E та пружного відновлення W_e .

Розрахунок мікротвердості покриттів за Віккерсом HV проведено за формулою:

$$HV = (2P \sin(\alpha/2))/d^2 = 1,854(P/d^2), \quad (2)$$

де P – величина навантаження та $d = (d_1 + d_2)/2$, d_1 та d_2 – діагоналі відбитку.

Значення нанотвердості H розраховано за формулою:

$$H = P_{\text{MAX}}/A, \quad (3)$$

де P_{MAX} – максимальне навантаження на індентор, A – площа проекції відбитка індентора.

Отримані наступні значення механічних характеристик багатошарових покриттів ZrN/CrN: мікротвердість $H_V = (12,6 \div 24,6)$ ГПа, нанотвердість $H = (22,4 \div 26,8)$ ГПа, модуль пружності $E = (296 \div 318)$ ГПа. Розраховані значення H/E та W_e для багатошарових покриттів ZrN/CrN з твердістю > 20 ГПа складають відповідно $(0,081 \div 0,085)$ і $(0,3 \div 0,31)$ та вказують на їх хорошу стійкість до зносу.

Для багатошарових покриттів ZrN/CrN встановлено два основних механізми локалізованої деформації під час випробування на твердість: негомогенний і змішаний. Негомогенний механізм деформації, що мав кооперативну природу зміщення стовпчастих кристалітів внаслідок сильної енергії зв'язку між зернами, виявлений для зразків із твердістю > 20 ГПа. Змішаний механізм деформації, при якому поряд з кооперативним зміщенням стовпчастих кристалітів також відбувається зміщення окремих зерен, спостерігався для решти зразків.

Дослідження твердості багатошарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) показало, що його мікро- та нанотвердість відповідно становлять 29 та 34 ГПа. З'ясовано, що для покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) шари з меншою твердістю (Cr/Zr) перешкоджають викришуванню твердих шарів (CrN/ZrN) під час роботи в умовах динамічних навантажень, оскільки м'якші металеві шари деформуються і спричиняють прогин твердих шарів. Порівнюючи значення твердості досліджених багатошарових покриттів із відповідними величинами для одношарових нітридних плівок та металів, встановлено, що покриття на основі ZrN/CrN мають кращу твердість.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливі науково-практичні задачі, а саме: встановлено взаємозв'язок структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN. Результати проведеного дослідження дозволяють зробити наступні висновки:

1. Вперше проведений для багат шарових зразків ZrN/CrN високотемпературний відпал методом диференційної сканувальної калориметрії показав, що в залежності від потенціалу зміщення на підкладці у зразках відбуваються два види теплових реакцій: екзо- та ендотермічна, а максимальна величина теплоти таких реакцій складає $-286,97$ Дж/г та $1,88$ Дж/г відповідно. Встановлено, що при збільшенні потенціалу зміщення на підкладці від -70 до -150 В відбувається впорядкування структури покриттів, про що свідчать екзо ефекти на термограмах в діапазонах температур $(830 \div 950)$ К та $(1390 \div 1480)$ К.

2. Встановлено, що мікротвердість покриттів ZrN/CrN зростає до $24,6$ ГПа, а нанотвердість – до $26,8$ ГПа. Досягнуто максимальне значення індексу в'язкопластичності багат шарових покриттів ZrN/CrN, що становить $0,085$. Значення мікро- та нанотвердості багат шарового конденсату (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) відповідно складають 29 та 34 ГПа. Отримана твердість підтверджує перспективність використання композитів на основі ZrN/CrN у якості захисних покриттів.

3. Аналіз геометрії рефлексів на електроннограмі від багат шарових покриттів на основі ZrN/CrN свідчить про утворення покриттів з переважаючою ГЦК структурою. Були ідентифіковані лінії ГЦК-фаз ZrN та CrN (111) (200), (220), (311) і (222). Розподіл інтенсивностей рефлексів засвідчує формування переважної орієнтації росту зерен у зразках вздовж осі [100].

4. Результати досліджень мікроструктури покриттів методом просвічуючої електронної мікроскопії свідчать про їх нанокристалічну структуру, з границями зерен без наявних контурів екстинції. Середній розмір зерна для покриттів ZrN/CrN змінюється від 10 до 40 нм у поздовжньому та від 7 до 26 нм у поперечному напрямках. Для покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) розмір зерен змінюється від 8 до 20 нм у одному із перпендикулярних напрямків, а їх анізотрія відбувається переважно у напрямку паралельному поверхні покриття.

5. Вперше для багат шарового покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) виявлене формування лінійних дефектів виражених дислокаціями. Генерація дислокацій підтверджена на межі розподілу шарів у вигляді локальних утворень муарових смуг, інтервал яких змінюється в межах $(1,44 \div 1,68)$ нм, на межі зерен CrN, кут розорієнтування яких складає 30° та всередині зерна ZrN, порушуючи періодичність розміщення атомів у його структурі.

6. Вперше проведений просторовий аналіз розподілу атомів хімічних елементів покриття (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) методом спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів у вигляді карт розподілу. Отримані дані засвідчують

невірномірність розподілу азоту у композиті, оскільки на його елементній карті розрізняються як атоми, так і їх групи (агрегати).

7. У досліджених покриттях у залежності від величини енергії розпилених іонів утворюються напруження розтягнення та стиснення. Отримана залежність мікродеформацій від товщини шарів у періоді та концентрації атомів азоту. У багат шарових покриттях ZrN/CrN формуються напруження стиснення в межах $(1,4 \div 3,4)$ ГПа. Мікродеформації стиснення змінюються в діапазоні $(0,44 \div 1,12)$ %. Величина мікродеформацій у покритті $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$ складає $-0,8$ %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Study of advanced nanoscale ZrN/CrN multilayer coatings / **O. Maksakova**, A. Pogrebnyak, V. Beresnev, V. Stolbovoy, S. Simoëš, D. Yerbolatuly // East European Journal of Physics. – 2019. – № 2. – P. 27 – 32.
2. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties / **O.V. Maksakova**, S. Simoëš, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, T.N. Koltunowicz, Zh.K. Shaimardanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.776. – P. 679 – 690.
3. Triple sandwich design of multilayered $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$ hard coating with nanoscale architecture: microstructure and composition / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, G. Yerbolatova, V.M. Beresnev, A.I. Kupchishin, L.S. Baymoldanova // Materials Research Express. – 2019. – V.6, № 10. – P. 106438 – 106450.
4. **Maksakova O.V.** Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr / O.V. Maksakova, O.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Uspehi Fiziki Metallov. – 2018. – V.19, № 1. – P. 25 – 48.
5. The influence of deposition conditions and bilayer thickness on physical-mechanical properties of CA-PVD multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoëš, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, Y.O. Kravchenko, V.M. Beresnev, N. Erdybaeva // Materials Characterization. – 2018. – V.140. – P. 189 – 196.
6. High-temperature in-situ DSC studies of multilayer ZrN/CrN coatings obtained by CA-PVD / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, S. Plotnikov, S. Simoëš // High Temperature Material Processes An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2019. – V.23, № 3. – P. 221 – 237.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Experimental and theoretical studies of physical and mechanical properties $(\text{CrN/ZrN})/(\text{Cr/Zr})$ nanocomposites / A.D. Pogrebnyak, O.V. Maksakova, V.I. Ivashchenko, R.F. Webster // Proceedings of the International Conference of Advanced Coatings and Materials for Cutting Tools ICACMCT-2019. – Taizhou, Zhejiang, 21–23 November. – Taizhou, Zhejiang, China, 2019. – P. 14.
8. **Maksakova O.V.** Morphology, structure and thermal properties of multilayer ZrN/CrN coatings / O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnyak, S. Simoes // Proceedings of the 38th International Conference “Electronics and Nanotechnology” ELNANO-2018. Kyiv, 24–26

April 2018. – Kyiv, 2018. – P. 106 – 109.

9. **Максакова О.В.** Физико-механические свойства многослойных ZrN/CrN покрытий в зависимости от технологических параметров процесса их формирования / О.В. Максакова, О.В. Бондар, А.Д. Погребняк // 6-я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений”. – Киев, 22–24 мая 2018. – Киев, 2018. – С. 157.

10. Microstructure and physical-mechanical properties of nanosized ZrN/CrN coatings under different deposition conditions / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, O.V. Bondar, A. Swic // Proceedings of the 12th International Conference “Ion implantation and other applications of ions and electrons” ION-2018. – Kazimierz Dolny, 18–21 June. – Kazimierz Dolny, Poland, 2018. – P. 121.

11. Characterization of multilayered ZrN/CrN coatings deposited by vacuum arc technology / **O.V. Maksakova**, A.D. Pogrebnyak, Ya.O. Kravchenko, S. Simoes // Proceedings of the 7th international conference on Nanomaterials: Applications & Properties, NAP-2017. – Zatoka, 10–15 September 2017. – Zatoka, 2017. – P. 01PCSI09-1 – 01PCSI09-4.

12. Microstructural characterization of ZrN/CrN nanoscale multilayer / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 8th International Symposium on Materials. – Aveiro, 9–12 April 2017. – Aveiro, Portugal, 2017. – P. 387.

13. Characterization of vacuum-arc deposited multilayer ZrN/CrN coatings / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 2nd Doctoral Congress in Engineering “Symposium on Materials Science and Engineering”. – Porto, 8–9 June 2017. – Porto, Portugal, 2017. – P. 10 – 11.

14. Microstructure and performance analysis of ZrN/CrN coatings produced by vacuum arc deposition / **O.V. Maksakova**, S. Simoes, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev // Proceedings of the 10th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” NEET 2017. – Zakopane, 27–30 June 2017. – Zakopane, Poland, 2017. – P. 93.

АНОТАЦІЯ

Максакова О. В. Структура та фізико-механічні властивості композитних покриттів на основі ZrN/CrN. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню взаємозв'язку структури, хімічного складу та напруженого стану з термодинамічними і механічними властивостями композитних покриттів на основі ZrN/CrN.

Електронографічні дослідження експериментальних покриттів свідчать про формування двофазного стану, який відповідає ГЦК-ZrN та дуплету ГЦП-Cr₂N + ГЦК-CrN. З'ясовано, що основними дефектами кристалічної будови покриттів є повні та часткові дислокації і дефекти пакування. Уперше проведено дослідження впливу процесу високотемпературного відпалу на структурно-фазовий стан покриттів ZrN/CrN показало, що в залежності від потенціалу

зміщення на підкладці у композитах можливі два види теплових реакцій: екзо- та ендотермічна. Досліджувані покриття у вихідному стані перебувають під напруженнями розтягнення та стискання, величина яких залежить від концентрації азоту в покритті та середнього розміру зерна. Багатошарові покриття ZrN/CrN характеризуються високими механічними властивостями, зокрема, нанотвердістю до 26,8 ГПа, модулем пружності до 315 ГПа, пружним відновленням до 0,31 та індексом в'язкопластичності до 0,085. Введення металевих шарів (Cr/Zr) сприяє підвищенню механічних властивостей покриттів: твердості до 34 ГПа, модуля пружності до 330 ГПа.

Ключові слова: композити, багатошарові покриття, морфологія, елементний склад, фазовий стан, субструктура, кристалічна структура, лінійні дефекти, високотемпературний відпал, твердість.

АННОТАЦІЯ

Максакова О. В. Структура и физико-механические свойства композитных покрытий на основе ZrN/CrN. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2021.

Диссертация посвящена установлению взаимосвязи структуры, химического состава и напряженного состояния с термодинамическими и механическими свойствами композитных покрытий на основе ZrN/CrN.

Электроннографические исследования экспериментальных покрытий свидетельствуют о формировании двухфазного состояния, которое соответствует ГЦК-ZrN и дуплета ГПУ-Cr₂N + ГЦК-CrN. Установлено, что основными дефектами кристаллического строения покрытий являются полные и частичные дислокации и дефекты упаковки. Впервые проведено исследование влияния процесса высокотемпературного отжига на структурно-фазовое состояние покрытий ZrN/CrN показало, что в зависимости от потенциала смещения подложки в композитах возможны два вида тепловых реакций: экзо и эндотермическая. Исследуемые покрытия в исходном состоянии находятся под напряжениями растяжения и сжатия, величина которых зависит от концентрации азота в покрытии и среднего размера зерна. Многослойные покрытия ZrN/CrN характеризуются высокими механическими свойствами, в частности, нанотвердостью до 26,8 ГПа, модуль упругости до 315 ГПа, пружным восстановлением до 0,31 и индексом вязкопластичности до 0,085. Введение металлических слоев (Cr/Zr) способствует повышению механических свойств покрытий: твердости до 34 ГПа, модуля упругости до 330 ГПа.

Ключевые слова: композиты, многослойные покрытия, морфология, элементный состав, фазовое состояние, субструктура, кристаллическая структура, линейные дефекты, высокотемпературный отжиг, твердость.

SUMMARY

Maksakova O. V. Structure and physical-mechanical properties of composite coatings based on ZrN/CrN. – Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of candidate of physical and mathematical (doctor of philosophy), specialty 01.04.07 – Solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The thesis is devoted to the establishment of the relation between structure, chemical composition and stress state with thermodynamic and mechanical properties of composite coatings based on ZrN/CrN.

The SAED studies of experimental coatings indicate the formation of a two-phase state, which corresponds to fcc-ZrN and doublet hcp-Cr₂N + fcc-CrN. It has been established that the main defects in the crystal structure of the coatings are complete and partial dislocations and packing faults. The study of the effect of high-temperature annealing on the structural phase state of ZrN/CrN coatings was carried out for the first time, and it was shown that, depending on the bias potential, two types of thermal reactions were possible in composites: exothermic and endothermic. The studied coatings in the initial state were under tension and compression stresses, the value of which depends on the nitrogen concentration in the coating and the average grain size. Multilayer coatings ZrN/CrN are characterized by high mechanical properties, in particular, the nanohardness up to 26.8 GPa, the modulus of elasticity up to 315 GPa, elastic recovery up to 0.31 and the viscosity-plastic index up to 0.085. The introduction of metal layers (Cr/Zr) increases the mechanical properties of the coatings: hardness up to 34 GPa, elastic modulus up to 330 GPa.

Key words: composites, multilayer coatings, morphology, elemental composition, phase state, substructure, crystal structure, linear defects, high-temperature annealing, hardness.

Підписано до друку 01.04.2021.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.