

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

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, г. Суми, ул. Римського-Корсакова, 2;
тел. (0542) 33–41–08 факс (0542) 33–40–49

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

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ СИСТЕМ НА
ВНУТРІШНІХ ПОВЕРХНЯХ ТРУБ МАЛИХ ДІАМЕТРІВ**
(остаточний)

Керівник НДР
д-р. фіз.-мат. наук, доцент

Ю.О. Космінська

2020

Рукопис закінчено 15 грудня 2020 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 23 грудня 2020 № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, пров. наук. співроб., докт. фіз.-мат. наук	15.12.2020	Ю.О. Космінська (реферат, вступ, розділи 1, 2, 4 висновки)
Відповідальний виконавець: Головний науковий співробітник, д-р техн. наук	15.12.2020	В.І. Перекрестов (вступ, 2.1, розділи)
Виконавці: Молодший науковий співробітник	15.12.2020	Б.В. Дьошин (розділ 8)
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	15.12.2020	Г. С. Корнющенко (розділи 2, 4, 5, 6, 7, 8)
Провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	15.12.2020	О. М. Мокренко (розділи 4.1)
Асистент, канд. фіз.-мат. наук	15.12.2020	Наталіч В.В. (розділи 3.2, 4.3, 5.3, 6.2)
Студент	15.12.2020	А.С. Домник (розділ 3.1)
Студент	15.12.2020	А.О. Пругло (розділ 3.2.1)
Студент	15.12.2020	Ю.В. Ганніч (розділи 2, 4, 5, 6, 7)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 125 с., 56 рисунків, 1 таблиця, 79 джерел посилання.

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

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

Предмет дослідження: Взаємний зв'язок структури, фазового складу, механічних характеристик багатоелементних високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr з технологічними параметрами їх осадження на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів (мінімально 40 мм).

Розроблено і виготовлено вдосконалену конструкцію іонно-плазмового розпорошувача з мішенню у вигляді стрижня, складеного з деталей різних хімічних елементів. Вдосконалений розпорошувач придатний для лабораторног використання для наесення багатокомпонентних покриттів на внутрішню поверхню труб діаметром 40 мм і вище. Створено математичну модель масоперенесення розпорошеної речовини в цьому пристрої для мішені-стрижня різної конфігурації. Модель дозволяє кількісно оцінювати розподіл елементного складу багатокомпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметру.

За допомогою виготовленого пристрою одержано покриття систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr, а також досліджено закономірності формування їх структурно-фазового стану, елементного складу, мікротвердість та адгезію залежно від тиску робочого газу, температури ростової поверхні та потужності розпорошувача.

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

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ПРИСТРІЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНЮ ПОВЕРХНЮ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ	10
1.1 Функціональні можливості, конструктивні особливості та принцип роботи пристрою	10
2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНІЙ ПОВЕРХНІ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ	16
2.1 Передумови створення математичної моделі масоперенесення розпорошеної речовини в пристрої з мішенню–стрижнем	16
2.2 Фізична модель масоперенесення розпорошеної речовини.....	17
2.3 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної двокомпонентної мішені у вигляді двох напівциліндрів.....	19
2.4 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для поздовжньо складеної багатокомпонентної мішені.....	26
3 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr.....	31
3.1 Вакуумні умови формування покриттів	31
3.2 Структурування та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr сформованих на внутрішніх поверхнях труб	34
3.2.1 Методика формування покриттів	34
3.2.2 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu–C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C	35

3.2.3 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C, Ti-Cr-Fe-Co-C та Ti-Cr-Fe-Ni-C з підвищеним вмістом вуглецю.....	41
3.2.4 ПЕМ–дослідження високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C	46
3.2.5 Мікротвердість покриттів та адгезія залежно від таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу, температура ростової поверхні та потужність, що підведена до розпорошувача....	50
4 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ (CrCoNiFeTi)C	52
4.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiFeTi)C	52
4.2 Методика проведення експерименту	54
4.3 Результати дослідження та обговорення	58
4.3.1 Елементний склад покриттів.....	58
4.3.2 Фазовий склад та структура покриттів	60
4.3.3 Мікротвердість покриттів	66
4.3.4 Відповідність експериментальних результатів математичній моделі елементного розподілу	64
Висновки до розділу 4	66
5 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ (WTaHfTi)C_{0.34}, (CrWTaHfTi)C_{0.22}, (CrCoWTaHfTi)C_{0.13}, (CrCoNiWTaHfZrTi)C_{0.1}, (CrCoWTaHfTi)C_{0.09} ТА (CrCoNiWTaHf)C_{0.08}.....	68
5.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiWTaHfZrTi)C	68
5.2 Методика проведення експерименту.	70
5.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення	73
5.3.1 Елементний склад покриттів.....	73
5.3.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів	74

5.3.3 Мікротвердість покриттів	79
5.3.4 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів	80
Висновки до розділу 5	83
6 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ	
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та C	
84	
6.1 Методика проведення експерименту	84
6.2 Результати дослідження покриттів та їх обговорення	86
6.2.1 Елементний склад покриттів.....	86
6.2.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів	89
6.2.3 Мікротвердість покриттів	95
Висновки до розділу 6	95
7 ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr ТА ВУГЛЕЦЮ З ГРАДІЄНТНОЮ ЗМІНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ СКЛАДОВИХ	
97	
7.1 Вступ.....	97
7.2 Методика проведення експерименту	99
7.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення	102
7.3.1 Елементний склад покриттів.....	102
7.3.2 Структура, фазовий склад та мікротвердість покриттів	103
Висновки до розділу 7	107
8 ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ПОКРИТТІВ та ПРИ ЇХ ОКИСЛЕННІ В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ	
108	
ВИСНОВКИ.....	111
СПИСОК ПРАЦЬ	114
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	117

ВСТУП

Багатоелементні високоентропійні сплави (БВЕС) в останні роки завоювали суттєву увагу дослідників, які з'ясували такі унікальні їх властивості як особлива структура, високі трибологічні властивості, адгезія, мікротвердість, міцність, стійкість до радіаційного випромінювання і розігріву. Одним із ключових напрямків досліджень БВЕС є підбір складових елементів з метою отримання необхідного поєднання властивостей для вимог конкретного застосування. Покращення експлуатаційних характеристик труб відносно малих діаметрів різного призначення відбувається шляхом нанесення захисних покриттів. При формуванні таких покриттів на основі БВЕС необхідно витримувати рівномірність покриттів за товщиною, структурою та фазовим складом, одночасно досягати їх максимально можливих захисних характеристик, визначених вимогами конкретного застосування труб, а також реалізовувати відтворюваність, контрольованість, відносну простоту та універсальність. Це потребує нових технологій і матеріалів для нанесення покриттів.

В даній роботі для отримання багатоелементних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr використовується унікальний раніше розроблений авторами іонно-плазмовий розпорошувач стрижнів, складених із різних металів. Проводиться конструктивне удосконалення пристрою, що відповідає розмірам труб з мінімальним діаметром 40 мм. При цьому зберігаються експлуатаційні характеристики пристрою, а саме збереження області навколо стрижня, в якій під прямим кутом перетинаються силові лінії електричного та магнітного полів, збереження достатньої вентиляції цієї області аргоном, стабільності розряду, рівномірності покриття. Розробляється математична модель масоперенесення розпорошеної речовини. Для реалізації спектру різних за елементним складом покриттів з високими експлуатаційними характеристиками досліджується вплив технологічних умов на структуроутворення конденсатів із кінцевою метою визначити оптимальні умови та елементний склад для отримання покриттів з високими експлуатаційними характеристиками.

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

1 ПРИСТРІЙ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНЮ ПОВЕРХНЮ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ

1.1 Функціональні можливості, конструктивні особливості та принцип роботи пристрою

Розроблений авторами проекту пристрій відноситься до іонно-плазмової техніки і може бути використаний для нанесення на внутрішню поверхню циліндрів стійких проти спрацювання, корозійностійких та інших покриттів із металів та їх сполук.

На сьогодні відомий розроблений раніше пристрій [1] з можливістю нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб методом іонно-плазмового розпорошення матеріалів у вакуумі. Зазначений пристрій містить анод, циліндричний катод з розпорошуваною частиною у вигляді зрізаного конусу. При цьому співвісно катоду в корпусі анода встановлена водоохолоджувана магнітна система у вигляді постійного магніту циліндричної форми з наскрізним осьовим отвором. Через отвір в область тліючого електричного розряду подається провіолока. Основою роботи пристрою є іонне розпорошення катоду у вигляді зрізаного пустотілого конусу, а також термічне випаровування розігрітого електронами провіолоки, що знаходиться під потенціалом аноду. Слід також зазначити, що підвищені токи тліючого розряду реалізуються завдяки магнетронному ефекту та ефекту пустотілого катоду. Разом з тим пристрій [1] не забезпечує достатньо велику площу розпорошення матеріалу для формування покриття. Крім того переважна частина атомів, які розпорошені з обмеженої за площею торцевої частини пустотілого катода, конденсується на його внутрішній поверхні, а не на внутрішній поверхні труби. Пристрій також не дозволяє розпорошувати водночас декілька матеріалів та отримувати покриття зі змінним елементним складом, а розігрівання електронами провіолоки, що подається в область розряду з аноду, приводить до випаровування атомів з низькою енергією ($\sim 0,1$ eV). В свою чергу низька енергія атомів, що конденсується, не забезпечує

необхідну адгезію покриттів на внутрішні поверхні труби та гомогенізацію необхідних сполук.

В якості базової моделі пристрою, що при виконанні НДР був вдосконалений для нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб, взятий за основу іонний розпорошувач [1] (рис. 1.1).

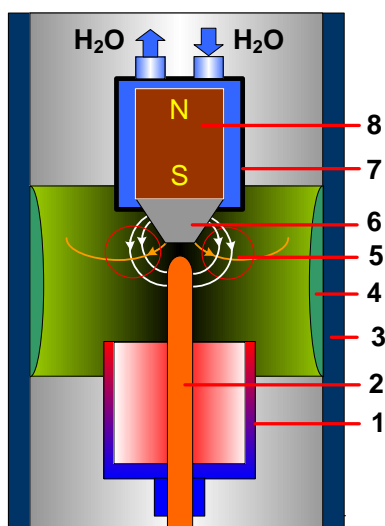


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення перетину іонного розпорошувача стрижнів всередині труби (1 – порожній катод; 2 – розпорошувальний стрижень; 3 – труба для нанесення покриттів; 4 – покриття на внутрішній поверхні труби; 5 – область перетину силових ліній електричних та магнітних полів; 6 – фокусуючий магнітопровід; 7 – охолоджуваний водою корпус аноду; 8 – постійний магніт)

Він містить співвісно розташовані катод та анод, останній з яких має корпус 7 у вигляді герметичного порожнього циліндра, виконаного з немагнітного матеріалу, а також водоохолоджувану магнітну систему 8, розташовану в нижній частині корпусу анода 7. При цьому для концентрації магнітного поля до торцевої частини магнітної системи співвісно їй приєднаний фокусуючий магнітопровід 6 у вигляді зрізаного конуса. Поряд з цим корпус порожнього суцільного катода 1 має форму циліндра верхня відкрита частина якого звернена до анода, а нижня частина корпусу катода приєднана до основи, яка в свою чергу з'єднана з

тримачем. При цьому розпорошувальний елемент 2 у вигляді стрижня розміщений співвісно корпусу катоду в його середній частині. При реалізації тліючого розряду з підвищеним струмом важливе значення має область перетину силових ліній електричного та магнітного полів 5 (див. рис. 1.1), що є необхідною передумовою реалізації магнетронного ефекту. Крім цього стаціонарність розряду при знижених тисках робочого газу підтримує також ефект пустотілого катоду. В разі застосуванні зазначеного пристрою формування покриття на внутрішній поверхні труби відбувається завдяки іонного розпорошення частини стрижня 2, що виступає над пустотілим катодом 1, тобто знаходиться безпосередньо біля магнітопроводу (див. рис. 1.1).

Із зазначеного вище можна зробити висновок про те, що відомий пристрій [1] не дозволяє формувати покриття за рахунок розпорошення частини розпорошувального елемента, що знаходяться всередині пустотілого суцільного корпусу катоду 1. До недоліків пристрою [1] також слід віднести можливість реалізації технологічного процесу тільки при відносно високому тиску робочого газу (~ 10 Па). Останній факт обумовлює розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і, відповідно, зниження потоку осаджуваної на поверхню труби речовини.

Для зменшення впливу зазначених вище недоліків іонного розпорошувача [1] при виконанні проекту була проведена його модернізація, що дозволило, в кінцевому підсумку, зменшити час нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби за умови, коли її довжина перевищує довжину розпорошувального елемента. Основа цієї модернізації полягає в тому, що циліндричний корпус катода був виконаний із сітки. При цьому довжина пустотілого сітчатого корпусу катода співпадала з усією довжиною розпорошувального елемента (рис. 1.2).

Використання модернізованого розпорошувача стрижнів дозволяє отримувати покриття за рахунок розпорошення усього розпорошувального елемента, що знаходяться всередині циліндричного корпусу катоду, виготовленого із сітки. Слід також підкреслити, що використання складеного із

шайб різних хімічних елементів стрижень, відповідно, дозволяє формувати покриття з різним елементним складом. При цьому важливе значення має застосування сітчатого катоду, що покриває весь розпорошуваний стрижень, тобто більш щільно підходить до аноду. В цьому випадку для реалізації тліючого розряду з підвищеним значенням струму можна використовувати знижений тиск робочого газу (~ 3 Па).

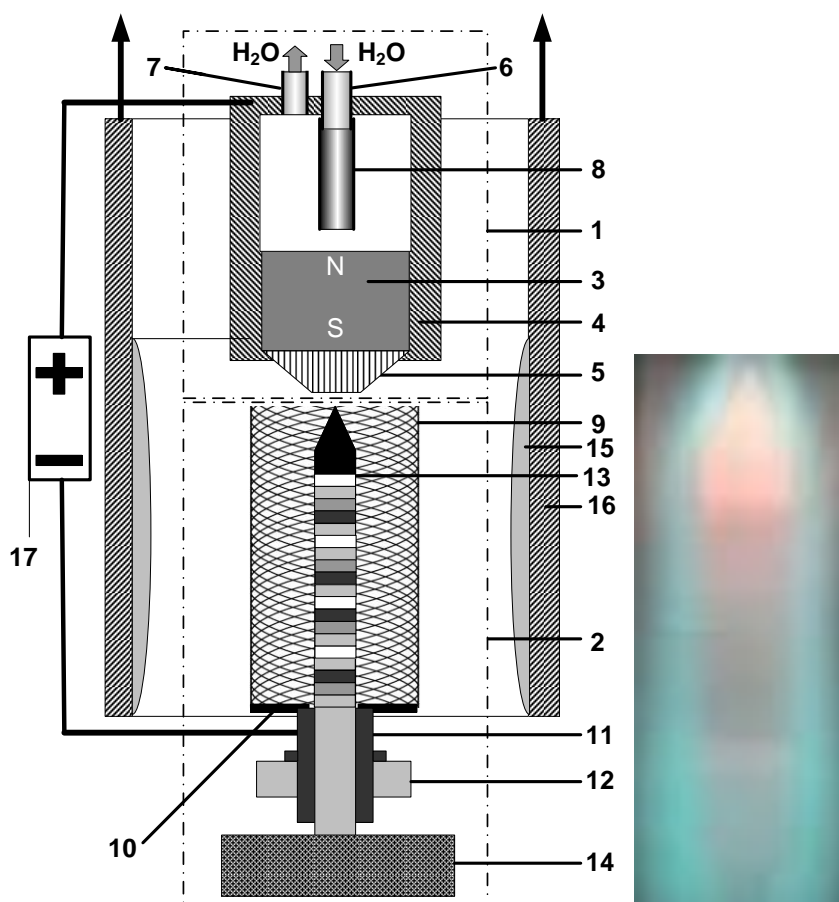


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення перетину модернізованого розпорошувача стрижнів та фото стрижня в процесі розпорошення (1 – анод; 2 – катод; 3 – магнітна система; 4 – корпус аноду; 5 – фокусуючий магнітопровід; 6 – патрубок для подачі води; 7 – патрубок для відведення води; 8 – трубка для підведення води до магнітної системи; 9 – сітчатий корпус катоду; 10 – основа корпусу катоду; 11 – трубчатий тримач катоду; 12 – ізолятор; 13 – розпорошуваний стрижень, що складений із шайб різних хімічних елементів; 14 – механізм переміщення розпорошувального стрижня; 16 – труба для нанесення покриттів; 17 – джерело живлення розпорошувача)

Таке зниження робочого газу тим, що циліндричний корпус катода із сітки виконує ті ж функції, що і суцільний, так як потенціал сітки не дозволяє електронам виходити за межі об'єму циліндричного корпусу катода. Разом з тим, атоми, що розпорошуються із розпорошувального елемента проходять через сітку і конденсуються на внутрішній поверхні труби. Довжина розпорошувального елемента при використанні циліндричного корпусу катода із сітки може сягати 140 мм, що дозволяє водночас формувати покриття на значній площі внутрішньої поверхні труби, довжиною, що приблизно співпадає з довжиною розпорошувального елемента. Експериментально встановлено, що при використанні суцільного циліндричного корпусу катода оптимальна довжина частини розпорошувального елемента, що виходить за межі суцільного циліндричного корпусу катода, становить приблизно 25 мм. На основі розпорошення цієї довжини розпорошувального елемента і формується покриття на внутрішній поверхні труби. При цьому довжина труби, на поверхні якої водночас формується покриття теж складає приблизно 25 мм. Розпорошення частини розпорошувального елемента, що знаходяться всередині суцільного циліндричного корпусу катода, призведе до осадження атомів на його внутрішній частині. В разі збільшення частини розпорошувального елемента, що виступає над суцільним циліндричним корпусом катода понад 25 мм, необхідно підвищувати тиск робочого газу понад 10 Па, що призведе до розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і до відповідного зменшення потоку розпорошених атомів, що конденсуються на внутрішній поверхні труби. За умови, коли довжина труби для нанесення покриття перевищує довжину розпорошувального елемента і є необхідність нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби, остання переміщується відносно розпорошувального елемента. Виходячи з того, що, залежно від структури сіток, втрати потоку розпорошених атомів за рахунок їх зіткнення з матеріалом сітки не перевищують 23 %, а довжина розпорошувального елемента для отримання покриття при переході від суцільного циліндричного корпусу катода до корпусу катода із сітки, відповідно, збільшується від 25 до 140 мм, тобто приблизно на 560 %, час

нанесення покриття необхідної товщини на всю внутрішню поверхню труби, за умови використання циліндричного корпусу катода із сітки, скорочується.

З другого боку, як зазначалося раніше, використання циліндричного корпусу катода із сітки, довжиною, що визначена відстанню від основи корпусу катода до верхнього торця розпорошувального елемента, дозволяє знизити тиск робочого газу до 3 Па при збереженні високих токів розряду. Таке зниження тиску робочого газу дозволяє знизити розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і, тим самим, збільшити осаджуваний потік розпорошених атомів. Це досягається завдяки збільшенню довжини вільного пробігу розпорошених атомів від поверхні розпорошувального елемента до внутрішньої поверхні труби. Так, в разі використання суцільних циліндричних корпусів катода, тиск робочого газу, за умови виходу розпорошувального елемента з циліндричного корпусу катода на 25 мм, повинен перевищувати 10 Па. При таких тисках робочого газу довжина вільного пробігу розпорошених атомів не перевищує 30 мм. У разі використання циліндричного корпусу катода із сітки, довжина якого співпадає з довжиною розпорошувального елемента, тиск робочого газу при збереженні струму розряду знижується до 3 Па, що збільшує довжину вільного пробігу розпорошених атомів приблизно до 50 мм. Таким чином, в разі нанесення покриттів на внутрішні поверхні труб з радіусами понад 30 мм при тиску робочого газу 9,5 Па і при використанні суцільних циліндричних корпусів катода, частина розпорошених атомів буде розсіюватися на молекулах робочого газу і змінювати траєкторію руху на протилежний. Такі технологічні умови зменшують потік речовини, що конденсується, а використання циліндричного корпусу катода із сітки довжиною, що визначена відстанню від основи корпусу катода до верхнього торця розпорошувального елемента, дозволяє знизити тиск робочого газу і, як наслідок, зменшити розсіювання розпорошених атомів на молекулах робочого газу і тим самим підвищити швидкість нанесення покриття або зменшити час технологічного процесу.

2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ВНУТРІШНІЙ ПОВЕРХНІ ТРУБ МАЛОГО ДІАМЕТРУ

2.1 Передумови створення математичної моделі масоперенесення розпорошеної речовини в пристрої з мішенню–стрижнем

Розвиток сучасного матеріалознавства та нанотехнологій суттєво залежить від розробки технологій синтезу нових функціональних покриттів, тонких плівок та наноструктур. На даний час велика увага приділяється як розробці нових підходів, так і вдосконаленню існуючих, включаючи технології на основі іонно-плазмового розпорошення. Так, останнім часом для метода магнетронного розпорошення запропоновані та використовуються нові варіанти його реалізації. Поряд із класичними високочастотним розпорошенням та на постійному струмі з'явилися та набули широкого розповсюдження незбалансоване магнетронне розпорошення, імпульсне магнетронне розпорошення високої потужності та ін. [2–7].

Авторами цієї роботи розвинутий альтернативний підхід на основі магнетронного розпорошення на постійному струмі та розроблено запатентовану серію розпорошувачів, відмінністю яких є використання в одному пристрої ефекту пустотілого катоду та магнетронного ефекту [1, 8–14]. Можливі різні осесиметричні конфігурації цих розпорошувачів залежно від форми і розмірів пустотілого катоду та, відповідно, розпорошувальної мішені. В цій роботі розглядається задача масоперенесення розпорошеної речовини для осесиметричного розпорошувача із напівзамкненим циліндричним пустотілим катодом та складеною мішенню у вигляді стрижня, розташованого на осі пристрою [10–12]. Принцип роботи цього пристрою та експериментальна апробація щодо режимів роботи та нанесення двокомпонентних покриттів металів представлені в [15]. Зазначений пристрій можна використовувати для нанесення захисних покриттів з високою адгезією на внутрішні поверхні труб малих діаметрів (~ 4 см). Зокрема, можна формувати багатоконпонентні

високоентропійні сплави (ВЕС), що характеризуються підвищеними мікротвердістю, трибологічними характеристиками та стійкістю до високотемпературних перепадів [16]. Такі можливості пристрою відкривають перспективи використання покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик широкого спектру різних за призначенням труб. При цьому для отримання максимальної ентропії змішування елементний склад покриттів повинен містити не менше п'яти металів з молярними частками в межах 5–35 % [17]. При формуванні таких покриттів необхідно витримувати рівномірність покриттів за товщиною, структурою та фазовим складом з одночасною реалізацією їх максимально можливих захисних характеристик, визначених вимогами конкретного застосування труб. При використанні розробленого розпорошувача стрижнів його геометричні характеристики, будова складеної мішені та обраний режим роботи суттєво впливають на результуючу структуру та склад покриття. Таким чином, для прогнозування експериментальних результатів в цій частині роботи ставиться задача створити математичну модель масоперенесення розпорошеної речовини від мішені до поверхні осадження, яка дозволила б проводити числові оцінки розподілу елементного складу покриттів вздовж поверхні осадження залежно від конструкції складеної мішені-стрижня при оптимальному режимі роботи розпорошувача.

2.2 Фізична модель масоперенесення розпорошеної речовини.

Розпорошувач стрижнів для отримання покриттів на основі ВЕС працює на комбінації ефекту пустотілого катоду з ефектом дії схрещених електричного та магнітного полів. Основні елементи пристрою представлені на рис. 2.1. На відміну від класичних магнетронних розпорошувачів, цей пристрій має магнітну систему, розташовану в анодному вузлі, що дозволяє створити область концентрованої плазми розряду навколо стрижня та в об'ємі пустотілого катоду. Розпорошена речовина осаджується переважно на внутрішній поверхні труби (рис. 2.1), розташованої концентрично до пустотілого катоду та стрижня.

Рівномірне розпорошення мішені-стрижня відбувається при оптимальних тисках робочого газу (аргону) $\sim 5 - 6$ Па.

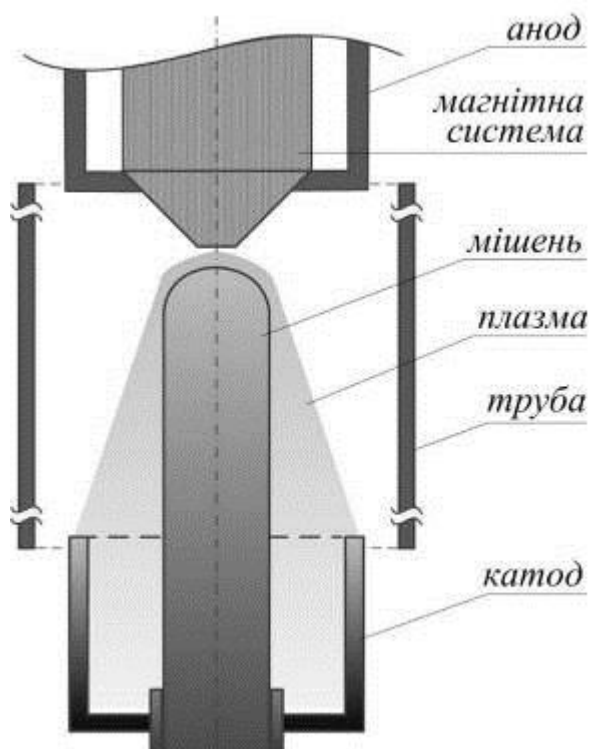


Рисунок 2.1 – Схема розпорошувача мішеней-стрижнів. Розпорошена речовина в радіальному напрямку осаджується на внутрішній поверхні труби

При цьому відомо, що залежно від середньої довжини вільного пробігу, тиску робочого газу, геометричних розмірів простору та співвідношення мас розпорошених атомів та частинок робочого газу може реалізовуватись різний характер масоперенесення розпорошених атомів, а саме прямолінійний рух без зіткнень з частинками робочого газу або внаслідок зіткнень – зворотне розсіяння та зворотна дифузія [18]. При зазначених тисках починають проявлятися процеси зворотного руху атомів, однак в експерименті при тиску 5 Па осадження розпорошених та зворотно розсіяних атомів на поверхні мішені стрижня не спостерігалось. Тому в цій роботі математична модель масоперенесення створюється в два етапи: спочатку в наближенні низького тиску робочого газу та прямолінійних розпорошених потоків, а далі – для умов підвищеного тиску з

урахуванням можливого неінтенсивного розсіяння на частинках робочої атмосфери. При цьому приймається, що розпорошення мішені є рівномірним, а весь потік розпорошених атомів осаджується на поверхні росту.

2.3 Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної двокомпонентної мішені у вигляді двох напівциліндрів

В цьому розділі розвинута математична модель масоперенесення розпорошених атомів у просторі від мішені-стрижня до внутрішньої поверхні труби для конфігурації розпорошувача, при якій мішень складається з двох поздовжніх напівциліндрів різних металів. Така конфігурація відповідає експерименту роботи [15]. Модель дозволяє оцінювати елементний склад двокомпонентних покриттів та обчислювати молярні частки компонентів покриття залежно від координати поверхні та можливого розташування підкладок в перерізі труби. Підкладки встановлюються в різних точках внутрішньої поверхні труби з метою уможливити подальші дослідження структурно-фазового стану, елементного складу та захисних властивостей покриттів.

На рис. 2.2 показаний поперечний переріз розпорошувальної системи, що включає мішень, трубу, на внутрішню поверхню якої наноситься покриття, з можливими місцями розташування підкладок, та простір між ними, в якому розглядається масоперенесення. В цій конфігурації мішені достатньо розглядати розпорошені потоки в площині, показаній на рис. 2.2, оскільки в експерименті можна створити оптимальні умови для рівномірного розпорошення стрижня по довжині l , таким чином, уникнути залежності елементного складу від координати z в достатньому діапазоні довжини.

Спочатку розвинута спрощена модель для прямолінійних потоків при середній довжині вільного пробігу λ , що перевищує діаметр труби, або низькому тиску робочого газу $P_{\text{ат}}$. Вихідним рівнянням моделі є кутовий розподіл розпорошених атомів. Добре відомо, що при іонному розпорошенні кутовий

розподіл розпорошених атомів можна задовільно описати косинусоїдальним розподілом, запропонованим для Кнудсенівської ідеальної комірки [19].

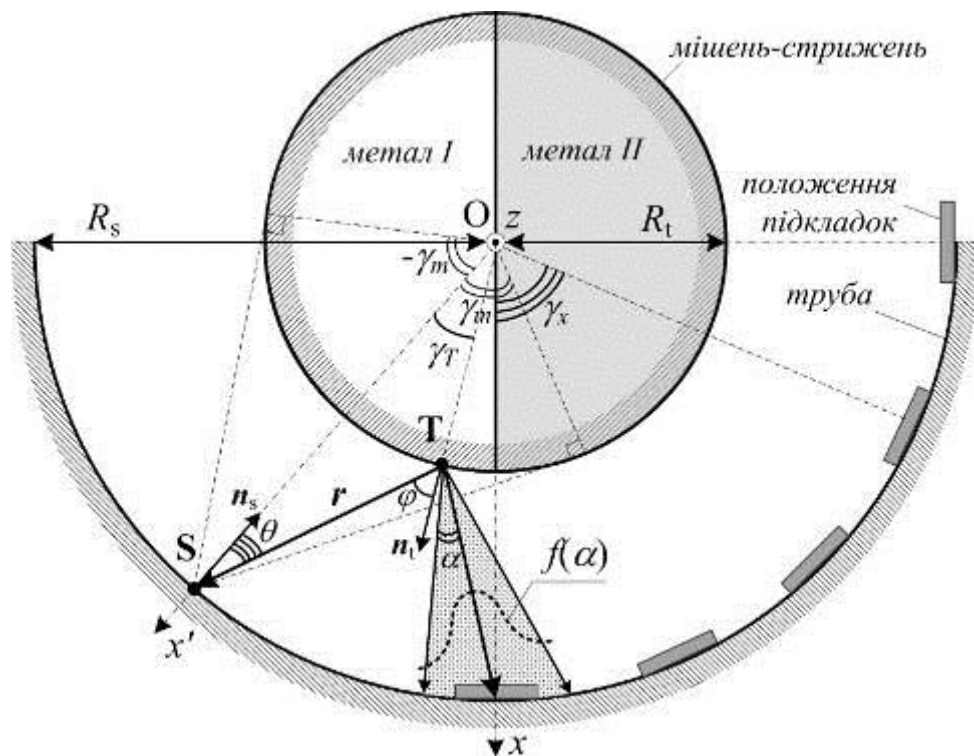


Рисунок 2.2 – Модель масоперенесення розпорошеної речовини для мішені, складеної з двох напівциліндричних стрижнів різних металів, в радіальному перерізі розпорошувальної системи

У випадку розпорошення косинусоїдальний розподіл передбачається теорією каскадних зіткнень для бомбардування поверхні під прямим кутом, але в той же час експерименти та комп'ютерні симуляції показують відхилення від нього. Перш за все, реальна картина кутового розподілу залежить від енергії падаючих частинок та структури поверхні. Враховуючи зазначені фактори, запропоновані різні варіанти апроксимацій розподілу для різних поверхонь та значень енергії частинок [20]. В представленій нами роботі припускається косинусоїдальний розподіл, який задовільно описує розпорошення дрібнодисперсної полікристалічної мішені з поверхнею без переважної кристалографічної орієнтації [21].

Таким чином, кутовий розподіл представляє собою кількість атомів d^2N_{sp} , розпорошених з елементу поверхні dS_t за одиницю часу в межах тілесного кута $d\omega$, і виражається як

$$d^2N_{sp} = N_0 \cos \varphi \frac{d\omega}{\pi} dS_t, \quad (1.1)$$

де φ – кут вильоту атомів;

N_0 – швидкість розпорошення матеріалу (в $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$).

Згідно [18] швидкість розпорошення можна прирівняти до коефіцієнту розпорошення K з точністю до деякого множника C , що визначається експериментально та враховує інші фактори, такі як іонний струм, тиск робочого газу, напруга розряду та ін., тобто $N_0 = C \cdot K$. Тілесний кут $d\omega$ в (2.1) можна виразити через кут θ падіння потоку розпорошених атомів на елемент поверхні росту dS_s як $d\omega = dS_s \cos \theta / r^2$.

Розв'язання поставленої в роботі задачі базується на знаходженні молярних часток n кожного компонента складеної мішені залежно від координати поверхні росту. Для цього необхідно знайти кількість атомів кожного компонента, що надходить на елемент циліндричної поверхні росту dS_t за одиницю часу, спираючись на розподіл (2.2). Так, будемо розглядати надходження розпорошених атомів в довільну точку поверхні росту S від довільної точки поверхні мішені T (рис. 2.2). Положення точки S еквівалентно положенню рухомої осі x' та визначається кутовою координатою γ_x відносно нерухомої осі x . Взаємне положення точок S та T визначається кутом γ_T , який змінюється в обмеженому діапазоні $(-\gamma_m, \gamma_m)$. В циліндричній системі координат елемент dS_t можна записати через радіус мішені R_t як $dS_t = dz \cdot R_t d\gamma_T$, завдяки чому загальний вираз для обчислення кількості атомів $dN(\gamma_x)$, що прибувають на одиницю поверхні росту в точку S від всіх точок T в межах поля зору $\gamma_T \in [-\gamma_m, \gamma_m]$ та на одиницю довжини, набуває вигляду

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{\gamma_T} \frac{N_0 R_T}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \theta d\gamma_T, \quad (2.2)$$

де інтегрування вздовж поверхні мішені замінюється на інтегрування за кутом γ_T , тобто за «полем зору». Для взяття інтегралу (2.2) необхідно виразити r , $\cos \varphi$ та $\cos \theta$ через γ_T .

Так, r легко виражається за теоремою косинусів з трикутника ΔSTO (рис. 2.2):

$$r = R_s \sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}. \quad (1.3)$$

де R_s – радіус циліндричної поверхні росту (внутрішній радіус труби) (рис. 2.2), $\rho = R_T/R_s \in (0, 1)$. З ΔSTO також за теоремою синусів та з урахуванням (2.3) отримуємо:

$$\sin \varphi = \frac{\sin \gamma_T}{\sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}}, \quad \cos \varphi = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \gamma_T}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T}}. \quad (1.4)$$

Оскільки в ΔSTO $\theta + \gamma_T + \pi - \varphi = \pi$, то

$$\cos \theta = \cos(\varphi - \gamma_T) = \cos \varphi \cos \gamma_T + \sin \varphi \sin \gamma_T. \quad (2.5)$$

Після підстановки (2.3) – (2.5) в (2.2), отримуємо:

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{-\gamma_m(\gamma_x)}^{\gamma_m(\gamma_x)} \frac{N_0 \rho}{\pi} \frac{(\cos \gamma_T - \rho)^2 \cos \gamma_T + (\cos \gamma_T - \rho) \sin^2 \gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^2} d\gamma_T, \quad (2.6)$$

де $z' = z/R_s$. При інтегруванні (2.6) необхідно приймати до уваги, що залежно від положення γ_T до «поля зору» можуть потрапляти точки T, які належать різним компонентам мішені (див. рис. 2.2).

На рис. 2.3 представлено обчислені молярні частки компонент покриття на прикладі міді та нікелю залежно від кутової координати поверхні росту γ при різних співвідношеннях ρ радіусів мішені та труби. Видно, що розподіл компонент є несиметричний і вклад компоненти з більшим коефіцієнтом розпорошення в основному переважає. Точка поверхні труби, що відповідає за еквімолярний склад покриття, зміщена в бік слабо розпорошеного компонента тим більше, чим, більша відстань «мішень – труба». Дійсно, коефіцієнти розпорошення Cu та Ni іонами аргону з енергією 600 еВ складають 2,3 та 1,5, а їх енергії розпорошення 17 еВ та 21 еВ відповідно [22], і потік атомів Cu повинен бути інтенсивнішим. Крім цього, згідно рис. 2.3 для координати $\gamma = 0$ характерно стале співвідношення компонентів 4:1 незалежно від величини ρ .

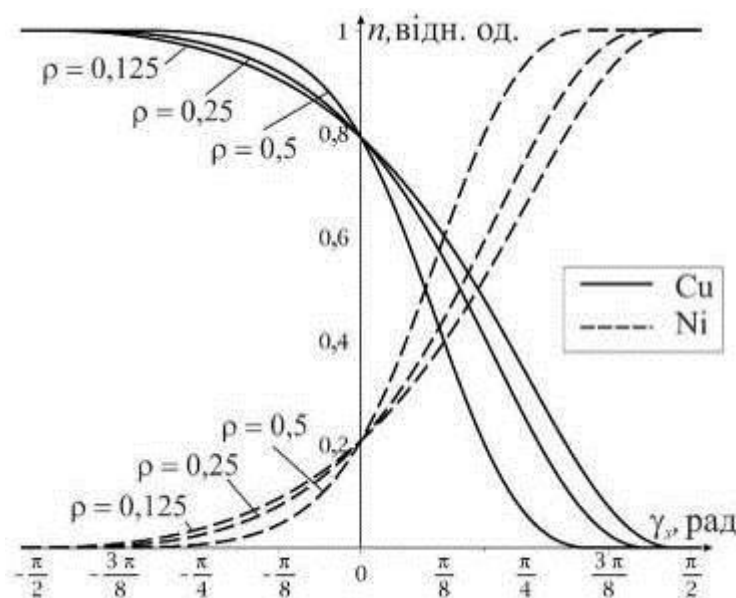


Рисунок 2.3 – Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2.2 та моделі прямолінійного масоперенесення при низькому тиску

Реальний експеримент в оптимальному режимі роботи розпорошувача виконується при підвищених тисках робочого газу $P_{Ar} \sim 5 - 6$ Па для труби діаметром 4 см та діаметром стрижня 1 см. В цих умовах виконується співвідношення $273 P_{Ar} R_s (1 - \rho) / T \approx \lambda$ [18], що означає наявність відносно неінтенсивного розсіяння розпорошених атомів в робочій атмосфері. Тому можна прийняти, що поверхні осадження досягнуть всі розпорошені атоми, зазнаючи розширення потоку за певним кутовим розподілом $f(\alpha)$ (див. рис. 2.2). Тоді $f(\alpha)$ задаватиме ту відносну частину потоку атомів, розпорошених з точки T в напрямку φ , яка потрапить в точку S. За функцію $f(\alpha)$ прийmemo функцію Гаусса, вважаючи кут α таким, що визначає кінцеву ширину потоку атомів, розпорошених з точки T:

$$f(\alpha) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.7)$$

де Ω – емпіричний коефіцієнт, що підлягає визначенню за експериментальними даними для уточнення розкиду.

Це дозволяє визначити також максимальну кінцеву ширину потоку рівною 6σ . Очевидно, що дисперсія σ залежить від відстані, що пройшли атоми вздовж прямої ST (див. рис. 2.2). Знайти σ можна з рівняння послаблення прямого потоку частинок внаслідок процесів розсіяння [23], тобто:

$$f(\alpha=0) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \exp\left[-\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (2.8)$$

Звідки маємо:

$$\sigma = \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (2.9)$$

З урахуванням цього кількість осаджуваних атомів кожної компоненти в довільній точці S буде визначатись підсумовуванням вкладів від розширених

потоків атомів, розпорошених в напрямку φ зі всіх точок Т. Вихідний вираз (2.2) запишеться як

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int \int_{\gamma_T \varphi} \frac{N_0 R_i}{\pi r^2} f(\alpha, \varphi) \cos \varphi \cos \theta d\varphi d\gamma_T, \quad (2.10)$$

і в розширеному вигляді

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \frac{N_0 \rho}{\pi} \int \int_{\gamma_T \varphi} \frac{|1 - \rho \cos \gamma_T|}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{3/2}} \cos \varphi \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - \frac{r(\varphi)}{\lambda} \right] d\varphi d\gamma_T, \quad (2.11)$$

де інтегрування за φ проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$, а за $\gamma_T = \gamma_T(\gamma_x)$ – в межах тієї частини периметру мішені, що знаходиться в прямому «полі зору», а також у «тіні», з урахуванням максимальної ширини потоку 6σ та обох компонентів. Для обчислення інтегралу (2.11) кут розсіяння α з рис. 2.2 знаходиться як

$$\alpha = \gamma_T + \arcsin \left[\frac{\rho \sin \gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{1/2}} \right] - \varphi. \quad (2.12)$$

На основі (2.11) були обчислені залежності молярних часток Cu та Ni залежно від координати поверхні росту при різних співвідношеннях ρ , які приведені на рис. 2.4. Очевидно, що ця модель з урахуванням розсіяння показує більш пологі зміни молярних часток компонентів порівняно з моделлю прямолінійного масоперенесення без урахування розсіяння та дає задовільне співпадіння з експериментальними даними роботи [15], що відображено на рис. 2.4. Для координати $\gamma_x = 0$ зберігається особливість фіксованого співвідношення компонентів незалежно від відстані «мішень–труба», яке пропорційне співвідношенню швидкостей розпорошення компонент.

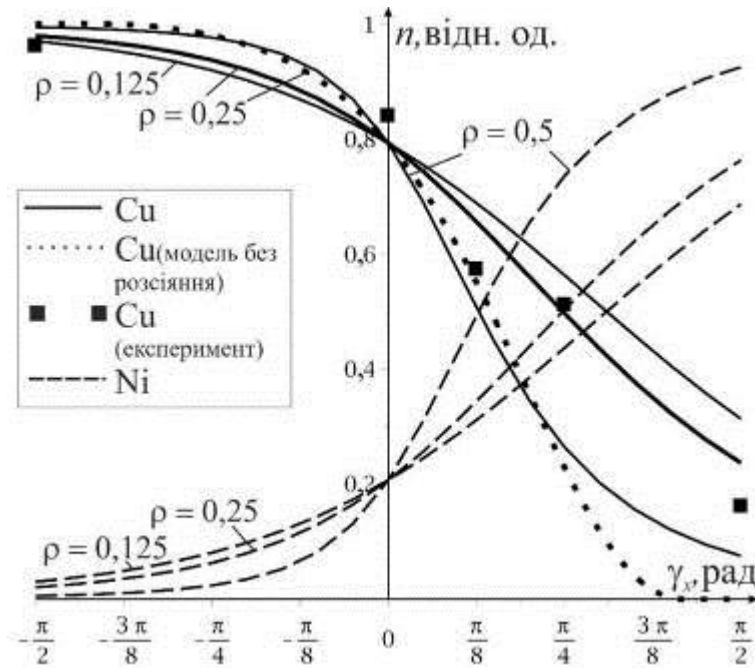


Рисунок 2.4 – Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2.2 та моделі масоперенесення з урахуванням розсіяння на частинках робочого середовища при підвищеному тиску у порівнянні з експериментальними даними [15] і прямолінійним масоперенесенням

Використовуючи вдосконалену модель (2.11), можна проводити прогнозування елементного складу покриттів вздовж кутової координати, розподілу покриттів за товщиною, а також передбачати розміщення підкладок для отримання необхідної ступені перемішування компонент, що важливо для осадження ВЕС покриттів.

2.4 Модель масоперенесення розпорозненої речовини для поздовжньо складеної багатокомпонентної мішені

В цьому розділі пропонується адаптування математичної моделі масоперенесення розпорознених атомів, розвинутої в розділі 3, для багатокомпонентної конфігурації мішені-стрижня у вигляді послідовного набору

шайб. Така структура складеної мішені представляє собою гнучкий спосіб регулювати склад ВЕС-покриттів за рахунок зміни товщини, кількості та послідовності складових. Результуюча математична модель дозволяє обчислювати розподіл молярних часток всіх компонентів мішені залежно від координати вздовж осі пристрою.

На рис. 2.5 в поздовжньому перерізі показана схематична будова шестикомпонентної мішені-стрижня та параметри математичної моделі.

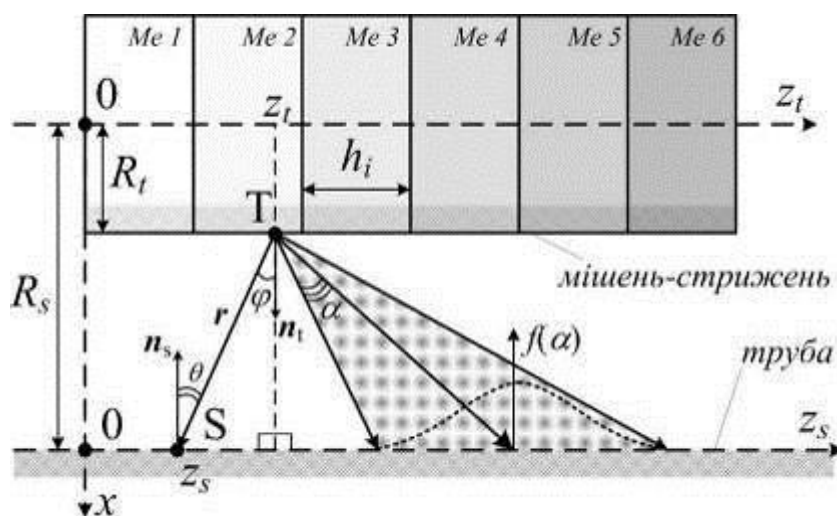


Рисунок 2.5 – Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної мішені-стрижня, що представляє собою послідовність декількох дисків різних металів, в осьовому перерізі розпорошувальної системи

Потоки розпорошеної речовини розглядаються в площині представленого перерізу з урахуванням незначного розсіяння на частинках робочого середовища. Так, вихідним співвідношенням для обчислення кількості атомів, осаджуваних на елементі поверхні труби за одиницю часу на одиницю довжини поперечної дуги є косинусоїдальний кутовий розподіл (1), в якому $d\omega = dS_s \cdot \cos\theta / r^2$, $dS_t = dz_t \cdot dl_t$, $dS_s = dz_s \cdot dl_s$, де dl_s та dl_t – дугові елементи поперечного перерізу поверхні труби та мішені відповідно. Тоді кількість атомів $dN(z_s)$, що розпорошені з довільної точки T координати z_t та надходять до довільної точки S координати z_s за одиницю часу, визначається виразом

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int \int_{z_t, \varphi} \frac{N_0}{\pi r^2} f(\alpha) \cos \varphi \cos \theta d\varphi dz_t. \quad (2.13)$$

З геометричних міркувань з рис. 2.5 отримуємо, що $\varphi = \theta$, $\cos \varphi = R_s(1 - \rho)/r$, $r^2 = R_s^2(1 - \rho)^2 + (z_s - z_t)^2$. Функція $f(\alpha)$, як і в розділі 3, описує долю атомів від розширених потоків, що потрапляють в точку S, і визначається виразами (2.7) – (2.9). Для обчислення інтегралу в (2.13) з рис. 2.5 можна виразити кут розсіяння α через координати z_s, z_t і кут φ :

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z_t}{R_s(1 - \rho)} \right] - \varphi. \quad (2.14)$$

Тоді вираз (2.13) набуває вигляду

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int \int_{z_t, \varphi} \frac{N_0}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi}{R_s^2(1 - \rho)^2 + (z_s - z_t)^2} \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R_s \frac{1 - \rho}{\lambda \cos \varphi} \right] d\varphi dz_t. \quad (2.15)$$

При інтегруванні (2.15) за координатою z_t необхідно брати до уваги послідовність та товщину наборних шайб. За кутом φ інтегрування (2.15) проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$.

Рисунок 2.6 ілюструє результати обчислень молярних часток n шести металевих компонент мішені з послідовністю шайб Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti однакової товщини h для різних геометричних розмірів мішені та труби. Така послідовність металів відповідає зміні коефіцієнтів розпорошення від максимального для міді до мінімального для титану [22]. Система графіків на рис. 2.6а–г показує перехід від нерівномірного до рівномірного розподілу молярних часток компонентів вздовж довжини труби. Це дає можливість оцінити геометричні параметри експерименту, які б відповідали рівномірному розподілу і одночасно технічному завданню експерименту.

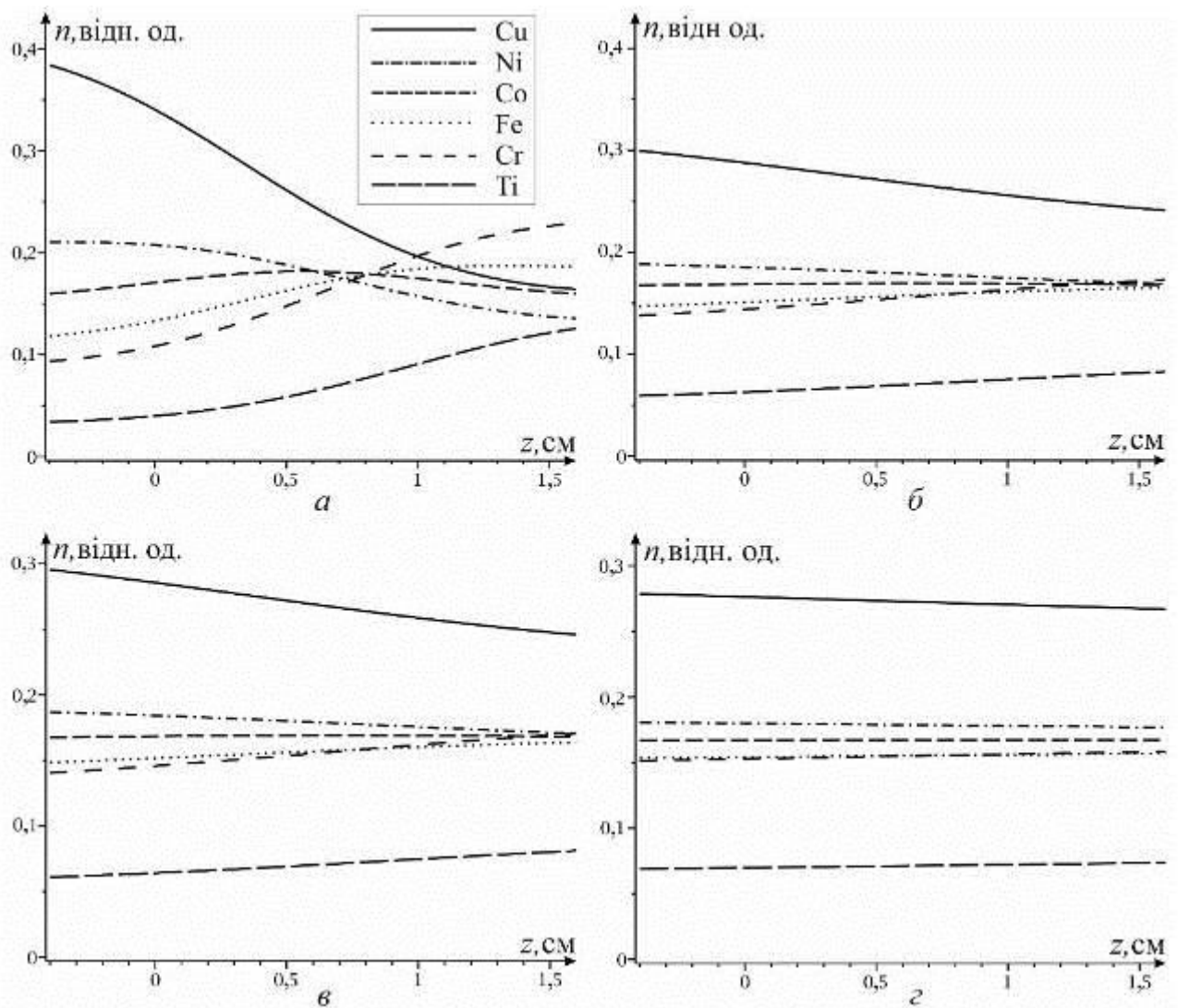


Рисунок 2.6 – Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осевого перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti (а – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; б – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см; в – $R_s = 8$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; г – $R_s = 8$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см)

Кінцевою метою є нанесення ВЕС-покриттів оптимального складу при мінімально можливому діаметрі труби. Випадок на рис. 2.6б є таким, що найбільш задовольняє цій вимозі. Тому для посилення рівномірності розподілу компонентів при $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$ можна запропонувати зміну послідовності металевих шайб на Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti та зменшення кількості найбільш та найменш інтенсивно розпорозуваних компонент (Cu та Ti відповідно) за рахунок зменшення товщини шайб. В результаті розподіл компонентів стає таким, як показано на рис. 2.7а з нерівномірністю $n \approx 2 - 15\%$. З метою максимально наблизити молярні частки всіх

компонент до еквімолярного складу можна також запропонувати зниження ρ від 0,25 до 0,125 при збереженні однакової товщини шайб (рис. 2.7б). В такому випадку діапазон молярних часток компонентів знаходиться в діапазоні 13 – 19%. Необхідно відзначити, що для більш детального визначення конфігурації розпорошувача для отримання ВЕС-покриттів можна попередньо залучати методи дизайну їх складу на основі статистичної термодинаміки [24, 25].

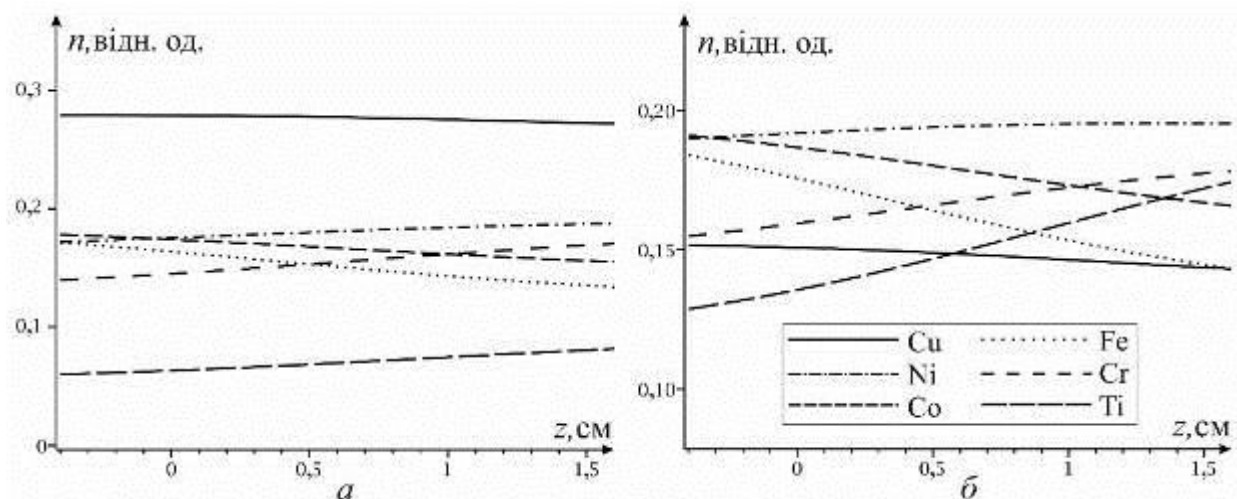


Рисунок 2.7 – Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осьового перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti (а – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, товщина Cu диску 0,1 см, товщина Ti диску 0,4 см, для інших металів $h = 0,2$ см; б – $R_s = 4$ см, $\rho = 0,125$, $h = 0,2$ см)

3 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМ Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr

3.1 Вакуумні умови формування покриттів

Схематичне зображення робочої камери з іонним розпорошувачем стрижня представлено на рис. 3.1. Попередньо в об'ємі вакуумної камери, де знаходиться розпорошувальний пристрій, створюються технологічний вакуум. Після відкачки вакууму відсікався клапаном 7 основний вакуумний насос і проводився безпроточний напуск робочого газу (Ar) до тиску $\sim 3 \div 8$ Па. При цьому маспектрометричні дослідження монопольним мас-аналізатором MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів $\sim 10^{-12}$ Па показали, що в аргоні знаходиться значна кількість залишкових хімічно активних газів. До останніх слід віднести O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , а також інші вуглеводні та продукти їхнього розкладу. Для отримання бездомішкових конденсатів проводилася подальша глибока очистка аргону, що знаходився в вакуумній камері. Для цього були використані два розпорошувачі Ti (3, 4). Так як швидкість поглинання хімічно активних газів плівкою Ti приблизно на два порядки вища швидкості поглинання Ar [26], парціальний тиск останнього знижується досить повільно, що в подальшому дозволило отримувати бездомішкові покриття без додаткового напуску Ar в камеру.

В результаті проведення експериментів по магнетронному осадженню плівки Ti на внутрішні стінки робочої камери побудований графік залежності парціального тиску усіх залишкових хімічно активних газів $P_{гн}$ від часу осадження титану t_p на внутрішні стінки вакуумної камери та заслінки 8 (рис. 3.2) [27].

З залежності $P_{гн}(t_p)$ можна зробити висновок про те, що в початковий період розпорошення Ti спостерігається досить різке зниження $P_{гн}$, а потім подальше асимптотичне наближення до значення 8×10^{-8} Па [27].

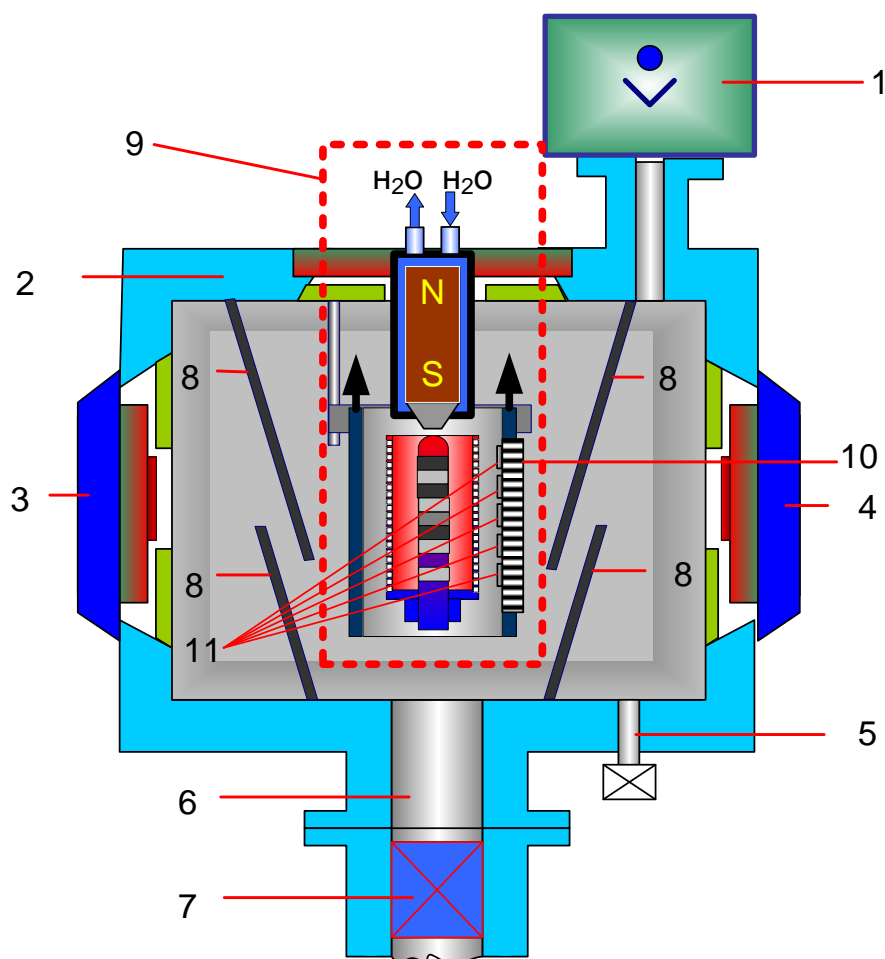


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення робочої камери з іонним розпорошувачем стрижня (1–масаналізатор залишкових газів; 2–корпус вакуумної камери; 3, 4–магнетронні розпорошувачі титану; 5–патрубок для напуску газу; 6–патрубок для відкачки атмосфери повітря; 7–клапан; 8–екрани, що не допускають пряме попадання парів титану; 9–іонний розпорошувач стрижнів (див. рис. 1.2); 10–нагрівач підкладок; 11–підкладки)

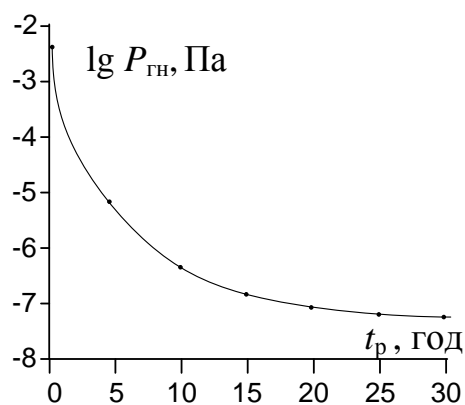


Рисунок 3.2 – Залежність $P_{гн}$ від часу розпорошення Ті

Основні закономірності змін спектра хімічно активних газів від t_p полягають у такому:

1. По закінченню сумарного часу відкачування магнетронами протягом 20–35 хвилин відбувається загальне зниження піків всіх присутніх в камері газів, що визначає зменшення $P_{гн}$ від 3×10^{-3} до 4×10^{-4} Па. Така зміна спектра пояснюється нанесенням на значну частину внутрішньої поверхні робочої камери плівки Ti , що перетворює поверхню з газовиділяючої в газопоглинаючу. Поряд з цим привертає увагу факт збільшення вмісту молекулярного водню у порівнянні з атомарним, а також зникнення піків вуглеводнів (при даній чутливості мас-аналізатора в експерименті), маси яких перевищують 50 а.о.м. Скоріше за все, це пов'язано з розпадом складних вуглеводнів у плазмі магнетронного розпорошувача, поява яких є неминучою при роботі дифузійного насосу в початковий період відкачування робочої камери. Поряд з цим, аналіз спектрів вказує на практично повне зникнення молекулярного кисню (32 а.о.м.). Необхідно також відзначити, що основу хімічно активних газів після 35 хвилин відкачування магнетронами, як і раніше, ставить H_2O .

2. Зниження $P_{гн}$ від $4 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-5}$ Па, що відповідає $t_p=4 \div 6$ годин, відбувається, в основному, за рахунок зменшення піків кисневмісних компонент (H_2O , CO і CO_2). Поряд з цим спостерігається істотне зростання (приблизно в 10 разів) вмісту H_2 . Така зміна інтенсивності піків підтверджує зроблені раніше висновки про те, що при розпаді вуглеводнів вуглець переважно конденсується на стінки камери, а надлишковий H_2 визначає підвищення відповідного піку. Відсутність в спектрі атомарного водню, можливо, пояснюється його інтенсивним поглинанням плівкою Ti [26];

3. Зниження $P_{гн}$ від $1,4 \times 10^{-5}$ до 8×10^{-8} Па в процесі роботи магнетронів протягом $24 \div 30$ годин відбувається за рахунок зниження вмісту H_2O , H_2 і вуглеводнів. Очевидно, на спектр хімічно активних газів при $P_{гн} \sim 8 \times 10^{-8}$ Па починає впливати натікання газів у вакуумну камеру через мокротечі, наявність яких є характерною практично для всіх вакуумних систем. Ймовірно через натікання N_2 спостерігається менш значне зменшення піку, якому відповідає 28

а.о.м. Отже, спектр залишкових газів при $P_{\text{пн}} = 8 \times 10^{-8}$ Па, в основному містить H_2 (масове число 2), CH_4 та його фрагменти (масові числа 12, 13, 14, 15 і 16), H_2O (масові числа 17 і 18), CO і N_2 (масові числа 28 і 29), Ar (масове число 40) і вуглеводні (масове число 43). Необхідно також відзначити, що при роботі мас-спектрометра з максимально можливою чутливістю при $P_{\text{пн}} \sim 8 \times 10^{-8}$ Па можна зареєструвати незначні кількості практично всіх газів і складних вуглеводнів. Однак сумарний тиск цих незареєстрованих газів складає дуже малу величину. Поряд з цим розкладання всіх вуглеводнів як і раніше є джерелом підвищеної концентрації H_2 .

З наведених результатів випливає висновок про те, що закономірність зміни спектра залишкових газів і $P_{\text{пн}}$ з часом осадження Ti значною мірою визначається присутністю вуглеводнів, які в основному потрапляють в камеру при роботі дифузійного насоса. В нашому випадку значний вклад в можливі зміни фізичних властивостей покриттів вносять такі хімічно активні гази, як кисень та азот. Тому очистка аргону проводилася протягом 6÷8 годин. При цьому процес очистки продовжувався і під час нанесення покриттів іонним розпорощувачем стрижнів.

3.2 Структурутворення та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu , Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu , $\text{Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C}$, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr сформованих на внутрішніх поверхнях труб

3.2.1 Методика формування покриттів

Для формування покриттів була використана вакуумна робоча камера, схематичне зображення якої представлено на рис. 3.1. Для підтримки необхідної підвищеної температури формування покриттів був виготовлений нагрівач 10, на якому розміщалися підкладки 11 (див. рис. 3.1). При цьому в якості нагрівальних елементів були використані галогенні лампи, що дозволило використовувати розігрів за умов присутності хімічно активних залишкових газів. В якості підкладок було використано лабораторне скло, нержавіючу сталь та свіжі відколки KCl .

Були проведені експерименти по отриманню покриттів з переміщенням і без переміщення труби з підкладкотримачем відносно розпорошувального елемента. В першому випадку формувалися покриття на різних підкладках з різним елементним складом. При такому варіанті проведення експерименту елементний склад покриттів визначався розподілом складових розпорошувального стрижня. Поряд з цим в разі переміщення труби з підкладкотримачем відносно розпорошувального стрижня на різних підкладках, що розташовані в різних частинах підкотримача, формувалися багатошарові композити.

Температура нарощування покриттів визначалася двома причинами: розігрівом підкладок 11 нагрівачем 10 (див. рис. 3.1) і розігрівом підкладок тепловим випромінюванням стрижня, який в свою чергу може розігріватися під дією бомбардування іонами до температури, що перевищує 1000 °С. В силу зазначених причин, важливу роль має підвищена температура підкладок на початковому етапі конденсації. Так початкова температура відповідає за адгезію покриття, а при довготривалому нанесенні покриттів необхідна підвищена температура ростової поверхні може підтримуватися виключно тепловим випромінюванням стрижня. При цьому потужність нагрівача 11 може бути поступово зменшена або повністю відключена.

3.2.2 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C

Покриття системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C були отримані за умови непереміщення підкладок відносно розпорошувального стрижня, що складений з шайб таких елементів, як Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zr та C. При цьому діаметр труби складає 39 мм. Оскільки весь розпорошувальний стрижень мав довжину близько 100 мм, на підкладках, що розташовані в різних частинах підкладкотримача, формувалися різні за елементним складом покриття. Таким чином запропонований авторами проекту метод отримання покриттів

дозволяв значно скоротити вивчення залежності фізичних властивостей покриттів від їх елементного складу.

Спочатку зазначимо, що формування покриттів на скло при відносно низьких початкових температурах ($\sim 110\div 160$ °C) призведе до їх відлущування, тобто не створює необхідну адгезію. При цьому слід зазначити, відлущування спостерігалось на окремим ділянках покриттів і при наявності в них вуглецю. Через це, в подальшому, для підвищення адгезії температура початкової та подальшої конденсації підтримувалася на рівні $280\div 350$ °C. Потужність розряду іонного розпорошувача стрижнів підтримувалася на рівні 0.8 кВт. Слід зазначити, що при потужності розряду близько 1 кВт складові розпорошувального стрижня починали плавитися.

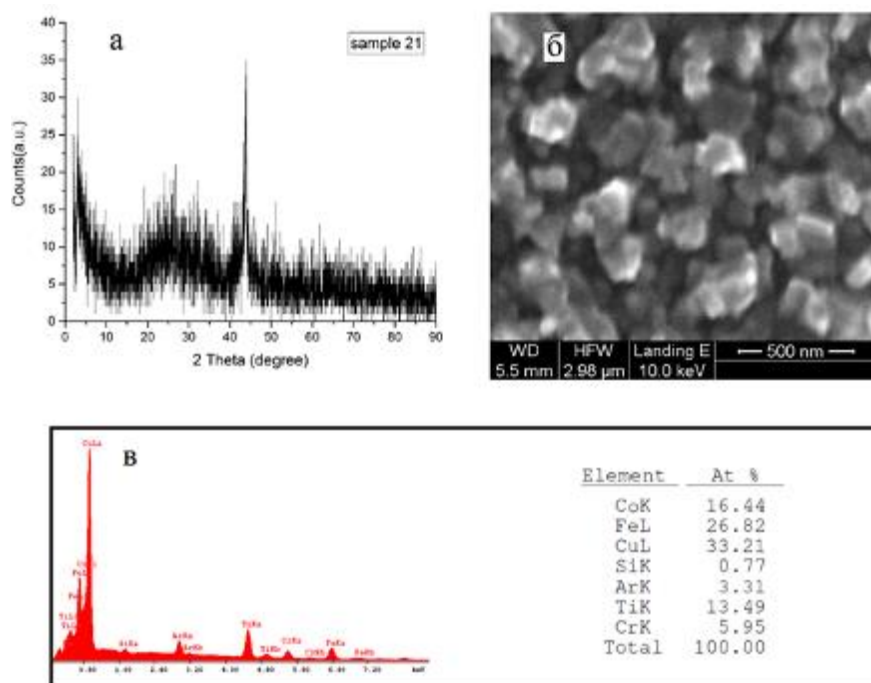


Рисунок 3.3 – Фазовий склад (а), морфологію поверхні (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu

Розглянемо морфологію поверхні, елементний склад, а також фазовий склад покриттів (рис. 3.3). Перш за все, як показав рентгнівський енергодисперсійний елементний аналіз, в склад покриттів, в основному, входять такі елементи, як Ti, Cr, Fe, Co і Cu (рис. 3.3 б). Оскільки покриття сконденсовані на скло, в спектрі виявлених елементів знаходиться невелика кількість Si. Також звертає на себе

увагу присутність в покриттях Ag в кількості ~ 3 ат. %. Можна припустити, що аргон адсорбувався на розвинені поверхні покриттів (рис. 3.3 б). Також не можна виключити сабімплантацію іонів аргону в покриття в процесі їх нарощування.

Звертає на себе увагу висока пористість покриттів (рис. 3.3 б). В багатьох попередніх роботах авторів проекту говорилося про те, що просторово розподілена селективність формування конденсатів можлива за умови наближення процесу формування покриттів до термодинамічної рівноваги [28–32]. В свою чергу таке наближення можливе при розігріві ростової поверхні до значних температур під дією теплового випромінювання розігрітого стрижня. Зазначений розігрів підсилюється близьким розташуванням підкладок до поверхні розігрітого стрижня. Так, в нашому випадку відстань від підкладки або від внутрішньої поверхні труби до поверхні стрижня становила приблизно 15 мм. Слід також зазначити, що висока пористість покриттів є небажаною, оскільки в цьому випадку властивості останніх суттєво знижуються. Зниження потужності розряду з метою відповідного зниження розігріву ростової поверхні може вирішити проблему просторово розподіленої селективності формування конденсатів. Разом з тим зниження потужності розряду буде визначати збільшення часу осадження покриттів, що є небажаним.

Рентгенофазовий аналіз покриттів показав, що покриття формуються в вигляді аморфної фази (рис. 3.3 а). Наявність слабковиражених дифракційних максимумів дозволила відповідні дві міжплощинні відстані ($d_1 = 0,355$ нм, $d_2 = 0,2055$ нм). Таке фазоутворення свідчить про перемішування компонентів покриття.

Вирішення проблеми формування пористої структури можна, створивши на ростовій поверхні неперервний спектр досить сильних можливих хімічних зв'язків. Це можливо за умови введення в склад покриттів вуглецю, який призведе до карбідоутворення на основі таких металів, як Ti, Cr, Fe, Co. Процес карбідизації і визначає формування покриттів на основі широкого спектру міцних хімічних зв'язків вуглецю з металами.

В силу зазначених причин в подальшому розглянемо закономірності зміни структурно–морфологічних характеристик конденсатів залежно від процентного вмісту в них вуглецю. При цьому до складу покриттів додатково був введений Zr, як карбідоутворюючий елемент. Також необхідно зауважити, що отриманні покриттів з підвищеною концентрацією вуглецю відбувалося завдяки доданку до складу розпорошувального стрижня графітової складової, а нагрівач підкладок працював тільки до моменту підведення до розпорошувача потужності 0,8 кВт.

На рис. 3.4 представлено морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Zr-C при концентрації вуглецю ~6 ат. %.

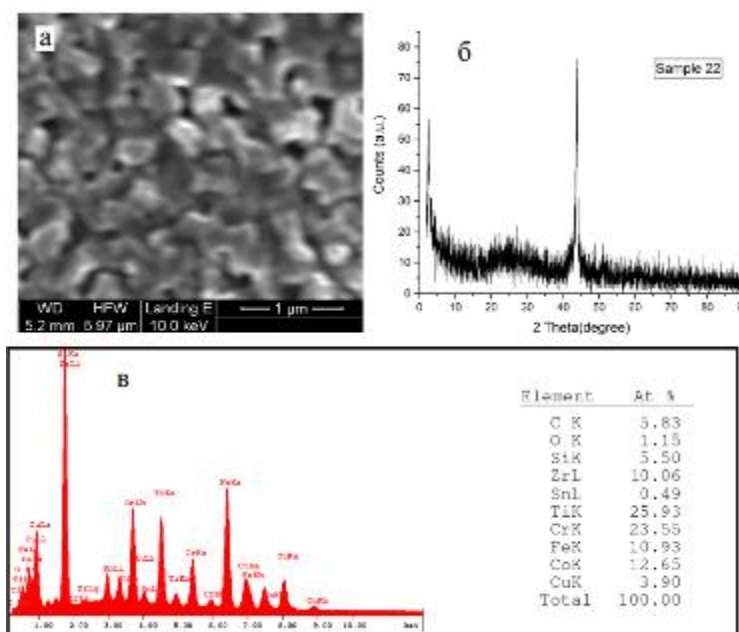


Рисунок 3.4 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Zr-C

При цьому слід відзначити, наявність в спектрі елементів кисню, кремнію і олова (рис. 3.4 в) обумовлено присутністю цих елементів в підкладці із скла. На основі представлених результатів дослідження можна зробити висновок про незмінність морфологічних характеристик конденсатів. Як і в попередньому випадку, відбувалося формування пористих систем переважно у вигляді аморфної фази (рис. 3.4 а, б), а наявність двох слабковиражених дифракційних

максимумів дозволила встановити такі міжплощинні відстані: $d_1 = 0,355$ нм, $d_2 = 0,2055$ нм.

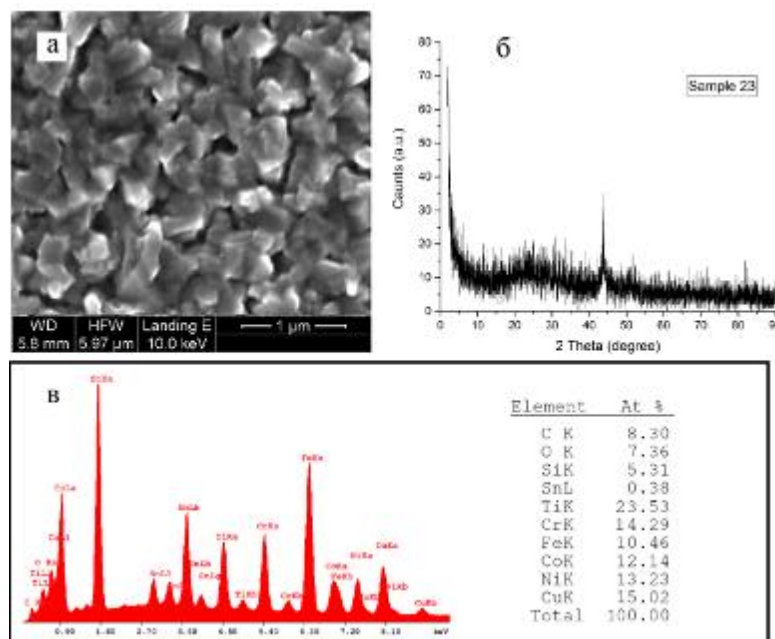


Рисунок 3.5 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C

Також не відбулися зміни в морфології та в фазовому стані покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C при вмісті вуглецю до 8,3 ат. % (рис. 3.5).

Суттєве зниження пористості було виявлене лише при збільшенні вмісту вуглецю до 17 ат. % (рис. 3.6). При цьому на рентгенограмах появився слабкий додатковий дифракційний максимум, що, найбільш ймовірно свідчить про початок карбідоутворення. При цьому міжплощинні відстані до відповідних дофракційних максимумів мають наступні значення: $d_1 = 0,385$ нм, $d_2 = 0,318$ нм, $d_3 = 0,203$ нм, $d_4 = 0,156$ нм, $d_5 = 0,127$ нм.

Розглянемо зміну морфології і фазового стану конденсатів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni при зміні елементного складу в межах цієї системи. При цьому, як і в попередньому експерименті, нагрівач підкладок працював тільки до моменту підведення до розпорошувача потужності 0,8 кВт. На рис 3.7 і 3.8 представлені експериментальні результати досліджень покриттів з різними концентраціями складових елементів в межах системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni. Так у першому випадку

(рис. 3.7) основу покриттів складала Cr, Fe і Co, а в другому випадку (рис. 3.8) – Ti, Cr, Co і Ni.

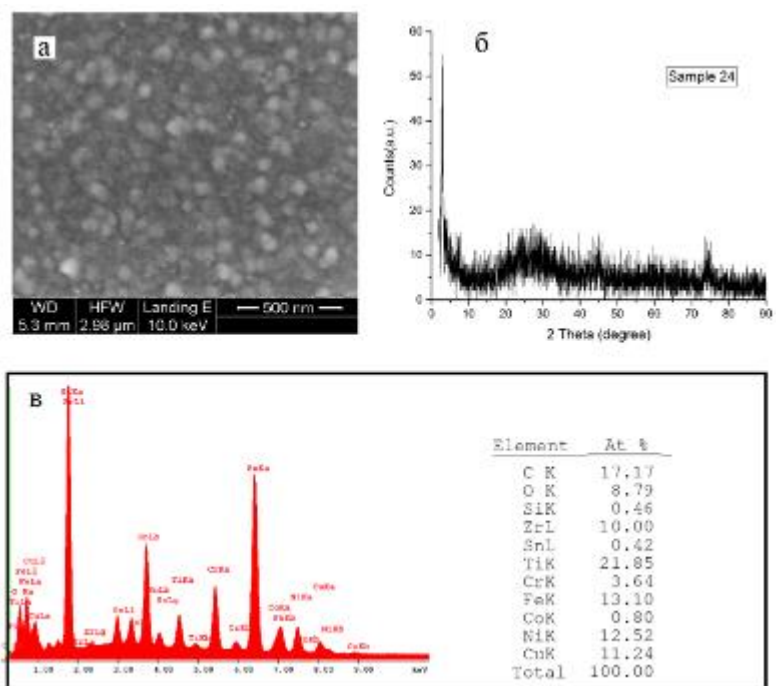


Рисунок 3.6 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Cu-Ni-C

Аналіз морфології, представленої на рис. 3.7 і 3.8 свідчить про суттєве збільшення зерен при переході від покриттів на основі Cr, Fe і Co до покриттів основою яких є Ti, Cr, Co і Ni.

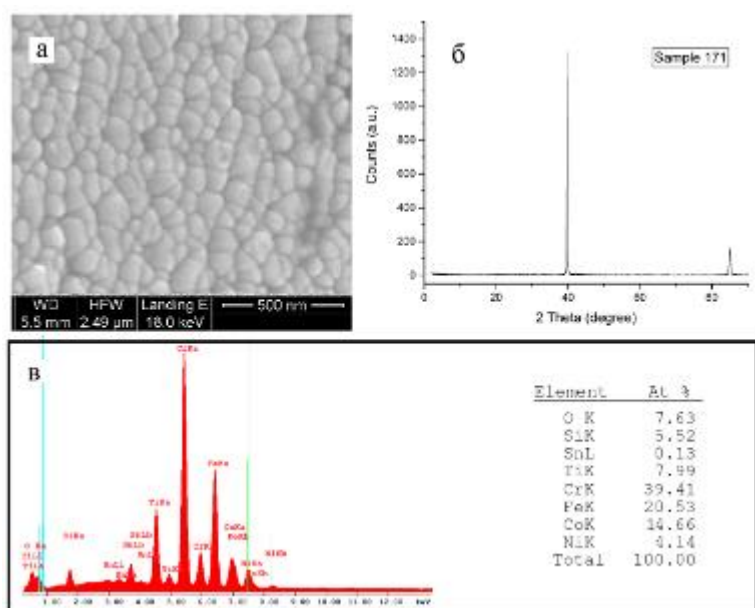


Рисунок 3.7 – Морфологію поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni

Разом з тим присутність незначної кількості пор зберігається (рис. 3.8). Слід також зауважити, що в обох випадках на рентгенограмах присутні добре виражені дифракційні максимуми. Розрахунок міжплощинних відстаней на основі зазначених дифракційних максимумів дали наступні результати: $d_1 = 0,2261$ нм і $d_2 = 0,2040$ нм для 171 зразка (див. рис 27); $d_1 = 0,2262$ нм, $d_2 = 0,2020$ нм і $d_3 = 0,1174$ нм для 172 зразка (див. рис 28).

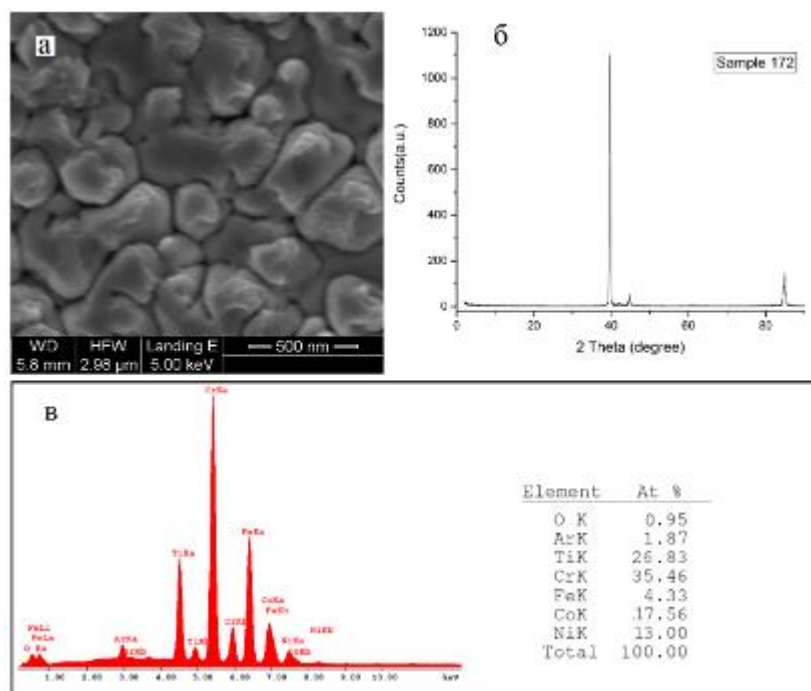


Рисунок 3.8 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni

3.2.3 Отримання та властивості високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C, Ti-Cr-Fe-Co-C та Ti-Cr-Fe-Ni-C з підвищеним вмістом вуглецю

З попереднього розділу досліджень можна зробити висновок про зменшення небажаної пористості покриттів при збільшенні вмісту в покриттях вуглецю. Маючи це на увазі подальші експерименти по отриманню покриттів були проведені шляхом розпорошення стрижня, що має в своєму складі підвищену кількість графіту. При цьому були проведені дві серії експериментів. В першій серії початкова температура складала величину $280 \div 350$ °C і в процесі

формування покриттів нагрівач відключався. При цьому в першій серії експериментів вміст вуглецю збільшувався приблизно від 21,4 до 30 ат. %, а також конденсація проводилася за присутністю малої концентрації Ni або його відсутності. В другій серії експериментів початкова температура підкладок складала ~ 280 °C і в процесі отримання конденсатів нагрівач не відключався. При цьому конденсати мали підвищену концентрацію вуглецю ($\sim 37\div 40$ ат. %), а основу металевих складових визначав Ti. Поряд з цим конденсати також мали в своєму складі незначну кількість таких металів, як Co і Ni. В обох серіях експериментів використана потужність розпорошувача стрижнів $\sim 0,8$ кВт.

Розглянемо результати досліджень структури фазового та елементного складів покриттів, що отримані в першій серії експериментів. На рис. 3.9 предсталені конденсати, які мають в своєму складі ~ 21 ат. % вуглецю.

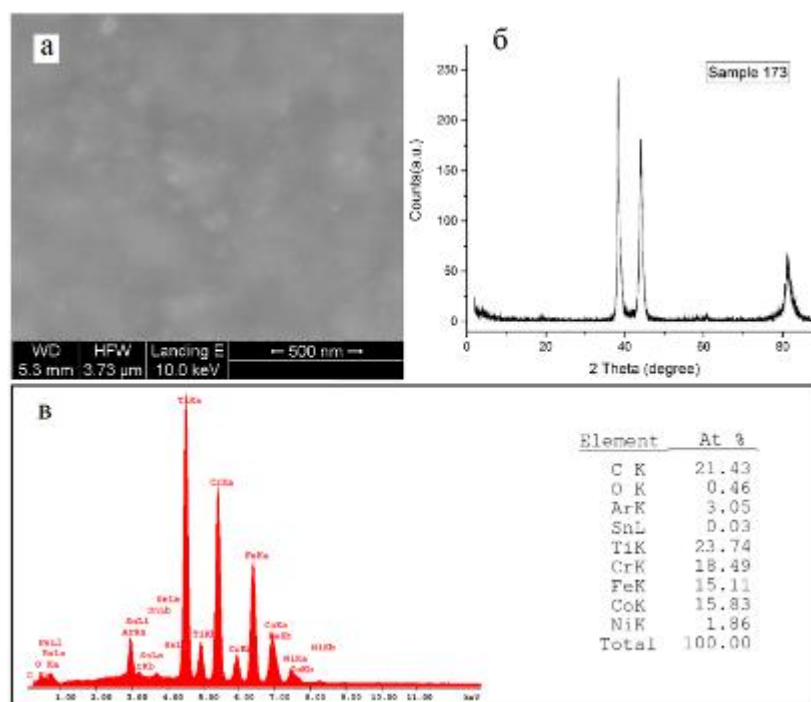


Рисунок 3.9 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

Також покриття мають в своєму складі Ti, Cr, Fe, Co і незначну кількість Ni. Як показали РЕМ-дослідження, зазначений елементний склад конденсатів визначав формування покриттів за відсутністю пор (рис. 3.9 а). Також звертає на

себе увагу добре виражена кристалічна структура покриттів, що має своє підтвердження на основі рентгенофазових досліджень. Так на відповідних рентгенограмах присутні досить інтенсивні дифракційні максимуми (рис. 3.9 б), що дозволяє говорити про наступні міжплощинні відстані: $d_1 = 0,2426$ нм, $d_2 = 0,2020$ нм, $d_3 = 0,1517$ нм, $d_4 = 0,1174$ нм.

При збільшенні концентрації вуглецю до 30 ат.% і за відсутністю Ni структурна упорядкованість покриттів суттєво знижується (рис. 3.10 б). Присутні на рентгенограмах два дифракційні максимуми дозволили встановити наступні міжплощинні відстані: $d_1 = 0,2148$ нм, $d_2 = 0,1419$ нм. При цьому за відсутності пористості на поверхні покриттів формуються окремі структурні фрагменти (рис. 3.10 а).

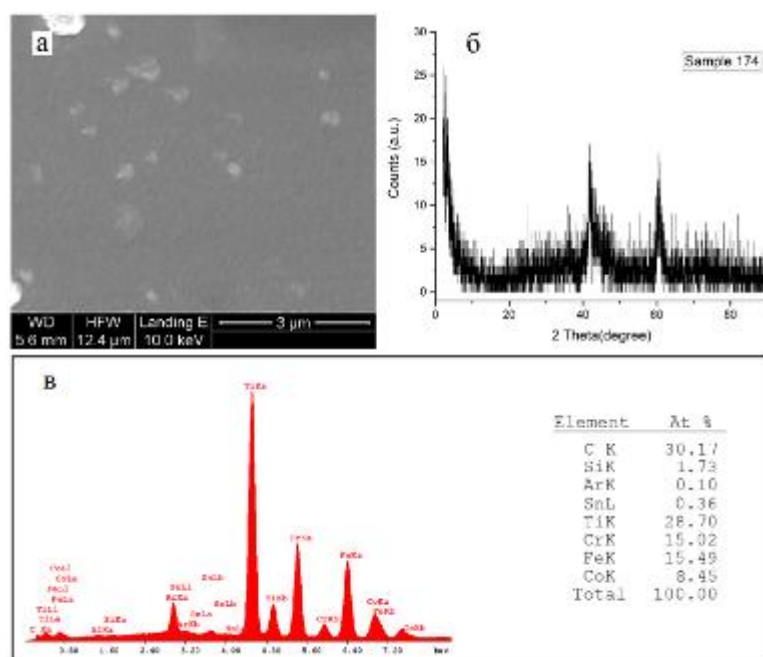


Рисунок 3.10 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-C

Розглянемо структурно-морфологічні характеристики покриттів, отриманих в другій серії експериментів. Незважаючи на значну концентрацію вуглецю (~40 ат. %) на поверхні покриттів присутні випуклості (рис. 3.11 а), які створюють передумови для виникнення пор. При цьому елементний склад, що приблизно

відповідає області гомогенності сполуки TiC не став основою для формування відповідної кристалічної структури. Так конденсати складаються з аморфної фази (рис. 3.11 б). При цьому введення до конденсатів підвищеної концентрації Cr, Co і Ni не привів до помітних змін їх структурно-морфологічних характеристик (рис. 3.12).

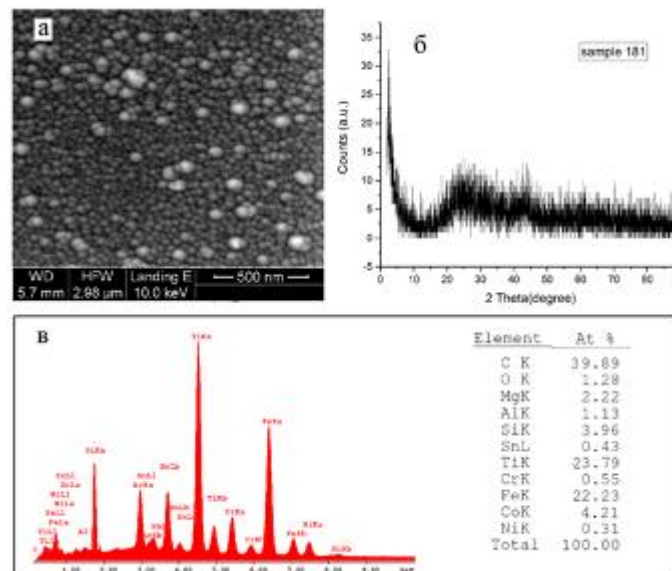


Рисунок 3.11 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

На заключному етапі проведення експериментів по отриманні багатокомпонентних покриттів була максимально збільшена вуглецева складова розпорошувального стрижня. Відповідно до цього збільшення були отримані покриття, що в своєму складі мали ~43 ат. % вуглецю і приблизно 45÷43 ат. % Ti і Fe. В якості неznаної кількості інших металів, що присутні в покриттях, виступали Cr, Ni. Метою цієї серії експериментів є перевірка можливості зменшення пористості покриттів за умови збільшення вмісту вуглецю, а також отримання відповідних карбідів з високими механічними властивостями.

Важливо зазначити, що конденсація покриттів з відносно високим вмістом вуглецю відбувалася при початковій температурі ~280 °C і в процесі формування конденсатів нагрівач не виключався.

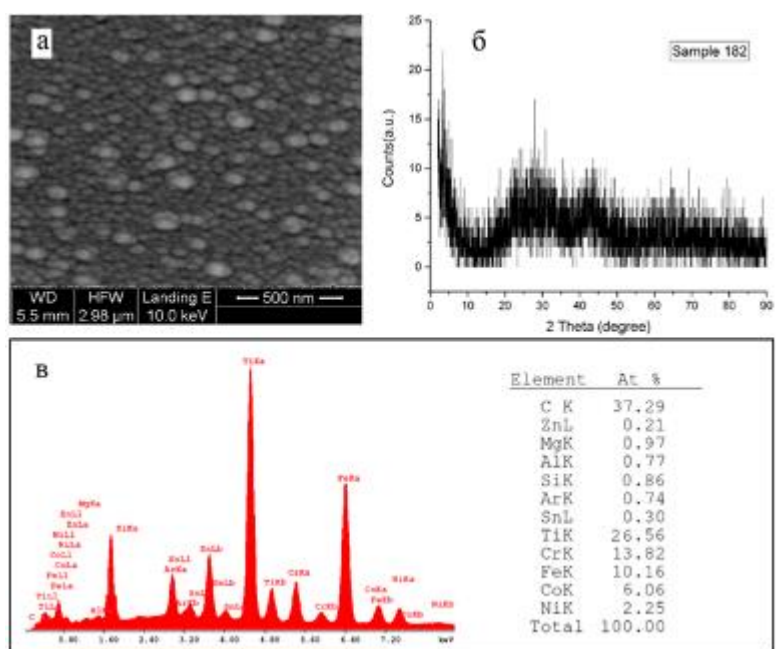


Рисунок 3.12 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

На рис. 3.13 і 3.14 представлені результати дослідження структурно-морфологічних характеристик покриттів з різними елементними складами.

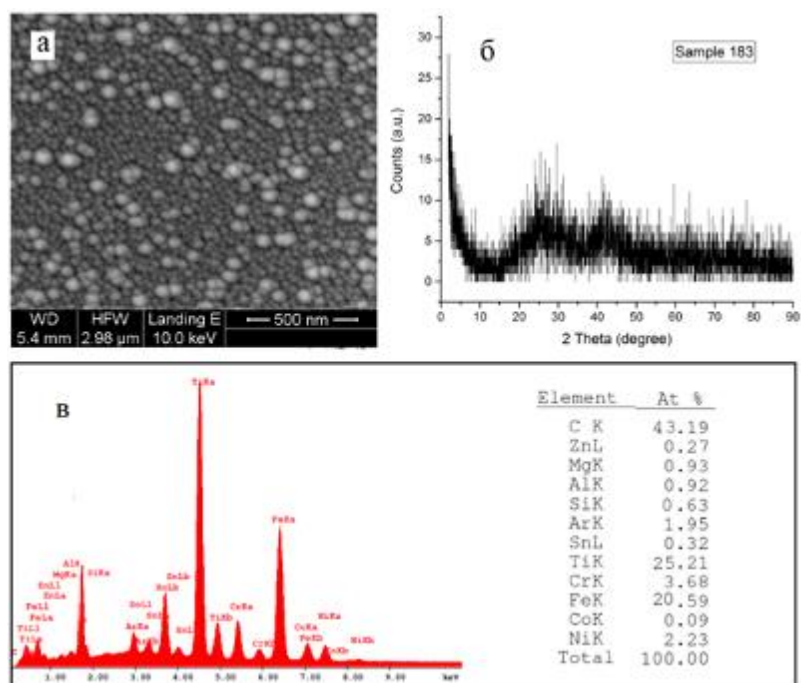


Рисунок 3.13 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

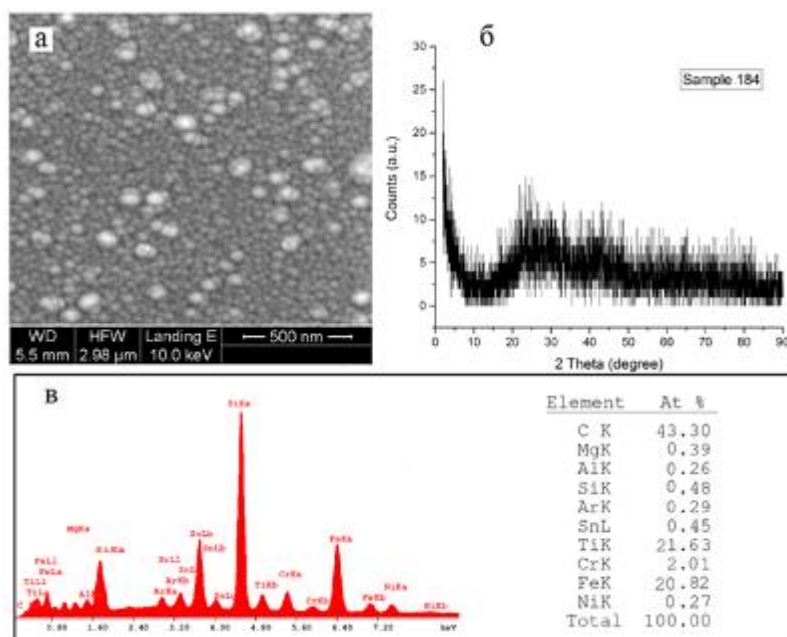


Рисунок 3.14 – Морфологія поверхні (а), фазовий склад (б), а також елементний склад (в) покриттів системи Ti-Cr-Fe-Ni-C

Аналіз результатів РЕМ-досліджень покриттів показав, що в обох випадках підвищення концентрації вуглецю не привело до суттєвих змін структурно-морфологічних характеристик (див. рис. 3.12 а, 3.13а і 3.14а). При цьому збільшення концентрації вуглецю та температури осадження не змінило фазовий склад покриттів, тобто аморфний стан конденсатів зберігся (див. рис. 3.12 б, 3.13 б і 3.14 б).

На завершення цього розділу зазначимо, що розрахунки міжплощинних відстаней на основі рентгенограм, а також співставлення отриманих при цьому результатів з табличними даними карбідів Ti, Cr та Fe не дозволило встановити елементний склад кристалічних фаз.

3.2.4 ПЕМ-дослідження високоентропійних покриттів систем Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C

Для дослідження структури покриттів проводилася їх конденсація на відколки KCl. Оскільки відколки KCl не витримують високу температуру конденсація проводилася при потужності розпорощувача стрижнів $\sim 350\div 420$ Вт.

При цьому на початковому етапі технологічного процесу розігрів підкладок нагрівачем дозволяв конденсувати речовину при температурі $250\div 280$ °С. Взаємне розміщення хімічних елементів складеного розпорошувального стрижня та позиції розташування підкладок наведені на рис. 3.15. Для розрахунку електронограм була використана еталонна електронограма алюмінія.

Були виконані дві серії експериментів. На першій із них конденсація проводилася без переміщення підкладок, розташованих в позиціях 1, 2, 3, і 4, відносно розпорошувального стрижня.

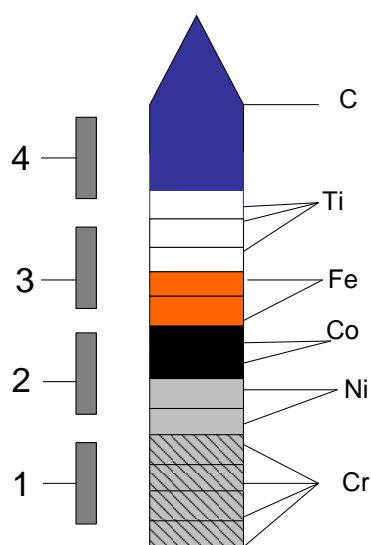


Рисунок 3.15 – Складений з різних хімічних елементів розпорошувальний стрижень (1, 2, 3 і 4 – місця розташування підкладок із відколків KCl)

Для цієї серії експериментів на рис. 3.16 представлені структура та відповідні електронограми. На основі аналізу представлених результатів ПЕМ-досліджень можна зробити висновок про поступове зменшення структурних фрагментів при збільшенні в конденсатах концентрації вуглецю, тобто при переході від конденсації на підкладки в позиції 1 до позиції 4 (див. рис. 3.15 і рис. 3.16 а, б, в, і г).

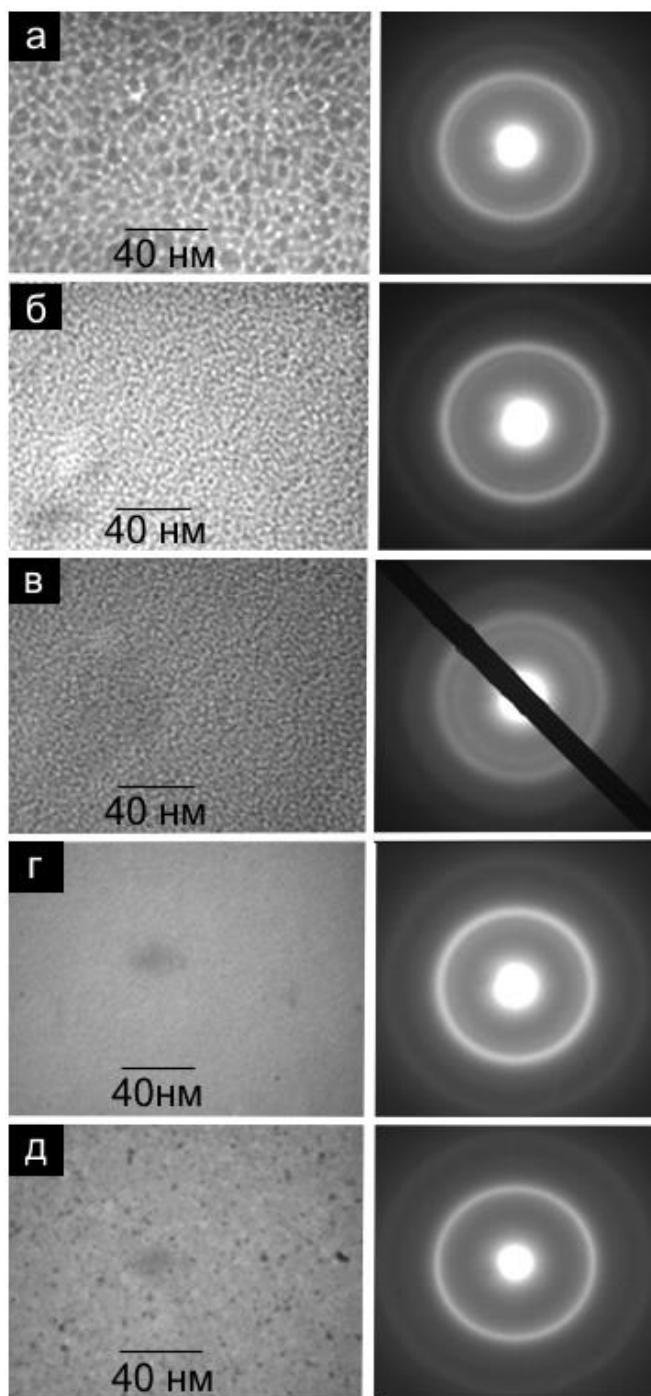


Рисунок 3.16 – Структура та відповідні електронограми плівок, що отримані при конденсації речовини на підкладки, розміщених в різних позиціях (див рис. 3.15) відносно розпоршувального стрижня (а – позиція 1; б – позиція 2; в – позиція 3; г – позиція 4), а також структура і відповідна електронограма (д) конденсатів, що отримані при переміщенні підкладки з позиції 1 в кінцеву позицію 4

Поряд з цим, як показали електроннографічні дослідження, при конденсації речовини на підкладки в позиції 1 формується ОЦК фаза з наближеними до хрому параметрами решітки. Так в цьому випадку, згідно до розрахунку міжплощинних відстаней на основі перших трьох дифракційних максимумів (рис. 3.16 а) $d_{110} = 0,206$ нм, $d_{200} = 0,146$ і $d_{211} = 0,119$ нм. Зазначимо, для хрому ці табличні значення міжплощинних відстаней становлять величини $d_{110} = 0,2039$ нм, $d_{200} = 0,14419$ нм і $d_{211} = 0,11774$ нм. Очевидно, що певна невідповідність розрахункових і табличних даних пов'язана з присутністю в конденсатах окрім хрому інших хімічних елементів. Слід зазначити, що розміщення хрому в нижній частині стрижня цілком доцільно, оскільки при переміщенні труби знизу вверх спочатку конденсується хром, який відповідає за адгезію, а при подальшому переміщенні концентрація вуглецю поступово збільшується, що, як буде показано нижче, призведе до формування покриттів з високою мікротвердістю. Таким чином, така структура розпорошувального стрижня дозволяє формувати покриття у вигляді композитів з поступовим переходом від шару, що відповідає за адгезію до карбідного надтвердого шару.

Аналіз інших електроннограм цієї серії експериментів показав, що при наближенні підкладок до вуглецевої складової спостерігаються на електроннограмі розмиті слабкі лінії ГЦК фази, які можна віднести до карбіду титану (рис. 3.16 в). На інших електроннограмах цієї серії експериментів (див. рис. 3.16 спостерігається досить інтенсивна перша лінія, яка відповідає міжплощинні відстані $d = 0,201$ нм, що деякою мірою корелює з рентгенівськими дослідженнями.

На рис. 3.16 д представлена електнограма та зображення мікроструктури плівки, що отримана на підкладці, яка поступово мереміщалася із позиції 1 в позицію 4 (див. рис. 3.15). Отримана при цьому мікроструктура мало чим відрізняється від структури, що отримана в позиції 4 за умови непереміщення підкладок (див. рис. 3.16 г, д). Найбільш ймовірно це пов'язано з тим, що для дослідження в ПЕМ необхідно використовувати досить тонкі плівки і, відповідно, час переміщення підкладки був досить обмежений (~180 с). За цих умов був сформований багатоконпонентний конденсат з перемішаними компонентами.

3.2.5 Мікротвердість покриттів та адгезія залежно від таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу, температура ростової поверхні та потужність, що підведена до розпорошувача

Для вимірювання мікротвердості покриттів був використаний У нашій метод Віккерса з використанням приладу МПТ-3. Методика вимірювання визначалася вдавленням індентера у вигляді чотиригранної алмазної піраміди з кутом 136° між протилежними гранями в покриття, що отримані на склі. Товщина покриттів складала величину $6\div 8$ мкм. Навантаження на індентор витримувалося на протязі $10\div 15$ секунд. Після зняття навантаження на зразку залишається відбиток, який має форму квадрата. Довжина діагоналей відбитку діагоналей дозволяла провести розрахунок твердості зразка за формулою

$$H = \frac{0,189P}{d^2}, \quad (3.1)$$

де P – нормальна навантаження, прикладена до алмазного накінецьника;

d – середнє арифметичне значення довжин обох діагоналей відбитка.

Паралельно вимірюванню по Віккерсу проводилася оцінки мікротвердості методом нанесення подряпин алмазним індентором. В цьому випадку, знаючи кореляцію між відбитками індентера при вимірюванні по Віккерсу та шириною подряпин, можна проводити оцінку розподілу мікротвердості вивчаючи відповідний розподіл ширини подряпини. Крім того при значному навантаженні індентера можна оцінити адгезію покриттів по відсутності або наявності їх відлущування. На рис. 3.17 наведені зображення подряпин зразків, структурно-морфологічні характеристики яких представлені відповідно на рис. 3.3–3.14.

Вимірювання мікротвердості показали її незначну для покриттів, що мали розвинену порувату структуру. Так в цьому випадку, для зразків, які представлені на рис. 3.3–3.5 мікротвердість не перевищувала величину $320\div 410$ кГ/мм². Це підтверджується значною шириною подряпин на цих зразках, що представлені на рис. 3.17 a1, a2 і a3.

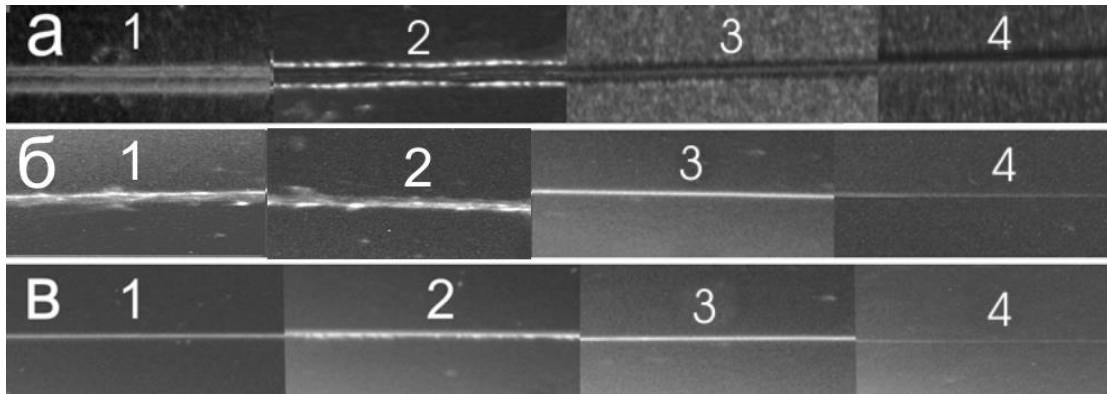


Рисунок 3.17 – Результати вимірювання мікротвердості методом нанесення подряпин алмазним індентером (а1 – мікротвердість покриттів, структурно-морфологічні властивості яких представлені на рис. 3.3; а2→рис. 3.4; а3→рис. 3.5; а4→рис. 3.6; б1→рис. 3.7; б2→рис. 3.8; б3→рис. 3.9; б4→рис. 3.10; в1→рис. 3.11; в2→рис. 3.12; в3→рис. 3.13; в4→рис. 3.14)

При наявності в покриттях концентрації вуглецю ~ 17 ат. % відбувається незначне підвищення мікротвердості приблизно до 520 кГ/мм^2 . В безвулецевих покриттях системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni, тобто в зразках, що представлені на рис. 3.7 і 3.8, також не спостерігається суттєве підвищення мікротвердості. Згідно ширини подряпин, що представлені на рис. 3.15 б1 і б2, мікротвердість не перевищує $550\text{--}600 \text{ кГ/мм}^2$. Поряд з цим, мікротвердість покриттів системи Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C або Ti-Cr-Fe-Co-C (див. рис. 3.9 і 3.10 і рис. 3.15 б3 і б4) при збільшенні вмісту вуглецю до $21\div 30$ ат. % підвищується до $1800\div 2100 \text{ кГ/мм}^2$. При подальшому підвищенні концентрації вуглецю приблизно до $37\div 43$ ат. % мікротвердість покриттів знаходиться в межах $1800\div 2700 \text{ кГ/мм}^2$ (див. рис. 3.11 і 3.14 і рис. 3.15 в1÷ в4).

4 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ (CrCoNiFeTi)C

4.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (CrCoNiFeTi)C

Останнім часом спостерігається зростаючий інтерес до отримання та вивчення функціональних покриттів, що мають в своєму складі 5 і більше хімічних елементів. Такі покриття перспективні з огляду на можливість реалізації унікальної комбінації їх захисних властивостей – стійкості до зношування, корозії, дії високих температур і т.ін. Кількісні варіації різних елементів, що входять до складу багатокомпонентних покриттів, дають змогу «проекувати» їх оптимальні характеристики для конкретних застосувань. В покриттях з різними елементними складами, завдяки високій конфігураційній ентропії, найбільш часто, формуються прості тверді розчини в кристалічному або аморфному стані. Поряд з цим в окремих випадках може спостерігатися утворення інтерметалічних фаз та сегрегація елементів [60]. Для багатокомпонентних високоентропійних покриттів здебільшого використовують еквіатомний елементний склад [53]. При цьому використання нееквіатомного складу, додавання до складу покриттів інших сполук або елементів у невеликій кількості може сприяти покращенню експлуатаційних характеристик [60].

Багатокомпонентні високоентропійні покриття отримують в основному такими методами, як плазмово-дугове нанесення [61], лазерне або плазмове плакування [62], плазмотронне нанесення [63] та магнетронного розпилення [64, 65]. Серед зазначених технологій магнетронне розпилення займає важливе місце. Так в інших технологічних підходах процеси плавлення, а також існування крапельної фракції порушують високоентропійність і, відповідно до цього, знижують експлуатаційні можливості покриттів [60, 66]. Поряд з цим функціональні можливості магнетронного розпилення досить широкі. Так за допомогою одночасного розпилення різними магнетронами різних металів можна

контролювати необхідні співвідношення елементів [40]. Також можна отримати покриття з необхідним співвідношенням компонентів при магнетронному розпиленні сплавних мішеней, або мішеней, що складаються з сегментів різних хімічних елементів [33].

На сьогодні набувають розвитку напрямки, що пов'язані з отриманням нітридних, карбідних, оксидних, боридних та силіцидних покриттів на основі багатокомпонентних систем [17, 41]. Слід зазначити, що кількість публікацій щодо отримання нітридних покриттів суттєво переважає кількість публікацій, які мають відношення до карбідних покриттів [33, 41], що, скоріш за все, пов'язано з різними технологічними можливостями. Поряд з цим карбідні багатокомпонентні покриття характеризуються високими експлуатаційними характеристиками і, відповідно, можуть бути використані в різних галузях науки і техніки [42, 43].

Для одержання багатокомпонентних карбідних покриттів широко використовується метод магнетронного розпилення в хімічно активному або інертному середовищах. Так, у роботі [44] отримували покриття системи $(AlCrTiNbY)C$ магнетронним розпиленням одноелементних мішеней в атмосфері CH_4+Ar . Отримані при цьому покриття склалися з інтерметалідної, карбідної та вуглецевої фаз та мали максимальну твердість 23 ГПа. У роботі [38] отримали покриття $(CrNbSiTiZr)C_x$ з мікротвердістю 32 ГПа для 36,7 ат.% вуглецю. Також карбідні покриття з мікротвердістю 36 ГПа системи $(CrNbTaTiW)C$ були отримані магнетронним розпиленням мішеней з $C, Nb, Ti/Cr (1:1)$ та складеної мішені $Ta/W (1:1)$ [37].

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

4.2 Методика проведення експерименту

Для отримання покриттів системи $(CrCoNiFeTi)C$ був використаний розроблений авторами новий технологічний підхід, що базується на іонному розпиленні стрижня, складеного із шайб зазначених вище металів та графіту. Зовнішній вигляд складеного із різних хімічних елементів стрижня і відповідно до нього розміщених підкладок схематично представлено на рис. 4.1. Відстань між центрами підкладок 1 і 4 становила 85 мм.

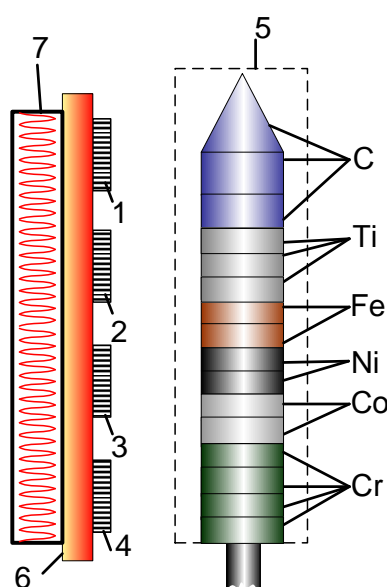


Рисунок 4.1– Схематичне зображення елементів пристрою для нанесення покриттів (1, 2, 3, 4–підкладки; 5–складений з різних металів та вуглецю розпилювальний стрижень; 6–підкладкотримач; 7–нагрівач)

Фізичні основи роботи розпилювального пристрою базуються на використанні розряду в атмосфері аргону, стабільність і підвищені струми якого визначаються магнетронним ефектом та ефектом пустотілого катоду. Будова і особливості роботи пристрою для розпилення стрижнів нами викладені в [15, 45]. Слід зазначити, що процес розпилення може відбуватися в металевій трубі, що співвісно розташована відносно стрижня. В разі переміщення труби відносно осі стрижня можна отримати покриття у вигляді композитів на внутрішній поверхні

труби, що на сьогодні є актуальним для вирішення широкого спектру прикладних задач. Із схематичного зображення елементів розпилювальної системи зрозуміло, що при переміщенні труби знизу вгору спочатку буде осаджуватися хром, що відповідає за адгезію покриттів, а в подальшому в послідовному порядку Co, Ni, Fe, Ti і C. Оскільки при іонному розпиленні розподіл по напрямкам розпиленних атомів, як правило, відповідає косинусоїдальному характеру [45], межа переходу в покриттях від одного хімічного елементу до іншого буде розмита, що є необхідною передумовою для делокалізації внутрішніх механічних напружень в покриттях. Основна мета роботи полягає в вивченні фізичних властивостей покриттів, що отримані без переміщення підкладок відносно стрижня. В цьому випадку викладені в роботі дослідження покриттів, що є складовими покриття, отриманого на підкладці 4 при її поступовому переміщенні відносно стрижня в положення підкладки 1 (див. рис. 4.1).

Важливою особливістю роботи розпилювального пристрою є відсутність охолодження складеного стрижня [15, 45]. З цих причин, як показали експерименти, під дією бомбардування іонами Ar^+ стрижень досить швидко розігрівається до високих температур. Так пірометричні дослідження показали, що при потужності розряду розпилювача 560 Вт температура стрижня складала приблизно 860 °C. Оскільки підкладки знаходяться на відстані ~15 мм від поверхні стрижня, теплове випромінювання останнього призведе до значного розігріву поверхні нарощування покриттів. Так дослідження температури в області підкладок за допомогою термопар при потужності розряду розпилювача 560 Вт показали, що температура ростової поверхні тільки за рахунок теплового випромінювання стрижня знаходиться в межах від 320 до 400 °C. Зрозуміло, що зазначений температурний інтервал може зміщуватися в той чи інший бік залежно від теплопровідності підкладки. Маючи на увазі зазначене вище, температура нарощування конденсатів встановлювалася наступним чином. Спочатку за допомогою нагрівача 7 (див. рис. 4.1) проводився розігрів підкладок до температури 350 °C. В подальшому включався розпилювач стрижнів і відбувався його розігрів відповідно до підведеної потужності розряду. Одночасно з

підключенням розпилювача стрижнів проводилося поступове відключення нагрівача підкладок 7.

Мас-спектрометричні дослідження монопольним мас-аналізатором MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів $\sim 10^{-12}$ Па показали, що в аргоні, який був використаний в якості робочого газу, знаходиться значна кількість залишкових хімічно активних газових компонентів. До останніх слід віднести O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , а також інші вуглеводні та продукти їхнього розкладу. Для отримання бездомішкових конденсатів та підвищення стабільності розряду розпилювача стрижнів безпосередньо в вакуумній робочій камері проводилася глибока очистка аргону за методикою [27]. Для цього двома додатковими магнетронами проводилося розпилення титану, що призводило до утворення плівки на внутрішній поверхні вакуумної камери. При цьому область розпилювача стрижня була захищена від попадання парів титану спеціальними екранами. Так як швидкість поглинання хімічно активних газів плівкою Ti приблизно на два порядки вища швидкості поглинання Ar [46], тиск останнього знижувався досить повільно, що в подальшому дозволяло мінімізувати парціальний тиск усіх хімічно активних газів до величини $\sim 10^{-7}$ Па при збереженні тиску аргону. Слід також зауважити, що розпилення титану відбувалося за умови повного відключення від робочої камери системи відкачки і одноразового напуску аргону, а процес очистки аргону продовжувався на протязі усього технологічного процесу розпилення стрижня без додаткового напуску Ar в робочу камеру. Виходячи з умов найбільш стабільної роботи розпилювача стрижнів і підвищення швидкості конденсації, процес нанесення покриття відбувався при тиску робочого газу (Ar) $5 \div 7$ Па.

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

складала 350 °С, а при конденсації на відколки КСІ –280 °С. Дослідження структури і елементного складу проводилося за допомогою растрового електронного мікроскопу FEI NanoSEM 230 з використанням спектру характеристичного рентгенівського випромінювання. Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі SIEMENS (2x) D5000. Електронографічні і структурні дослідження проводилися з використанням просвітлювального електронного мікроскопу ПЕМ–125.

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

$$H_V = \frac{0,189P}{d^2}. \quad (4.1)$$

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

4.3 Результати дослідження та обговорення

4.3.1 Елементний склад покриттів.

Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання і відповідні до них елементні склади покриттів представлені на рис. 4.2. Слід зазначити, що номери покриттів, результати дослідження яких представлені на рис. 4.2, 4.4, 4.5, 4.6 і 4.7, співпадають з відповідними номерами підкладок (див. рис. 4.1), на яких вирощені ці покриття. При цьому для дослідження елементного складу була

використана енергія електронів 10 кеВ. Необхідно також зауважити, що елементний склад досліджувався в центральних частинах підкладок. Використовуючи наведені на рис. 4.2 експериментальні результати, проведено їх узагальнення шляхом побудови графіків залежності елементних складів від номера підкладки або відстані від підкладки 1 до підкладки 4 (рис. 4.3), що дозволило зробити наступні висновки:

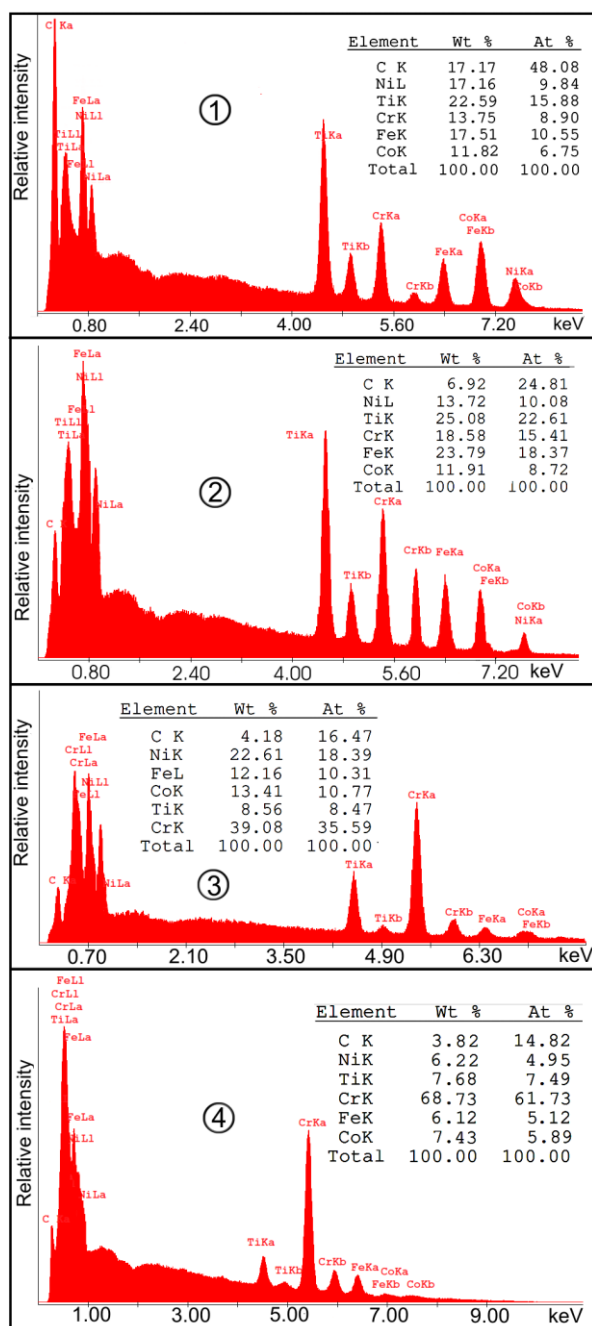


Рисунок 4.2– Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання і відповідні до них елементні складі покриттів системи (CrCoNiFeTi)C, отриманих на підкладках, що розташовані в різних частинах підкладкотримача (див. рис. 4.1)

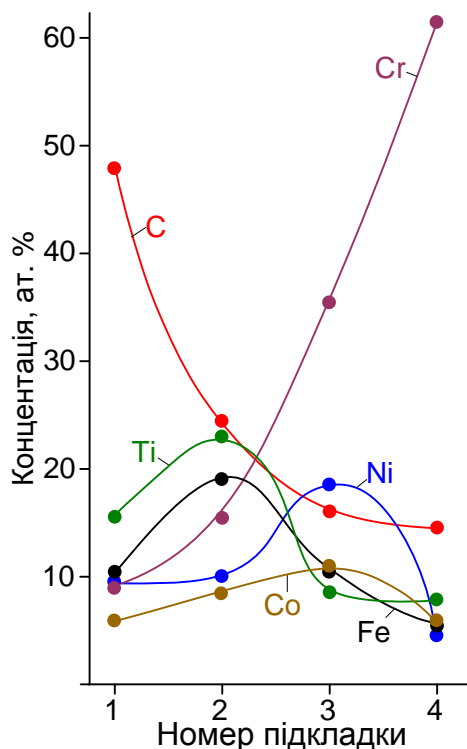


Рисунок 4.3—Залежності концентрацій хімічних елементів в покриттях системи (CrCoNiFeTi)C від номера підкладки

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

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

3. Підвищена концентрація хрому на підкладках 3 і 4 визначається використанням підвищеною кількістю складової із Cr в нижній частині стрижня (див. рис. 4.2), а також підвищеним коефіцієнтом його розпилення. Слід зауважити, що встановлений розподіл хрому в покриттях є бажаним, оскільки він відповідає за адгезію покриттів вразі переміщення підкладок (труби) знизу вгору.

4.3.2. Фазовий склад та структура покриттів.

Розглянемо результати рентгенофазового аналізу покриттів на підкладках із скла, що, згідно до рис. 4.1, розташовані в різних місцях. Маючи на увазі закономірності зміни елементного складу залежно від місця розташування підкладок (див. рис. 4.2 і рис. 4.3), закономірності зміни фазового складу покриттів на основі рентгенівських досліджень (див. рис. 4.4) можна пояснити наступним чином.

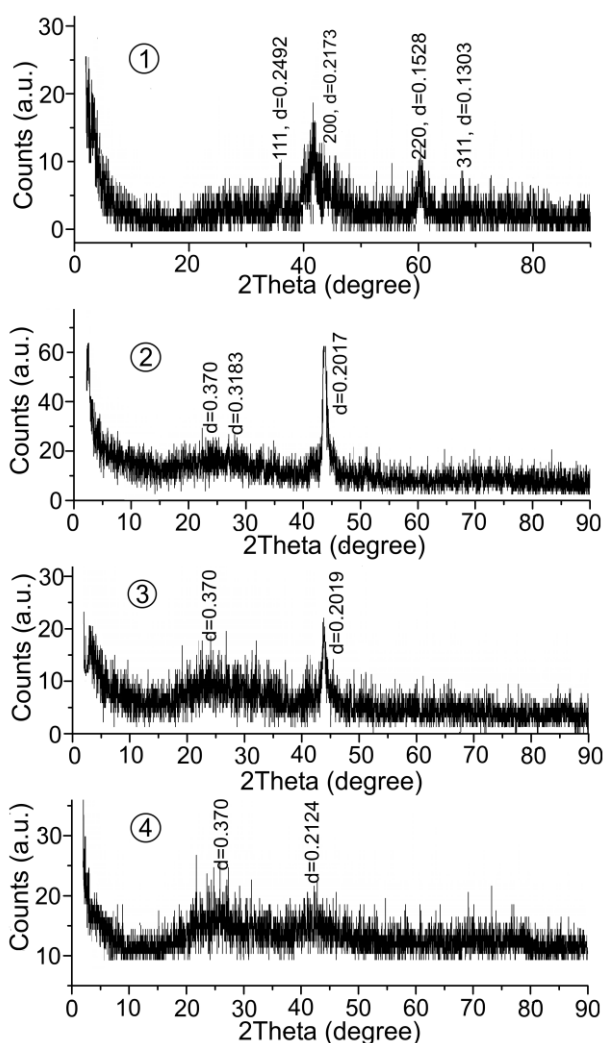


Рисунок 4.4—Результати рентгенофазових досліджень покриттів системи $(\text{CrCoNiFeTi})\text{C}$

Перш за все звертає на себе увагу спільна для всіх покриттів їх структурна розупорядкованість. Так навіть при проведенні рентгеноструктурного аналізу в режимі підвищеної чутливості спостерігається незначна висота досить обмеженої

кількості дифракційних максимумів (рис. 4.4). Зазначена структурна розупорядкованість є характерною для багатокомпонентних високоентропійних сплавів, а також покриттів на їх основі і пояснюється утворенням твердого розчину, атоми якого мають різні розміри та однакову ймовірність зайняти той чи інший вузол кристалічної решітки [47]. Розрахунки міжплощинних відстаней, що проведені на основі рентгенограм, дозволили встановити присутність ГЦК-решітки в конденсатах з найвищим вмістом вуглецю (~48 ат. %, див. рис. 4.2, 4.3 і 4.4). Період цієї решітки становить 0.4326 нм, що приблизно відповідає періоду решітки карбиду титана ($a_{\text{TiC}} = 0.4327$ нм). В силу обмеженості кількості дифракційних максимумів, а також широкого спектру можливого утворення різноманітних структурних форм, встановити типи кристалічних решіток конденсатів з меншим вмістом вуглецю не вдалося. Поряд з цим дифракційні максимуми на рентгенограмах конденсатів, вирощених на підкладках 2 і 3, співпадають з дифракційним максимумом ГЦК решітки CrC з індексами 002. Формування включень CrC є цілком закономірним процесом, оскільки необхідні для цього компоненти в конденсатах присутні (див. рис. 4.2 і 4.3).

Деякою мірою ПЕМ-дослідження покриттів корелюють з їх рентгенофазовими дослідженнями. Так з представлених на рис. 4.5 зображень мікроструктур та відповідних до них електронограм можна зробити загальний висновок про дрібнодисперсну полікристалічну будову покриттів. При цьому в конденсатах з найбільшим вмістом вуглецю спостерігаються слабкі дифракційні максимуми ГЦК решітки, період якої близький до періоду TiC ($a_{\text{TiC}} = 0.43$ нм). При зменшенні вмісту вуглецю (позиції 2 і 3 рис. 4.5) на електронограмах присутній добре виражений один дифракційний максимум, який відповідає міжплощинній відстані 0.202 нм, що приблизно співпадає з рентгенофазовим аналізом і може відноситися до CrC. Поряд з цим при максимальному вмісту хрому (позиція 4 рис. 4.5) на електронограмі спостерігається симетрія розмитих дифракційних максимумів, яка відноситься до ОЦК решітки хрому. Так розрахунки періоду решітки на основі електронограми показали, що він приблизно дорівнює

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

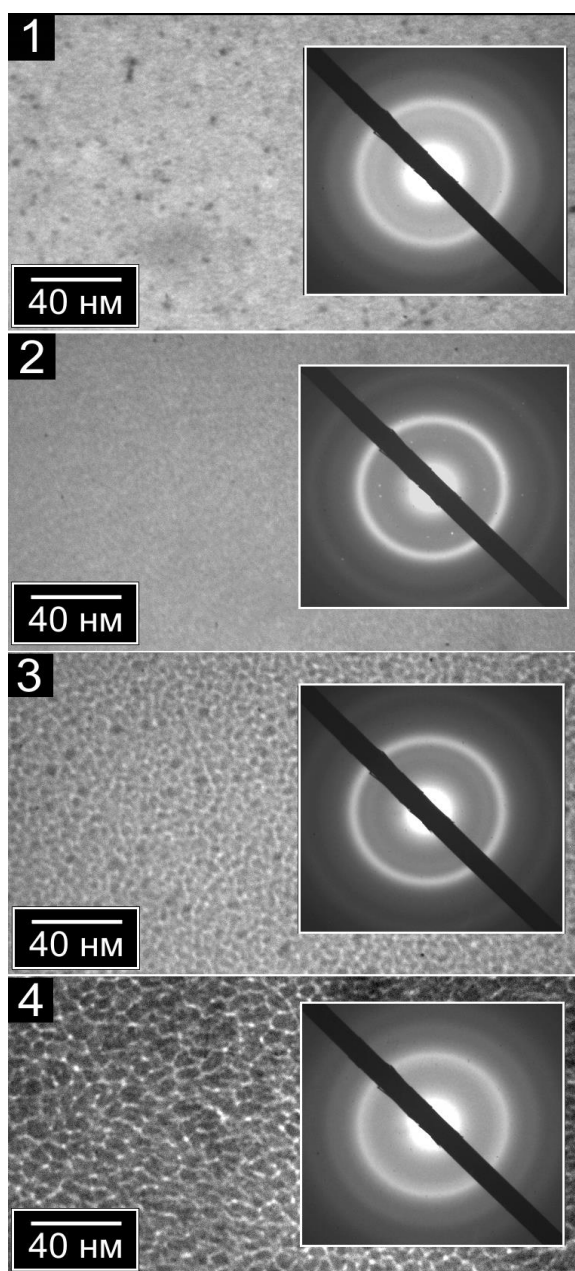


Рисунок 4.5–Зображення структур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях конденсатів системи (CrCoNiFeTi)C на свіжих сколах KCl

Як було показано раніше, дифракційні максимуми ОЦК хрому, на рентгенограмах відсутні (див. позицію 4 рис. 4.4). Невідповідність рентгенівських електронографічних досліджень можна пояснити тим, що конденсати в останньому випадку мали малу товщину (~ 40 нм), тобто сформовані на

початковому етапі конденсації. Поряд з цим покриття для рентгенофазових досліджень формувалися на протязі 30÷45 хв при більш підвищених потужностях розпилювача. Зазначені зміни формування покриттів визначали збільшення їх товщини до 3.4÷4.2 мкм. При цьому відомо [47], що на протязі довготривалого формування багатокомпонентних покриттів можуть суттєво змінюватися їх структурно–морфологічні характеристики.

Представлені на рис. 4.5 зображення мікроструктур підтверджують будову конденсатів у вигляді дрібнодисперсного полікристалу. Так для усіх елементних складів розміри кристалів складають декілька нанометрів. Поряд з цим конденсати з максимальним вмістом хрому (див. позиції 3 і 4 рис. 4.5) мають кластерну будову, а за умови підвищенням вмісту вуглецю з одночасним зниженням вмісту Cr відбувається поступовий перехід від кластерної будови до однорідних структур(див. позиції 1 і 2 рис. 4.5).

Розглянемо результати РЕМ досліджень в режимі вторинних електронів (рис. 4.6). Найбільш розвинену морфологію поверхні мають покриття з максимальним вмістом Cr (див. позицію 4 рис. 4.6). Можливо кластерна будова початкового росту конденсатів (див. рис. 4.5 позиція 4) отримала свій розвиток на етапах подальшого росту. Поряд з цим збільшення вмісту вуглецю призводить до поступового зниження жорсткості поверхні покриттів, що деякою мірою корелює з результатами ПЕМ досліджень.

4.3.3. Мікротвердість покриттів.

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

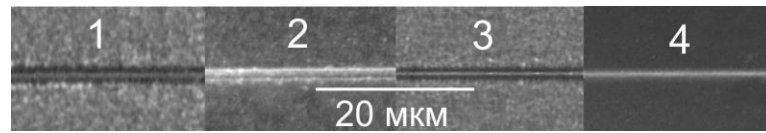


Рисунок 4.7–Зображення подряпин, нанесених алмазним індентором на покриттях системи (CrCoNiFeTi)C, що вирощені на різних підкладках

При цьому відлущування покриттів при нанесенні подряпин не спостерігалось, що говорить про їх задовільну адгезію. Також можна зробити припущення про те, що знижені значення мікротвердості покриттів при малих значеннях концентрації вуглецю частково визначаються підвищеною шорсткістю їх поверхні (див. рис. 4.6, позиція 3 і 4).

4.3.4. Відповідність експериментальних результатів математичній моделі елементного розподілу.

Раніше ми розробили математичну модель масоперенесення розпиленої речовини в області між мішенню та підкладкою для складної стрижневої конфігурації мішені [45, 48]. Модель дозволяє обчислити розподіл розпилених елементів уздовж циліндричної поверхні осадження розташованої концентрично до стрижня. Елементний розподіл залежить від того, яким чином стрижнева мішень складається з складових одноелементних частин. Для експериментального випадку, що розглядається у цьому розділі, основне рівняння моделі визначає кількість dN атомів осаджених на будь яку точку поверхні z_s залежно від геометричних параметрів системи та розсіяння розпилених потоків на частинках середовища [48]:

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int_z \int_\varphi \frac{N_0}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R \frac{1-\rho}{\lambda \cos \varphi}\right)}{R^2 (1-\rho)^2 + (z_s - z)^2} d\varphi dz, \quad (4.2)$$

де інтегрування проводиться за радіальною φ та поздовжньою z координатами мішені;

R – це радіус поверхні осадження;

ρ – співвідношення між R та радіусом стрижня;

N_0 – це швидкість розпилення даного я;

σ – відхилення розпилювального потоку від прямолінійного переміщення завдяки розсіянню;

λ – середня довжина вільного пробігу;

α – максимальний кут розсіяння.

Детальне виведення рівнянь моделі викладене у [48].

Розподіл елементного складу уздовж вісі z для покриттів системи (CrCoNiFeTi)C було обчислено за рівнянням (1) і представлено на рис. 4.8 для кожного елемента окремо.

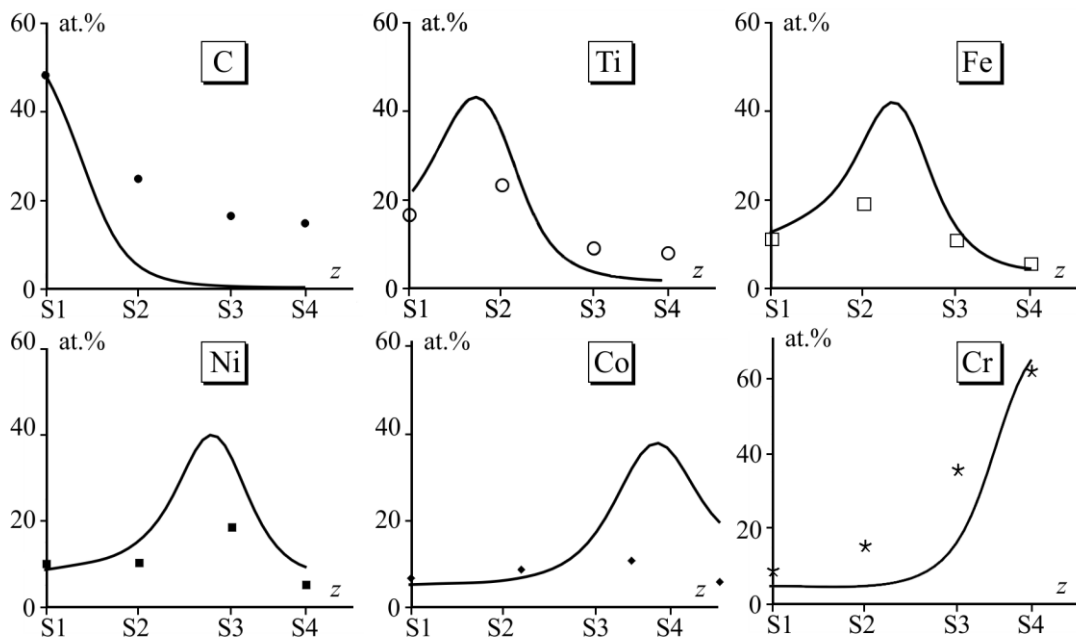


Рисунок 4.8– Розподіл осаджених атомів уздовж координати z , отриманий з експерименту (точкові криві) та обчислений а допомогою рівняння (2.2) (суцільні криві). S1, S2, S3 та S4 позначають чотири місця розташування підкладок в експерименті. Рисунок відображає співпадіння та неспівпадіння між вимірюваннями а розрахунками. Модель передбачає значення концентрації достатньо точно, однак, її потрібно доопрацювати, щоб урахувати залежність між швидкістю розпилення від розташування диску мішені.

Обчислення були виконані у припущенні, що швидкість розпилення рівномірна та залежить лише від коефіцієнта розпилення. Експериментальні дані, отримані з EDX-вимірювань представлені на рис. 4.8 у вигляді точкових графіків. Поведінка обчислених графіків відображає існування певного максимуму, що є вочевидь завдяки просторовому розташуванню сегментів мішені. Вимірні дані не характеризуються таким же рівнем максимумів внаслідок необхідності доопрацювання математичної моделі.

Висновки до розділу 4

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

2. За допомогою растрової та просвітлювальної електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу встановлено, що незалежно від вмісту різних елементів покриттях системи $(\text{CrCoNiFeTi})\text{C}$, останні мають будову дрібнодисперсних полікристалів з розмірами зерен декілька нанометрів, що пояснюється утворенням твердого розчину, атоми якого мають різні розміри та однакову ймовірність зайняти той чи інший вузол кристалічної решітки [47]. Також на основі малоінтенсивних дифракційних максимумів рентгенівських досліджень встановлено, що конденсати з найбільш високою концентрацією вуглецю (~48 ат. %) мають в своєму складі ГЦК решітку TiC. Поряд з цим аналіз розмитих ліній електронограм показав, що початковий етап формування покриттів з мінімальним вмістом C (~14 ат %) або з максимальним вмістом Cr (~62 ат. %) супроводжується відповідним утворенням ОЦК решітки з параметрами, які наближені до параметрів решітки хрому. Як показав

рентгенофазовий аналіз, за умов довготривалої конденсації, утворення зазначеної вище ОЦК решітки Cr не спостерігається, що можливо пояснюється поступовим розігрівом ростової поверхні тепловим випромінюванням стрижня і утворенням сполук з хромом.

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

5 ОТРИМАННЯ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ (W-Ta-Hf-Ti)_{0.34}, (Cr-W-Ta-Hf-Ti)_{0.22}, (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)_{0.13}, (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)_{0.1}, (Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti)_{0.09} ТА (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf)_{0.08}

5.1 Передумови формування багатокомпонентних карбідних покриттів системи (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)_{0.1}

Еволюція технологій по створенню покриттів з високими експлуатаційними характеристиками все більше спрямована на збільшення в них кількості хімічних елементів. Це дозволяє реалізувати унікальні комбінації жаростійкості покриттів, їх високої зносостійкості, корозійної стійкості та інших характеристик [49–52].

В багатокомпонентних покриттях з високою конфігураційною ентропією, формуються тверді розчини, що мають, як правило, кристалічну монофазну або аморфну структуру. При цьому фізичні характеристики та високі функціональні можливості високоентропійних покриттів визначаються ефектом перемішування, зниженням взаємної дифузії атомів, що входять до складу покриттів, та деформацією кристалічної решітки. Для реалізації високоентропійного стану, здебільшого, використовують еквіатомний елементний склад [25]. Поряд з цим формування покриттів на основі нееквіатомних складів може підвищувати їх функціональні можливості [33]. Слід зазначити, що серед елементних складів найбільш досліджених багатокомпонентних сплавів необхідно виділи такі: CoCrFeMnNi [39, 53], AlCoCrCuFeNi [54, 55], а також AlCoCrFeNiTi_x [56].

Подальший розвиток технологій отримання багатокомпонентних покриттів пов'язаний з формуванням на їх основі нітридів [16, 57]. Важливо підкреслити, що формування покриттів на основі нітридів поліметалів, як правило, супроводжується утворенням ГЦК фази [17]. Таким чином в даному випадку може йти мова про утворення нітридної фази на основі твердого розчину багатокомпонентної системи. При цьому утворення нітридів окремих металів неможливе.

Цілком логічно зробити припущення про те, що подальший розвиток технологічного напрямку по формуванні багатокомпонентних покриттів буде пов'язаний з процесами їх карбідизації. Оскільки, на відміну від азоту, вуглець, за нормальних умов, в газовому стані не існує, утворення карбідів багатокомпонентних систем має відповідні складності. У зв'язку з цим кількість публікацій щодо отримання нітридних покриттів суттєво переважає кількість публікацій, які мають відношення до карбідних покриттів [33, 58]. Разом з тим в [59] показано, що твердість багатокомпонентних карбідів перехідних металів суттєво переважає середньою твердістю бінарних складових. При цьому карбідні багатокомпонентні покриття характеризуються високими експлуатаційними характеристиками і, відповідно, можуть бути використані в різних галузях науки і техніки [42, 43, 50].

У роботі [60] багатокомпонентні покриття $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ та $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ отримані шляхом магнетронного розпилення чистих металів Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в реакційних атмосферах $\text{Ar} + \text{N}_2$ і $\text{Ar} + \text{CH}_4$ відповідно. При цьому комплексні дослідження механічних властивостей показали, що покриття $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$, на відміну від нітриду, мають більш високі експлуатаційні характеристики. Слід також зауважити, що навіть невеликі добавки вуглецю вмістом до 0,5–2,5 ат% до складу високоентропійних сплавів на основі системи FeCoCrNi визначають формування карбідів M_{23}C_6 та зміцнюють матеріал [61–64].

Для одержання багатокомпонентних карбідних покриттів широко використовується метод магнетронного розпилення в хімічно активному або інертному середовищах. Так, у роботі [44] отримували покриття системи $(\text{AlCrTiNbY})\text{C}$ магнетронним розпиленням відповідного сплаву в атмосфері $\text{CH}_4 + \text{Ar}$. Отримані при цьому покриття склалися з інтерметалідної, карбідної та вуглецевої фаз та мали максимальну твердість 23 ГПа. У роботі [38] отримали покриття $(\text{CrNbSiTiZr})\text{C}_x$ з мікротвердістю 32 ГПа для 36,7 ат.% вуглецю. Також карбідні покриття з мікротвердістю 36 ГПа системи $(\text{CrNbTaTiW})\text{C}$ були отримані магнетронним розпиленням мішеней з C, Nb, Ti/Cr (1:1) та складеної мішені Ta/W (1:1) [37].

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

5.2 Методика проведення експерименту

Покриття багатокомпонентних системи отримані шляхом розпилення складеного з різних металів (Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti) та графіту стрижня. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів в стрижні, що, в свою чергу, розміщений співвісно трубі, представлено на рис. 5.1. Діаметр шайб складав 11 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 93 мм. Розпилення стрижня проводилося бомбардування іонами аргону, що формувалися в тліючому розряді. Підвищення струму тліючого розряду та його стабільність при відносно низьких тисках робочого газу ($P_{Ar}=5$ Па) відбувалося завдяки використанню ефекту пустотілого катоду та магнетронного ефекту. Будова та фізичні основи роботи розпилювача стрижнів нами викладені в [15, 48].

Важливою особливістю роботи розпилювального пристрою є відсутність охолодження складеного стрижня [15, 48]. З цих причин уже при потужності розряду ~ 450 Вт, як показали пірометричні дослідження, температура стрижня може сягати $650\div 750$ °С. Перш за все підвищена температура стрижня призводить до росту коефіцієнту розпилення його складових і, як наслідок, підвищує швидкість нарощування конденсатів. При цьому з огляду на те, що підкладки знаходяться на відстані приблизно 15 мм від поверхні стрижня, відбувається значний радіаційний розігрів поверхні нарощування конденсатів.

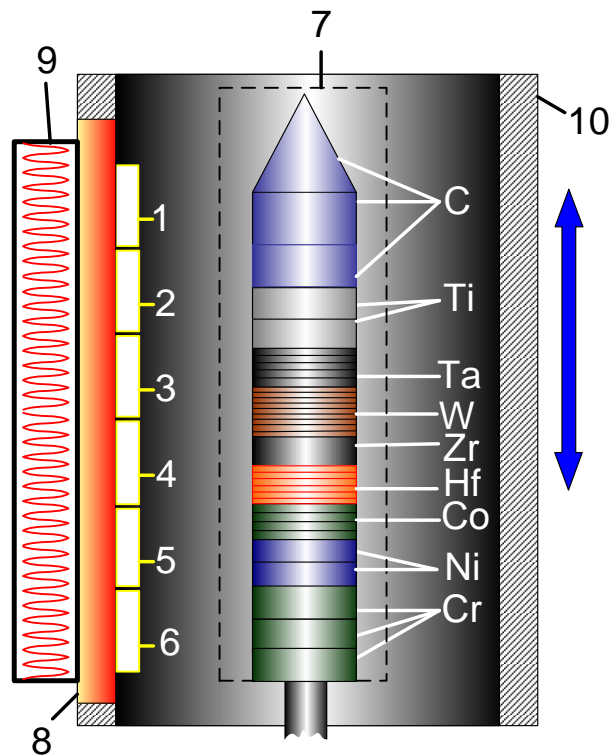


Рисунок 5.1– Схематичне зображення елементів пристрою для нанесення покриттів (1–6–підкладки; 7–складений з різних металів та вуглецю розпилювальний стрижень; 8– підкладкотримач; 9– нагрівач підкладкотримача; 10– труба)

Так дослідження за допомогою термопар показали, що без включеного нагрівача 8 і при потужності розряду розпилювача 450 Вт температура ростової поверхні знаходиться в межах 280–350 °С. Виходячи з зазначеного вище методика нанесення покриттів на підкладки 1÷6 полягала в наступному. Спочатку підкладка 1 встановлювалася на рівні шайб із хрому (див. рис. 5.1). Потім за допомогою нагрівача 8 підкладки розігрівалися до температури 320 °С. В подальшому включався блок живлення розпилювача стрижня і виставлялася потужність 450 Вт. На наступному етапі при незмінному взаємному розташуванні підкладок і стрижня проводилося нанесення, в основному Cr, на підкладку 1 на протязі 2 хвилин. Після цього на протязі 12 хвилин проводилося поступове переміщення підкладок відносно стрижня в положення, що зафіксоване на рис. 5.1. Одночасно з переміщенням підкладок поступово знижувалася потужність нагрівача 8 (див. рис. 5.1) до нуля і в подальшому проводилося нанесення

покриттів на всі підкладки на протязі двох годин. Таким чином зазначені вище етапи проведення експерименту дозволяли на всіх підкладках спочатку сконденсувати хром, який відповідає за високу адгезію. При цьому подальше довготривале нанесення покриттів на всі підкладки за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок дозволяє визначити розподіл елементного та фазового складів покриттів, сконденсованих на проти різних частин стрижня. В майбутньому це дозволяє прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей композиційних покриттів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного переміщення труби відносно стрижня. За цих умов в послідовному порядку будуть формуватися шари з максимальним вмістом таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Hf, Zr, W, Ta, Ti та C. Слід зазначити, що при косинусоїдальному розподілу розпилених атомів по напрямкам та дифузійному характеру руху розпилених атомів в конденсатах формуються плавні переходи від одних хімічних елементів до інших [48]. Ця обставина є необхідною передумовою для делокалізації внутрішніх механічних напружень в покриттях. Також слід зауважити, що поступове відключення нагрівача 8 виключає перегрівання поверхні нарощування конденсатів тепловим випромінюванням стрижня.

Експерименти по отриманню покриттів проводилися в очищеному за методикою [27] аргоні. Покриття товщиною 3,8 мкм формувалися на підкладках з лабораторного скла. Окремо для ПЕМ–досліджень були отримані плівки товщиною 60÷80 нм на свіжих відколках KCl. В цьому випадку, з метою зменшення температури ростової поверхні до 230÷260 °С, нами використана більш низька потужність розряду розпилювача (~330 Вт), а незмінне в часі розташування підкладок відносно стрижня відповідало положенню, що представлено на рис. 5.1.

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

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

5.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення

5.3.1 Елементний склад покриттів

На рис. 5.2 представлені графіки залежності елементного складу покриттів від номера підкладки (див. рис. 5.1) або від положення підкладок відносно стрижня. Із зазначених графіків можна зробити наступні висновки:

1. Незважаючи на низький коефіцієнт розпилення вуглецю (~ 0.12) наявність складової останнього на всіх підкладках визначається відносно великою кількістю графіту в складі стрижня (див. рис. 5.1), малою масою атомів вуглецю і відповідною можливістю дифузійного їх переміщення на значні відстані, а також більш інтенсивним розпиленням верхньої частини стрижня.

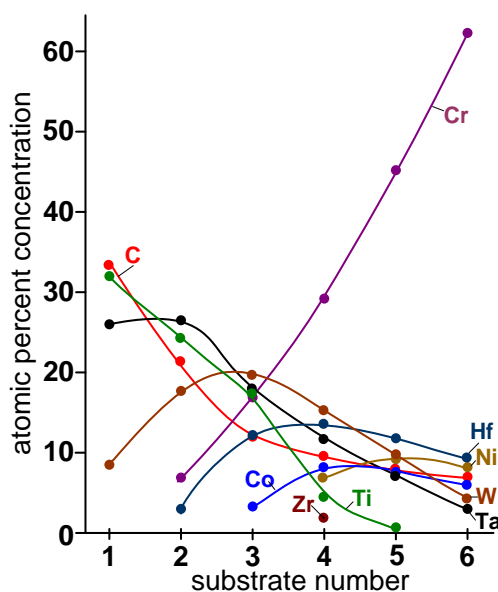


Рисунок 5.2– Залежності концентрацій хімічних елементів в покриттях від номера підкладки

2. Незважаючи на підвищений коефіцієнт розпилення Ni (~ 1.4) і, меншою мірою, Co (~ 0.4), а також кількість цих складових в стрижні концентрація цих елементів в покриттях є досить низька (рис. 5.2). Як показали дослідження зони ерозії шайб Ni і Co, на поверхні цих матеріалів формуються пористі структури, що визначають їх більш слабе розпилення. Можливо це пов'язано з магнітними властивостями Ni і Co.

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

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

5.3.2. Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів.

На рис. 5.3 представлені результати рентгенофазового аналізу покриттів, отриманих на підкладках із скла. Номера рентгенограм на рис. 5.3 співпадають з номерами підкладок, що зображені на рис. 5.1. Виходячи із взаємного розташування підкладок та шайб різних хімічних елементів в стрижні, а також з розрахованих міжплощинних відстаней можна говорити про те, що склад покриття $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$ (підкладка 6) має значну кількість хрому з відповідною до нього ОЦК решіткою.

При переході до підкладки 5, відбувається зменшення концентрації хрому і підвищення концентрацій Co, Ni та Hf. При цьому формується покриття $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$. Особливості взаємного розташування дифракційних максимумів на рентгенограмах та відповідні до них міжплощинні відстані (див. рис. 5.3, підкладка 5) не дозволили встановити тип кристалічної решітки. Найбільш ймовірно в цьому випадку формуються інтерметалідні включення.

При переході до елементних складів, що реалізовані на підкладках 4, 3, 2 і 1 відбувається перехід до аморфного стану (див. рис. 5.3, підкладки 4, 3, 2 і 1). При

цьому можна говорити про те, що збільшення вуглецевої складової підвищує процес аморфізації і на підкладках 1, 2, 3 і 4 відповідно формуються покриття $(\text{W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.34}$, $(\text{Cr-W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.22}$, $(\text{Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.13}$ і $(\text{Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti})\text{C}_{0.1}$.

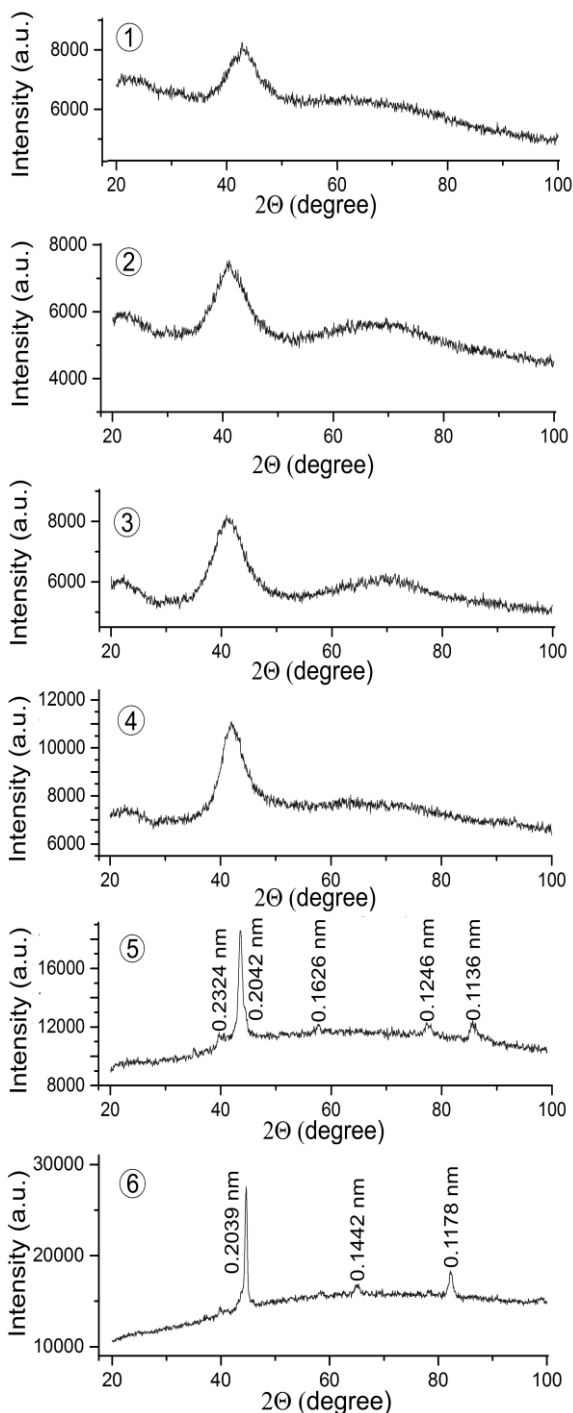


Рисунок 5.3– Результати рентгенофазових досліджень покриттів систем:
 $(\text{W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.34}$, (підкладка 6); $(\text{Cr-W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.22}$, (підкладка 5);
 $(\text{Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.13}$, (підкладка 4); $(\text{Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti})\text{C}_{0.1}$, (підкладка 3);
 $(\text{Cr-Co-W-Ta-Hf-Ti})\text{C}_{0.09}$, (підкладка 2); $(\text{Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr})\text{C}_{0.08}$, (підкладка 1)

Зазначена аморфізація визначається утворенням твердих розчинів за умови, коли різні атоми не можуть за рахунок ослабленої взаємної дифузії створити інтерметалідні сполуки або вкраплення кристалічних фаз окремих металів. Однорідно перемішаний стан різних атомів також виключає утворення карбідів окремих металів [47].

На рис. 5.4 представлені зображення мікроструктур та відповідних до них електроннограм, що отримані за допомогою ПЕМ. На основі порівняльного аналізу можна зробити висновок про те, що отримана інформація з рентгенофазових досліджень (рис. 5.3) та ПЕМ–досліджень (рис. 5.4) багато в чому співпадає. Так на електроннограмах конденсатів, що отримані на підкладці 6 присутні дифракційні максимуми від ОЦК решітки хрому, що співпадає з результатами рентгенофазових досліджень (див. рис. 5.3 і рис. 5.4). При цьому перехід до структур, сконденсованих на підкладці 5, як показали електроннографічні і рентгенофазові дослідження, супроводжується утворенням багатофазового кристалічного стану. Подальший перехід до конденсатів, сформованих на підкладках 4, 3, 2 і 1, як свідчить електроннографічні дослідження, призводить до формування аморфних фаз (див. рис. 5.3 і рис. 5.4), що також узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу.

Із представлених на рис. 5.4 ПЕМ–зображень мікроструктури конденсатів, сформованих на підкладках 5 і 6, можна зробити висновок про їх дрібнодисперсну полікристалічну будову. При цьому на основній матриці конденсатів спостерігаються більш засвічені та менш засвічені області, які можна віднести до скупчень різних фаз. Підвищення в послідовному порядку процентного вмісту в конденсатах Hf, W, Ta, Ti та C визначає формування більш однорідних за структурою аморфних конденсатів (див. рис. 5.2 і рис. 5.4, підкладки 4, 3, 2, і 1).

Результати РЕМ досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами ~ 3.8 мкм, представлені на рис. 5.5. Як і в попередніх випадках, номери РЕМ–зображень відповідають номерам підкладок, на яких сформовані покриття.

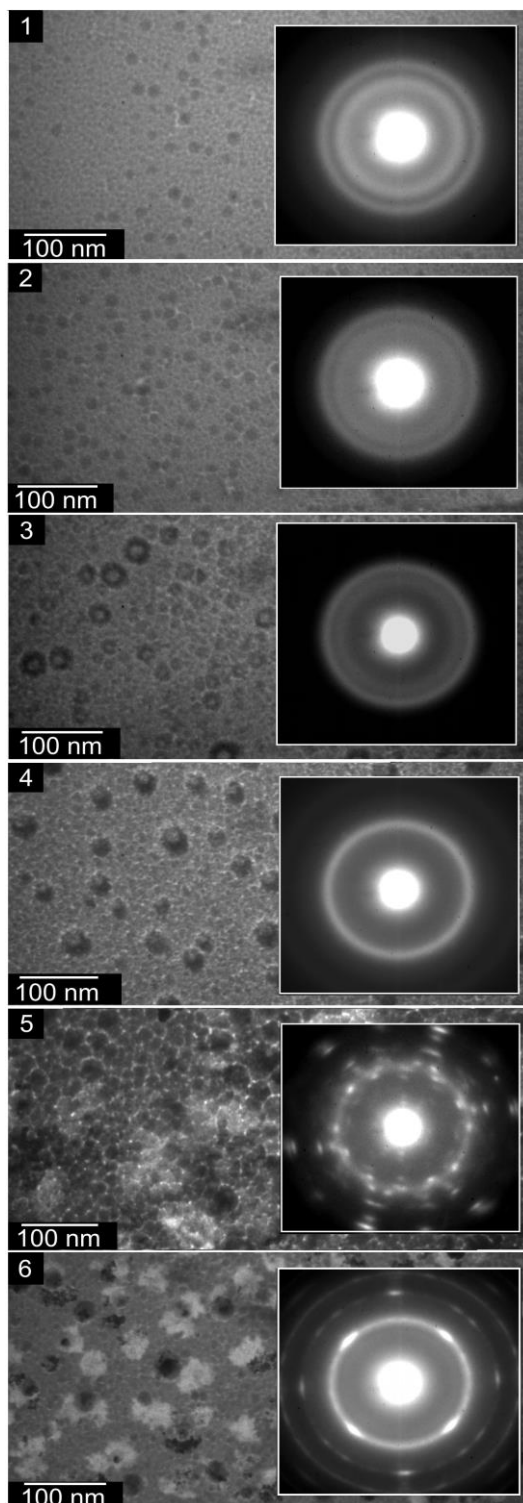


Рисунок 5.4—Зображення структур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях багатокомпонентних покриттів $(\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0.34}$, (підкладка 6); $(\text{Cr}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0.22}$, (підкладка 5); $(\text{Cr}\text{Co}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0.13}$, (підкладка 4); $(\text{Cr}\text{Co}\text{Ni}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Zr}\text{Ti})\text{C}_{0.1}$, (підкладка 3); $(\text{Cr}\text{Co}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Ti})\text{C}_{0.09}$, (підкладка 2); $(\text{Cr}\text{Co}\text{Ni}\text{W}\text{Ta}\text{Hf}\text{Zr})\text{C}_{0.08}$, (підкладка 1)

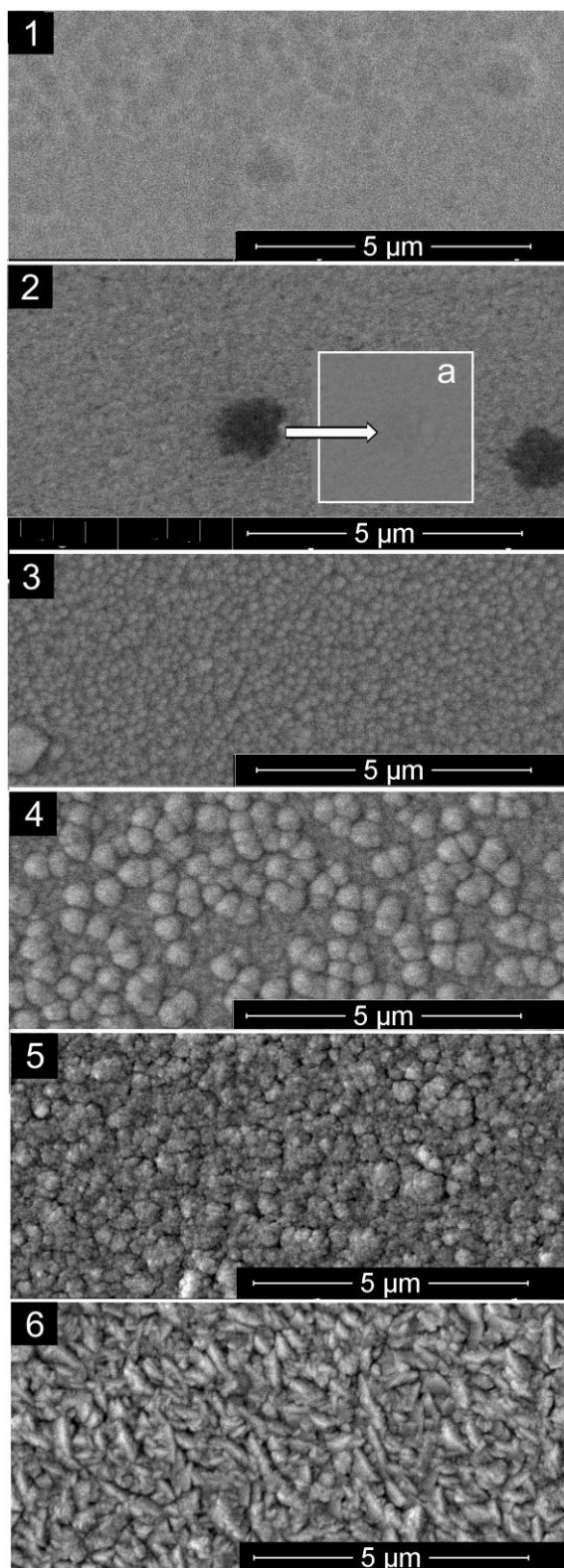


Рисунок 5.5—Зображення морфології поверхонь покриттів $(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$, (підкладка 6); $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$, (підкладка 5); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$, (підкладка 4); $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$, (підкладка 3); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$, (підкладка 2); $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$, (підкладка 1)

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

Морфологічні особливості поверхні покриттів, сформованих на підкладці 4, або при наявності в конденсаті усіх присутніх в стрижні хімічних елементів (див. рис. 5.2), характеризуються наявністю системи випуклих кластерів на відносно гладкій поверхні. Найбільш ймовірно формування кластерів пов'язано з проявом характерної для аморфних конденсатів польової селективності [65].

Подальші зміни елементного складу шляхом зменшення концентрації атомів Cr і послідовного збільшення присутності таких елементів, як Hf, W, Ta, Ti і C поступово створюють передумови для формування гладкої поверхні (див. рис. 5.5, підкладки 3, 2 і 1). Така трансформація поверхні узгоджується з відповідним переходом до більш однорідних структур, що виявлений при ПЕМ–дослідженнях (див. рис. 5.4, підкладки 3, 2 і 1).

Звертає на себе увагу темні включення, що присутні на поверхні покриттів, сформованих на підкладці 2. З метою вивчення природи цих включень були додатково проведені РЕМ–дослідження в режимі відбитих електронів. Оскільки за умови використання цього режиму контраст від темних включень зник (див. вставку на рис. 5.5, підкладка 2), можна зробити висновок про однорідність елементного складу включень і матриці. Виходячи з цього нами зроблене припущення про те, що зображення темних включень, отриманих при роботі РЕМ в режимі вторинних електронів, визначаються особливими структурними характеристиками.

5.3.3 Мікротвердість покриттів

Мікротвердість в середній частині підкладок значною мірою залежить від елементного складу або номера підкладок (рис. 5.6). При цьому основний вклад в

підвищення мікротвердості до 17 ГПа в покриттях $(\text{CrWTaHfTi})_1\text{C}_{0.22}$ вносить збільшення концентрації вуглецю. Очевидно таке підвищення мікротвердості визначається утворенням карбіду суміші таких елементів, як Hf, W, Ta та Ti. Звертає на себе увагу відносно низька мікротвердість покриттів $(\text{WTaHfTi})_1\text{C}_{0.34}$, що сформовані на підкладці 1 за умови присутності максимальної кількості вуглецю. Таку невідповідність можна пояснити тим, що в цьому випадку на ростову поверхню майже не діяв потік плазми і процес карбідизації проходив не ефективно.

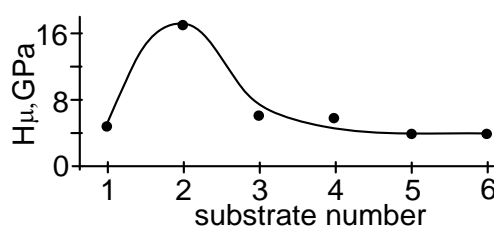


Рисунок 5.6–Залежність мікротвердості покриттів в середній частині підкладок від їх номера ($(\text{WTaHfTi})\text{C}_{0.34}$, (підкладка 6); $(\text{CrWTaHfTi})\text{C}_{0.22}$, (підкладка 5); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.13}$, (підкладка 4); $(\text{CrCoNiWTaHfZrTi})\text{C}_{0.1}$, (підкладка 3); $(\text{CrCoWTaHfTi})\text{C}_{0.09}$, (підкладка 2); $(\text{CrCoNiWTaHfZr})\text{C}_{0.08}$, (підкладка 1))

5.3.4 Математичне моделювання елементного розподілу покриттів.

Унаслідок аксіальної симетрії розпилювача стрижньова мішень розпилюється у радіальних напрямках. Тому необхідно знайти розподіл елементного складу осаджуваних покриттів уздовж вісі z . Елементний склад може бути оцінений за допомогою математичної моделі, розробленої нами в [45, 48]. Модель описує масоперенесення розпилювальних атомів для заданої циліндричної геометрії та дозволяє визначити кількість N атомів окремого хімічного елементу i , розпиленого з бідь-якої точки поверхні мішені та осадженого на будь-яку точку внутрішньої поверхні циліндричного підкладкотримача або труби:

$$\frac{dN_i(z_s)}{dl_s dl_t} = \int_{z, \varphi} \frac{N_{0i} f(z)}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi \cdot e^{-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R \frac{1-\rho}{\lambda_i \cos \varphi}}}{R^2 (1-\rho)^2 + (z_s - z)^2} d\varphi dz, \quad (5.1)$$

де інтегрування проводиться за кутом розпилення φ та координатою z поверхні мішені;

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

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

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z}{R(1-\rho)} \right] - \varphi. \quad (5.2)$$

Решту параметрів у рівнянні (5.1) необхідно визначити детальніше. У загальному випадку середня довжина вільного пробігу λ розпиленних атомів відрізняється для різних елементів. Як впливає з молекулярно-кінетичної теорії, λ задається виразом:

$$\bar{\lambda}_{el} = \frac{3D_{el-Ar}}{\bar{v}_{el}}, \quad (5.3)$$

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

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

m_{el} – атомна маса для даного елемента;

D_{el-Ar} – це коефіцієнт взаємної дифузії даних атомів в середовищі аргону, який можна визначити за методом Фюллера, Шетлера та Гідінгса [66]:

$$D_{el-Ar} = \frac{10^{-2} T^{1.75} \sqrt{(M_{el} + M_{Ar}) / M_{el} M_{Ar}}}{p \left(\sqrt[3]{b_{el}} + \sqrt[3]{b_{Ar}} \right)^2}, \quad (5.4)$$

де p – це тиск інертного середовища у Па;

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

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

Таким чином, для оцінки λ кожної компоненти розпилювальної мішені можна використати рівняння (5.3) та (5.4).

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

$$F(\varphi) = \sum_{j=0}^M c_j \cos^j(\varphi), \quad (5.5)$$

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

Наступним важливим параметром, який необхідно детальніше визначити, це швидкість розпилення $N_{0i}f(z)$ в рівнянні (5.1). У наших дослідженнях ми визначили, що швидкість розпилення у вигляді простого рівномірного розподілу уздовж вісі z не відповідає експериментальним результатам. Таким чином, її потрібно визначити або з експериментальних вимірювань густини іонних потоків на мішень, або взяти як добуток коефіцієнту розпилення N_{0i} на функцію апроксимації $f(z)$. На основі експериментальних спостережень ми пропонуємо $f(z)$ у наступному вигляді:

$$f(z) = a + \frac{b}{1 + \exp\left(\frac{z-c}{d}\right)}, \quad (5.6)$$

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

Ураховуючи вищезазначені зміни, було обчислено елементний розподіл для покриттів системи $(CrCoNiWTaHfZrTi)C$, який приведений на рис. 5.7. Розподіл має характерний набір концентраційних піків, у той же час як їх послідовність відповідає розташуванню складових частин стрижньової мішені. Можна припустити, що ширина піків може варіюватися залежно від емпіричних коефіцієнтів моделі.

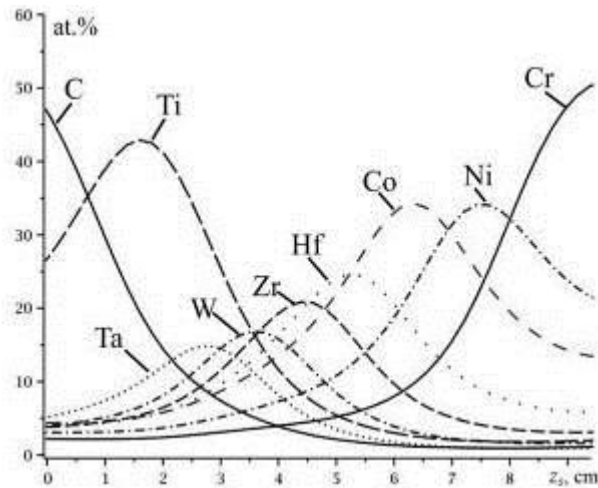


Рисунок 5.7– Оціночний розподіл розпилювальних елементів уздовж вісі z підкладкотримача, обчислений за допомогою рівнянь (2.1)–(2.6).

Висновки до розділу 5

1. Методом іонного розпилення стрижня, складеного із шайб таких хімічних елементів, як Cr, Ni, Co, Zr, Hf, W, Ta, Ti і C отримані покриття такі покриття, як: $(W\text{TaHfTi})C_{0.34}$, (підкладка 6); $(CrW\text{TaHfTi})C_{0.22}$, (підкладка 5); $(CrCoW\text{TaHfTi})C_{0.13}$, (підкладка 4); $(CrCoNiW\text{TaHfZrTi})C_{0.1}$, (підкладка 3); $(CrCoW\text{TaHfTi})C_{0.09}$, (підкладка 2); $(CrCoNiW\text{TaHfZr})C_{0.08}$, (підкладка 1).

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

3. Перехід до покриттів з підвищеним вмістом вуглецю ($(W\text{TaHfTi})C_{0.34}$, $(CrW\text{TaHfTi})C_{0.22}$, $(CrCoW\text{TaHfTi})C_{0.13}$ і $(CrCoNiW\text{TaHfZrTi})C_{0.1}$) супроводжується формуванням однорідної за структурно-морфологічними характеристиками аморфної фази з підвищеною мікротвердістю (~17 ГПа для покриття $(CrW\text{TaHfTi})C_{0.22}$)).

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

6.1 Методика проведення експерименту

В попередніх розділах були представлені результати отримання та дослідження фізичних властивостей покриттів, що в переважній більшості мають відносно не високу концентрацію вуглецю. Крім того, як показали зазначені дослідження, присутність в покриттях кобальту та нікелю не покращує мікротвердість покриттів. Поряд з цим добре відомо, що наявність в покриттях незначної концентрації Al позитивно впливає на їх жаростійкість. Маючи на увазі зазначене вище, були отримані багатокомпонентні покриття на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al з підвищеною концентрацією вуглецю. Як і в попередніх випадках, формування покриттів відбувалося шляхом розпилення стрижня, складеного з шайб відповідних матеріалів. Особливості взаємного розміщення шайб різних хімічних елементів в стрижні представлено на рис. 6.1.

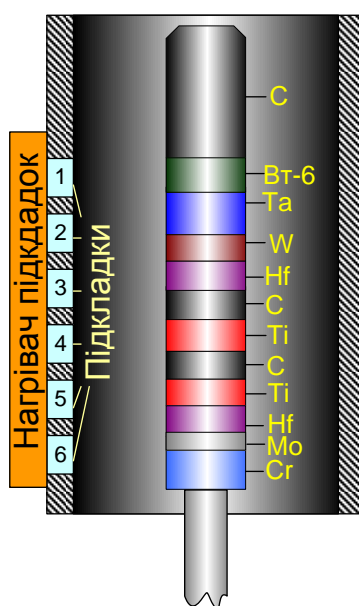


Рисунок 6.1– Схематичне зображення розпилювального стрижня в трубі
(1÷6 – підкладки).

При цьому передбачена присутність значної кількості графітової компоненти (див. рис. 6.1). На відміну від попередніх випадків складений стрижень мав дожину 120 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 105 мм. Розпилення стрижня проводилося бомбардуванням іонами аргону, що формувалися в тліючому розряді, який в свою чергу стимульований ефектом порожнистого катоду і магнетронним ефектом. Тиск робочого газу складав 5 Па, а потужність розряду 420 Вт. Температура ростової поверхні знаходилася в межах 300–320 °С.

Особливості нанесення покриттів на підкладки 1÷6 полягали в наступному. На першому етапі труба розміщалися відносно стрижня таким чином, щоб підкладка 1 знаходилася нижче шайб із хрому (див. рис. 6.1). В подальшому розігрівалися підкладки до температури 320 °С і включався розпилювач стрижнів при потужності розряду 420 Вт. Не змінюючи положення підкладок відносно стрижня, на протязі 5 хв відбувався розігрів і відповідне знегажування стрижня. На наступному етапі підкладки разом з трубою на протязі 30 хв поступово переміщувалися вздовж стрижня в положення, що схематично представлене на рис. 6.1. Тим самим був сформований прошарок із хрому, який контактуючи безпосередньо з підкладкою підвищував адгезію покриття. Оскільки температура ростової поверхні в продовж переміщення труби з підкладками збільшувалася за рахунок теплого опромінення з боку розігрітого стрижня, одночасно з переміщенням знижувалася потужність нагрівача таким чином, щоб температура підкладок була на рівні 320 °С. На наступному завершальному етапі відбувалося довготривале (на протязі 3 год) формування покриттів за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок. Таким чином зазначені етапи побудови експерименту дозволяли сформувати покриття з підвищеною адгезією і різним елементним складом на різних підкладках. Комплексні дослідження отриманих на різних підкладках покриттів дозволяють прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей композиційних покриттів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного переміщення труби відносно стрижня. Так, маючи на увазі рис. 6.1, при поступовому

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

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

Як і в попередніх випадках, в якості робочого газу був використаний очищений за методикою [27] аргон. В якості матеріалу підкладок були використані лабораторне скло, полірований металевий сплав 12X18H10T, а також свіжі відколки KCl. Середня товщина покриттів становила 3.7 мкм. Дослідження морфології поверхні покриттів і їх елементного складу проводилися за допомогою растрового електронного мікроскопа Inspect S50–B з використанням EDX аналізу. Дослідження фазового складу та структури покриттів проводилося на приладах ДРОН 4 і ПЕМ–125. Мікротвердість покриттів по Вікерсу визначалася за допомогою приладу МПТ-3 при нормальному навантаженні на індентор 0.196 Н. Похибка вимірювання елементного складу не перевищувала 5 %, а мікротвердості 4.3÷5 %.

6.2 Результати дослідження покриттів та їх обговорення

6.2.1 Елементний склад покриттів.

На рис. 6.2 і 6.3 представлені характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів. Номери рисунків відповідають номерам підкладок або покриттів, що сконденсовані на відповідні підкладки (див рис. 6.1).

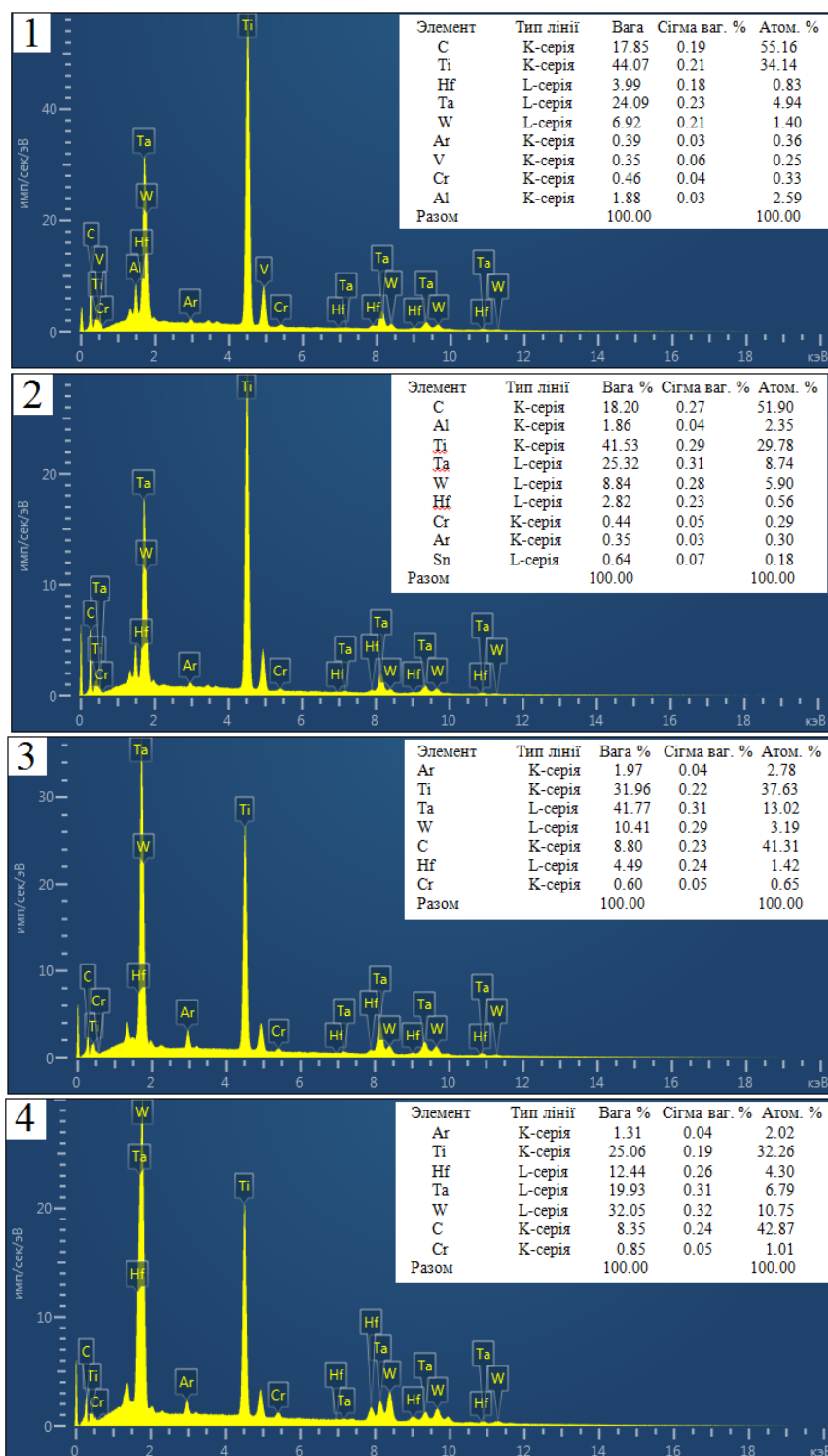


Рисунок 6.2– Характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al (номера рис. відповідають номерам підкладок, на яких сконденсовані покриття)

Відповідно до наведених на рис. 6.2 і 6.3 експериментальних результатів побудовані графіки залежності елементного складу покриттів від номера

підкладок, на які вони сконденсовані (див. рис. 6.4) або від положення підкладок відносно стрижня. Із представлених вище досліджень елементних складів можна зробити наступні висновки:

1. Усі покриття мають в своєму складі значну кількість вуглецю, що визначається підвищеною кількістю вуглецевої складової в стрижні. Як і очікувалося, найбільш значна кількість вуглецю спостерігається в покриттях, сформованих на підкладках під номером 1 (~55 ат. %), а конденсати на підкладках під номером 6 мають найнижчу концентрацію вуглецю (~22 ат. %). В проміжку між мінімальним та максимальним значеннями концентрацій вуглецю спостерігається її складна залежність від номера підкладки (див. рис. 6.4). Таким чином поставлена задача отримання покриттів, що мають в своєму складі підвищену концентрацію вуглецю, виконана.

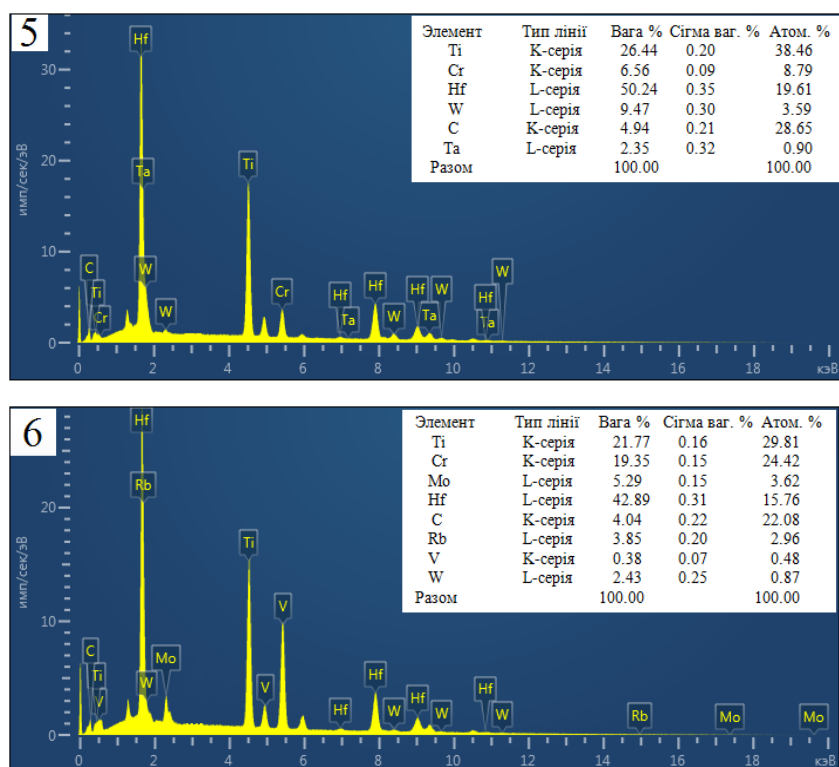


Рисунок 6.3– Характеристичні рентгенівські спектри і відповідні до них елементні склади покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al (номера рис. відповідають номерам підкладок, на яких сконденсовані покриття).

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

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

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

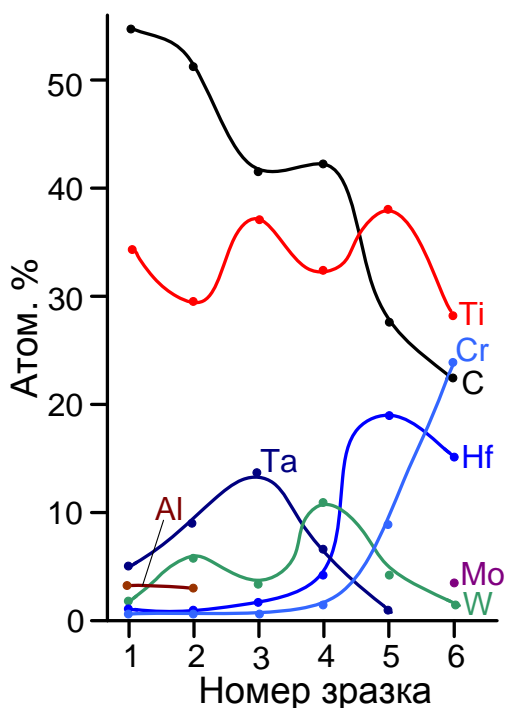


Рисунок 6.4– Залежності концентрацій основних хімічних елементів в покриттях від номера підкладки

6.2.2 Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів.

На рис. 6.5 представлені рентгенограми від покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Розрахунки рентгенограми від першого зразка показали, що

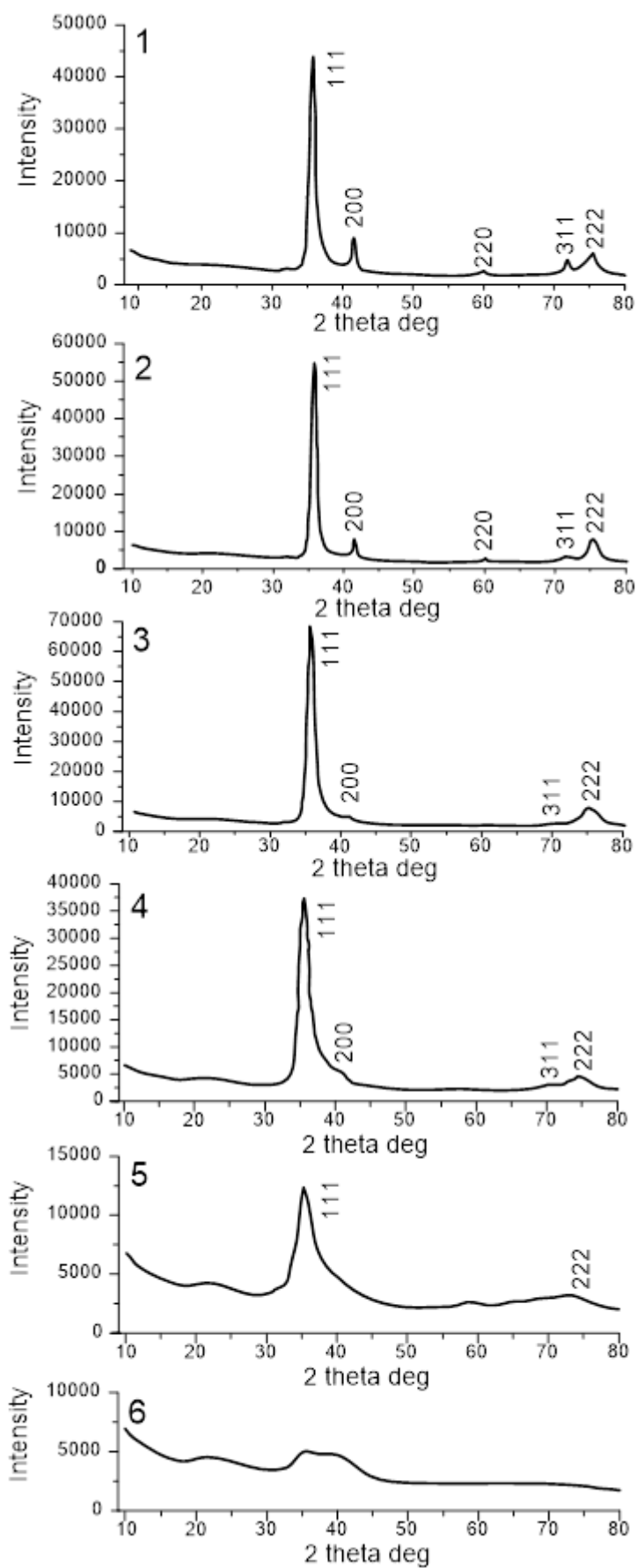


Рисунок 6.5—Результати рентгенофазових досліджень покриттів покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і Al

його фазовий склад відповідає ГЦК решітці просторової групи $Fm\bar{3}m$ з періодом 0.4340 нм. Маючи на увазі елементний склад покриттів, що сконденсовані на підкладці 1, можна стверджувати, що він є основою сполуки TiC . Визначений період решітки дещо перевищує табличний ($a=0.4327$), що пояснюється заміщенням Ti в решітці такими елементами, як Ta , W і Hf (див. рис. 6.2 і 6.4). При цьому рентгенофазові дослідження показали, що при переході до зразків під номером 2 і потім 3 на рентгенограмах залишаються дифракційні максимуми з індексами 111 і 222, що вказує на добре виражену відповідну текстуру росту. Одночасно з цим відбувається розширення дифракційних максимумів та поступове збільшення періоду ГЦК решітки до 0.4435 нм, що вказує на процес структурного розупорядкування в результаті підвищення концентрацій таких елементів, як Ta , W і Cr (див. рис. 6.4). Логічним завершенням зазначеного процесу є перехід до аморфної фази в зразку 6, що є наслідком суттєвого підвищення концентрації Cr і Hf .

Динаміка процесу аморфізації та відповідні зміни елементних складів вказують на утворення твердих розчинів за умови ослабленої взаємної дифузії різних атомів і, як наслідок, неможливості утворення інтерметалідних сполук або вкраплення кристалічних фаз окремих металів. При цьому однорідно перемішана система атомів в покриттях також унеможливорює утворення карбідів окремих металів [47].

На рис. 6.6 представлені результати дослідження за допомогою ПЕМ мікроструктури та фазового стану плівок, сконденсованих на відколки KCl . Номера зображень мікроструктур та відповідних до них електроннограм відповідають номерам підкладок, що схематично зображені на рис. 6.1. На відміну від попереднього експерименту, при формуванні досить тонких конденсатів (~ 80 нм) на відколках KCl відповідальний за адгезію прошарок Cr не формувався.

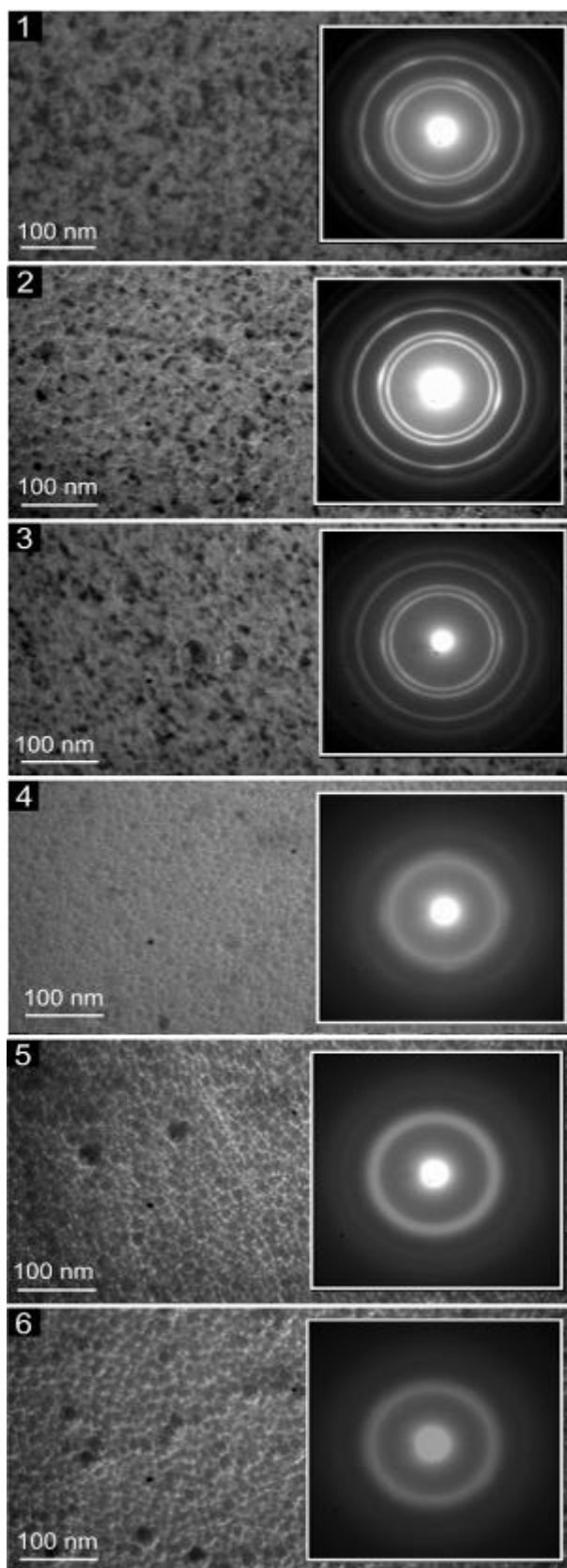


Рисунок 6.6–Зображення мікроструктур та електронограм, отриманих при ПЕМ–дослідженнях багатокomпонентних покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C

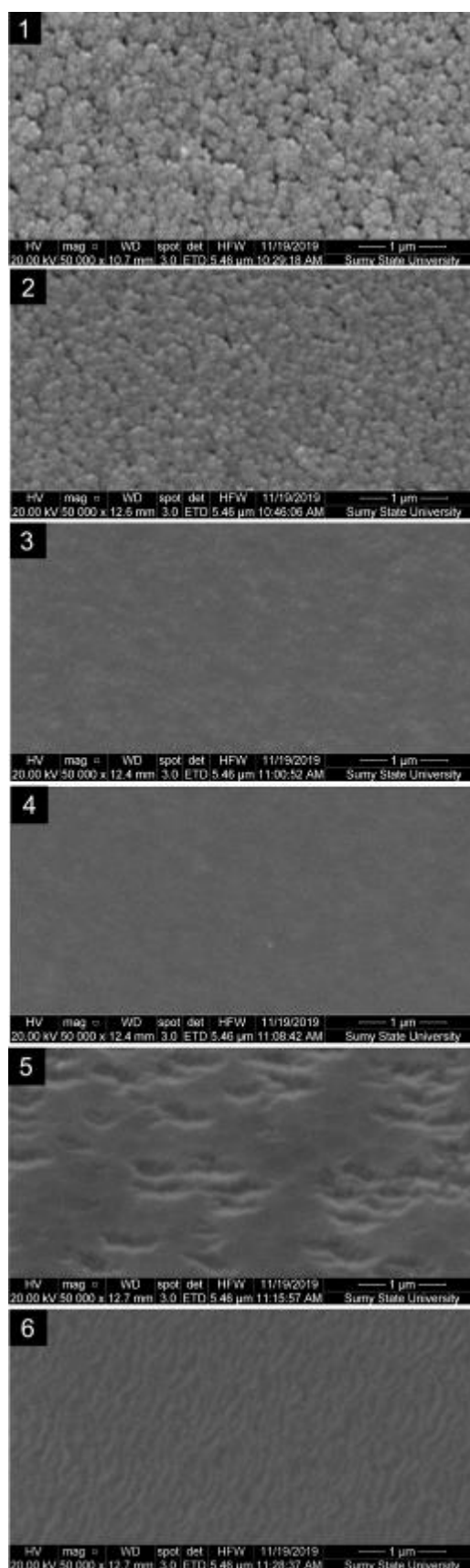


Рисунок 6.7–Зображення морфології поверхонь покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C

Так в цьому випадку після розміщення підкладки 1 нижче елементу стрижня із хрому, а також після включення розпилювача стрижня та його знегажування на протязі 5 хвилин живлення розпилювача стрижня відключалося і підкладки разом з трубою переміщувалися в положення, яке зафіксовано на рис. 6.1. В подальшому знову підключалося живлення розпилювача стрижня і проводилося нанесення покриття на протязі 1.5 хвилин без переміщення підкладок відносно стрижня. При цьому температура підкладок складала близько 300 °С. Така побудова експерименту дозволяла отримати плівки з набором елементних складів, що відповідали положенням підкладок до елементів складеного стрижня.

Як і слід було очікувати, відповідно до елементного складу на підкладках 1, 2 і 3 відбувається формування полікристалічних конденсатів за наявності ГЦК фази з близькими до TiC періодом решітки ($a=0.34$ нм). Максимальні розміри кристалічних зерен складала приблизно 10÷15 нм. Найбільш чіткі лінії електронограм спостерігаються на плівках, що сконденсовані на підкладках під номером 2. Очевидно це пояснюється наближення елементного складу до області гомогенності сполуки TiC. Високі концентрації вуглецю на підкладці 1, та значна кількість Ta, W і Hf в конденсатах на підкладках 3 знижують інтенсивність ліній на електронограмах. З переходом до плівок, сформованих на підкладках 4, 5 і 6 відбувається поступовий перехід до аморфного стану (див. рис. 6.6). Таким чином рентгенофазові дослідження та ПЕМ– дослідження добре корелюють між собою.

Результати РЕМ–досліджень морфології поверхонь конденсатів, товщинами ~3.7 мкм, представлені на рис. 6.5. При максимальному вмісту в покриттях C, сконденсованих на підкладці під номерами 1 і 2, спостерігається формування пористих поверхневих структур, що знижує механічні властивості покриттів. Можна зробити припущення про те, що формування пористості визначається концентрацією вуглецю, яка перевищує концентрації гомогенного формування TiC. Деякою мірою це підтверджується тим, що в зразках 3, 4, 5 і 6 зі зниженою концентрацією вуглецю (> 42 ат. %) пористість відсутня.

6.2.3 Мікротвердість покриттів

Значення мікротвердості покриттів визначалося в середній частині підкладок. Характер залежності мікротвердості від номера підкладок або їх елементного складу представлено на рис. 6.8. Аналізуючи характер зміни мікротвердості можна говорити про те, що на її значення впливає, як морфологія поверхні або її пористість, так і елементний склад. Незважаючи на мінімальну концентрацію вуглецю (~22 ат. %) в покриттях, що сконденсовані на підкладках 6 та мають в своєму складі в основному Hf, Ti і Cr, також незначну кількість W і Mo, спостерігається максимальне значення мікротвердості (~21 ГПа). Необхідно зазначити, що підвищення мікротвердості в покриттях з подібним елементним складом спостерігалось нами раніше (див. рис. 6.6). Виходячи з аморфного стану покриттів з максимальною мікротвердістю можна говорити про утворення карбиду суміші Hf, Ti, Cr, W та Mo. Поряд з цим зниження мікротвердості в покриттях з максимальною концентрацією вуглецю (~55 ат. %), найбільш ймовірно, визначається наявністю розвиненою системою пор (див. рис. 6.7, №1).

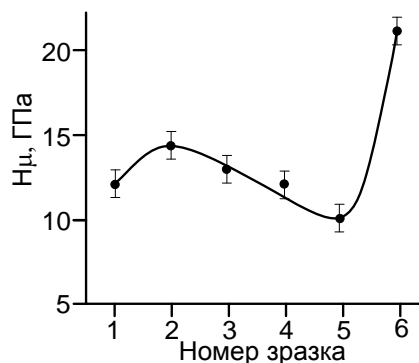


Рисунок 6.8—Залежність мікротвердості покриттів багатокomпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C від їх номера

Висновки до розділу 6

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

іонному розпиленні стрижня, складеного з шайб W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву ВТ6 і С. При цьому встановлено повну кореляцію між результатами рентгенофазового аналізу і електроннографічними дослідженнями, які свідчать про формування ГЦК-фази просторової групи $Fm\bar{3}m$ з близькими до сполуки TiC параметрами решітки за умови, коли покриття мають в своєму складі приблизно 41÷55 ат. % вуглецю і 34÷37 ат. % титану. При збільшенні в покриттях концентрації таких металів, як Ta, Hf, Ti, Mo, Cr та W спостерігається процес структурного розупорядкування, який закінчується поступовим переходом до аморфного стану. При РЕМ-дослідженнях морфології поверхні покриттів встановлено, що підвищений вміст вуглецю (~55÷52 ат. %) визначає формування розвинутої системи пор.

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

7 ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr ТА ВУГЛЕЦЮ З ГРАДІЄНТНОЮ ЗМІНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ СКЛАДОВИХ

7.1 Вступ

Відомо, що взаємодія водяного пару з поверхнею цирконієвої оболонки ТВЕЛів за умови аварійної втрати теплоносія призведе до паро–цирконієвої реакції з значним підвищенням температури. Зазначені процеси призводять до руйнування оболонки ТВЕЛів та забруднення навколишнього середовища. Так відомо, що в 2011 році паро-цирконієва реакція стала причиною аварії на АЕС «Фокусіма-1». На даний час в світовому науковому товаристві відбувається активний пошук вирішення проблеми по створенню «стійкого до аварій телерантного палива» або Accident Tolerant Fuel (ATF). В якості одного із варіантів вирішення зазначеної проблеми виступає нанесення покриттів на поверхню оболонок ТВЕЛів, які мають високу адгезію, є стійкими до значного підвищення температури, до дії радіації, до фреттинг-корозії та до утворення тріщин. Окрім того покриття на поверхні оболонок ТВЕЛів не повинні впливати на фізичні параметри активної зони ядерного реактора та зменшувати ймовірність утворення вибухонебезпечних газових сумішей з воднем. Очевидно, що в якості покриттів з зазначеним комплексом властивостей можуть виступати спеціально створені багат шарові функціонально–градієнтні композити.

До найбільш перспективних методів нанесення покриттів слід віднести магнетронне розпилення. На даний час корозійна стійкість оболонок ТВЕЛів на основі цирконієвих сплавів реалізована шляхом нанесення покриттів із Cr за наявності тугоплавких керамічним або металевим прошарків [67–71]. Окрім того покриття на основі Cr підвищують зносостійкість [69] та суттєво знижують проникнення води до оболонки твелів [67, 72]. Слід також зазначити, що при підвищенні температури до 1400 °C відбувається небажана дифузія хрому всередину оболонки твелів. Зменшити дифузійні процеси можна завдяки попереднього нанесення прошарків на основі нітриду хрому [71] або таких

металів з низьким перетином захоплення теплових нейтронів, як Ta, Mo, Nb, W [67].

В роботі [73] методом лазерного осадження отримані керамічні покриття Al_2O_3 на поверхнях сталевих ТВЕЛів для застосування в реакторах на швидких нейтронах. При цьому встановлено, що отримані керамічні покриття мають високі зносостійкість, корозійну стійкість, а також показники адгезії.

В більшості випадків руйнування оболонок ТВЕЛів відбувається при дії фреттинг-корозії, що є наслідком їх тертя об решітку тепловиділяючої збірки. Запобігти зазначеному процесу руйнування можна завдяки високій зносостійкості поверхні ТВЕЛів, що модифіковані покриттями на основі карбідів перехідних металів.

До актуальних проблем конструкційних матеріалів атомної енергетики також слід віднести їх радіаційну стійкість. В цьому зв'язку все більше звертається увага на багатокомпонентні покриття, що отримані за допомогою магнетронного або плазово-дугового розпилення сплавленої з багатьох компонентів мішені. Так в роботі [74] вивчений вплив іонного опромінення на високоентропійне покриття $(TiHfZrVNb)N$, що отримане реактивним плазово-дуговим розпиленням сплавленої мішені. На основі результатів досліджень був зроблений висновок про те, що наноструктуровані покриття $(TiHfZrVNb)N$ є радіаційно-стійкими і перспективні, як покриття оболонок ТВЕЛів. При цьому акцентується увага на високій ентropії покриттів і, відповідно, низьке значення вільної енергії Гельмгольца, що, на думку авторів [79], і визначає стійкість покриттів до радіації. Зауважимо, що такі багатокомпонентні покриття, як $(Ti,Zr)_{0.54}Al_{0.46}N$ і $(TiZrHfVNbTa)N$ також можуть бути використані в якості стійких до дії високоенергетичних часток (електронів та іонів) матеріалів [75–79], тобто мають перспективу використання в атомній енергетиці. Разом з тим отримання відтворюваних багатокомпонентних покриттів потребує створення нових більш універсальних технологічних підходів.

Таким чином досить часто в якості компонентів покриттів, що можуть бути використані для створення ATF, фігурують такі метали, як Cr, Zr, Ti, Hf, Ta,

W та вуглець. При цьому екстримальні умови функціонування покриттів в атомному реакторі, та відповідний для цього комплекс їх властивостей, вказує на необхідність їх багат шарової та багатокомпонентної будови з необхідним функціональним наповненням кожної складової. Маючи це на увазі, мета роботи полягає в створенні та апробації принципово нової системи іонного розпилення пакету пластин з зазначених металів та вуглецю для формування і подальшого дослідження елементного складу, структури та механічних властивостей отриманого багат шарового градієнтного композиту.

7.2 Методика проведення експерименту

Для отримання покриттів авторами був розроблений пристрій іонного розпилення пакету, складеного з пластин Cr, Zr, Ti, Hf, Ta і W, що закріплені в заглибленнях графітової основи (див. рис. 7.1 а). Складена з металів та вуглецю мішень мала розміри 140x54x12 мм.

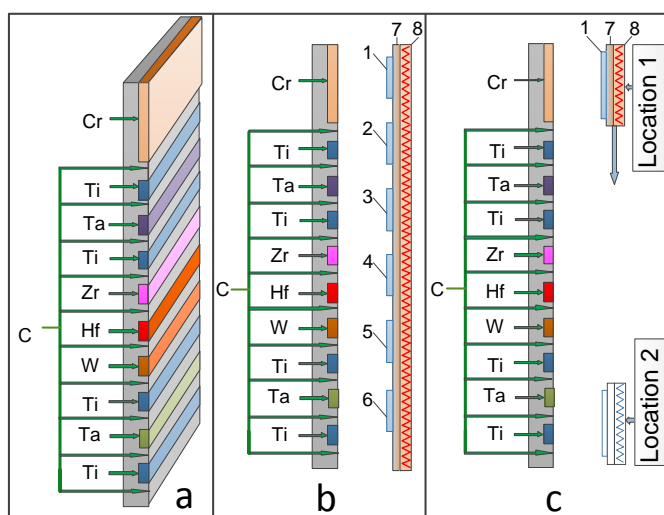


Рисунок 7.1 – Геометричні характеристики та будова мішені для іонного розпилення (а), взаємне розміщення підкладок (1,...,6) та мішені розпилення при незмінному положенні підкладок відносно мішені (б), взаємне розміщення мішені відносно підкладки 1, що поступово перепіщується в процесі нанесення покриття з положення 1 в положення 2 (с) (7–підкладкотримач; 8–нагрівач підкладок).

Слід підкреслити, що на відміну від існуючих іонних розпилювачів магнетронного типу, в запропонованому авторами розпилювачі реалізований рівномірний розподіл потоків іонів аргону, що розпилюють поверхню мішені. Для цього були використані поєднані між собою ефект порожнистого катоду та магнетронний ефект.

За умови переміщення підкладок відносно мішені з положення 1 в положення 2 (див. рис. 7.1 с), рівномірний розподіл іонного пучка по поверхні розпилення дозволяє на основі аналізу коефіцієнтів розпилення та площ складових мішені (див. табл. 7.1 і рис. 7.1 а) прогнозовано отримувати багатокомпонентні градієнтні композити з необхідними функціональними можливостями.

Так в нашому випадку витримані пропорції площ розпилення різних металів та вуглецю та їх взаємне розташування базуються на необхідності реалізації високої адгезії покриттів, їх стійкості до радіаційного випромінювання в поєднанні з високими трибологічними характеристиками карбиду суміші металів.

Перш за все зазначимо, що в усіх експериментах по отриманню конденсатів був використаний у якості робочого газу Ar, який попередньо піддавався глибокій очистці за методикою [27]. Тиск робочого газу при його безпроточному напуску складав 1.5 Па, а підведена до розпилювача потужність становила ~90 Вт. Температура підкладок для різних експериментів змінювалася в межах 280÷350 °С.

В першій серії експериментів, для дослідження покриттів за допомогою рентгено-фазового аналізу, растрового і просвітлювального електронних мікроскопів (PEM Inspect S50-B і PEM 125) з залучення EDX-досліджень елементного, конденсація відбувалася на нерухомі відносно мішені підкладках (1÷6) із лабораторного скла або відколів монокристалів KCl (див. рис. 7.1 b). При цьому, час осадження на скляні підкладки становив 1.5 годин, а на відколи KCl – 120 с.

Таблиця 7.1 – Коефіцієнти розпилення складових мішені при енергії іонів Ar 600 eВ.

Матеріали	Cr	Hf	Ta	Ti	W	Zr	C
Коефіцієнт розпилення	1.3	0.8	0.6	0.6	0.6	0.8	0.04

Відповідно до зазначених часів осадженні покриття на склі мали товщину 1.7÷1.9 мкм, а на КСІ –35÷40 нм. Така побудова експерименту дозволяла отримати конденсати на підкладках 1÷6, елементний склад яких деякою мірою відповідав розташуванню складових металів та вуглецю в мішені. Також слід зазначити, що сформовані в першій серії експериментів конденсати на підкладках 1÷6 виступають в якості шести прошарків в покриттях, що сформовані в другій серії експериментів, тобто при поступовому переміщенні підкладки з положення 1 в положення 2 (див. рис. 7.1 с). При цьому в третій серії експериментів були використані підкладки із полірованої сталі 12Х18Н10Т, скла або сіталу, які пеміщувалися на протязі 3.5 годин. При цьому середня товщина покриття становила 3. 9 мкм.

Дослідження фазового стану покриттів, що отримані на склі в першій серії експериментів проводилося з використанням приладу ДРОН 4. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначалася для покриттів другої серії експериментів з використанням приладу МПТ-3. При цьому нормальне навантаження на індентор становило 0,196 Н, а похибка вимірювання мікротвердості в середній частині підкладок не перевищувала 5 %.

7.3 Результати дослідження покриттів та їх обговорення

7.3.1 Елементний склад покриттів

Для першої серії експериментів визначений елементний склад покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. EDX–дослідження елементного складу покриттів проводилося за умов енергій електронів 10 кеВ, що виключало

взаємодію електронів з підкладкою. Із представлених на рис. 7.2 залежностей елементних складів покриттів від міста розташування підкладок або від їх номера (див. рис. 7.1 b), були зроблені наступні висновки:

а) Основою покриття на підкладці 1 є Cr, концентрація якого поступово знижується від ~ 65 ат. % (на підкладці 1) до приблизно 8 ат. % (на підкладці 6). Значна концентрація хрому в покриттях, що сконденсовані підкладках 1, 2 і 3 визначається відносно високим коефіцієнтом розпилення Cr (див. табл. 7.1) та підвищеною площею розпилення складової із Cr (див. рис. 7.1 a). Поряд з цим підвищена концентрація Cr на підкладках 4 і 5 говорить про градієнтну зміну його концентрації, що є наслідком косинусоїдального розподілу розпилених атомів за напрямками, а також можливого їх руху за дифузійним характером.

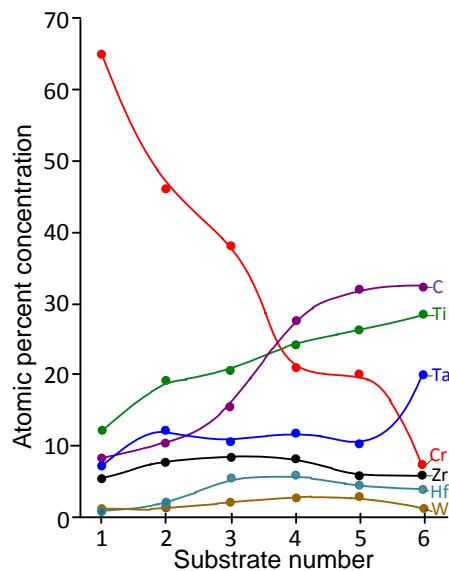


Рисунок 7.2 – Залежності атомної концентрації складових в покриттях від номера підкладок, на які вони сконденсовані. Зі збільшенням номера підкладки відбувається перехід до конденсатів, основу яких повинні складати карбіди суміші металів.

Виходячи з особливостей побудови експерименту першої серії, можна говорити про те, що представлені на рис. 7.2 залежності концентрацій по суті представляють розподіл елементного складу за товщиною покриттів, отриманих в другій серії експериментів.

На рис. 7.3 представлені результати досліджень елементного складу покриттів, що отримані в другій серії експериментів, тобто при поступовому переміщенні підкладки з положення 1 в положення 2 (див. рис. 7.1 с). Необхідно зазначити, що представлені на рис. 3 результати дослідження елементного складу носять інтегральний характер, а за фізичні властивості покриттів відповідає градієнтний розподіл елементного складу за товщиною. Разом з тим РЕМ-дослідження морфології поверхні покриттів вказують на незначну їх шосткість (див. рис. 7.3), що є позитивним результатом.

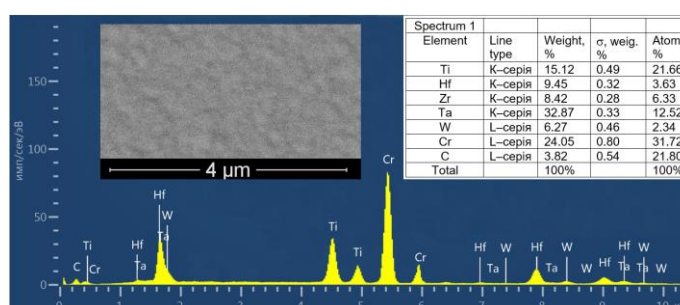


Рисунок 7.3 – Результати EDX-досліджень елементного складу покриттів та морфології їх поверхні за допомогою РЕМ.

7.3.2. Структура, фазовий склад та мікротвердість покриттів

Із представлених на рис. 7.4 рентгенограм від покриттів на склі першої серії експериментів можна зробити наступні висновки:

а. В покриттях, що сконденсовані на підкладках 1 і 2, присутні дифракційні максимуми, що вказують на наявність ОЦК решітки з міжплощинними відстанями, які приблизно на 5% перевищують міжплощинні відстані ОЦК решітки Cr. Найбільш ймовірно, така невідповідність є наслідком присутності в вузлах решітки Cr таких більш важких атомів, як W, Ta, Zr та Hf (див. рис. 7.2). При цьому поряд з дифракційними максимумами ОЦК решітка рентгенограми від покриттів на підкладках 1 і 2 мають дифракційний максимум, який при подальшій зміні елементного складу поступово стає складовим ГЦК решітки.

б. При зміні елементного складу з переходом до покриттів на підкладках 3,...,6 відбувається поступовий перехід до ГЦК решітки, основою якої є карбід суміші металів.

в. Градієнтна зміна елементного складу при переході від покриттів на підкладках 3 до покриттів на підкладках 6 (див. рис. 7.2) призводить до поступового підвищення інтенсивності дифракційного максимуму, сформованого на основі площин (111) ГЦК решітки. При цьому відбуваються не пропорційні зміни інтенсивності та міжплощинних відстаней інших дифракційних максимумів (див. рис. 7.4, підкладки 3,...,6), що пояснюється складністю процесів формування кристалічних решіток багатокомпонентних систем.

Додаткова інформація щодо мікроструктури та фазового стану конденсатів на відколах КСІ була отримана за допомогою ПЕМ –досліджень (див. рис. 7.5). Аналізуючи характер змін форми електронogram при зміні елементного складу плівок в напрямку від підкладки 1 до підкладки 6, можна говорити про поступовий перехід від ОЦК решітки на основі Cr до ГЦК решітки карбїду суміші металів, що підтверджує результати рентгено-фазових досліджень. Розрахунки за допомогою електронogram міжплощинних відстаней приблизно співпадають з розрахунками за допомогою рентгенограм. При цьому конденсати мали дрібнодисперсну будову з максимальними розмірами зерен ~10 нм.

Звертає на себе увагу скручування плівок, що сконденсовані на підкладках 4, 5 і 6 після їх відокремлення від підкладки (див. рис. 7.5). Можна припустити, що таке скручування відбувається за рахунок зміни механічних властивостей з товщиною плівок.

Розглянемо результати досліджень покриттів, отриманих в другій серії експериментів. Перш за все встановлено, що сформовані за цих умов покриття на натрій-кальцієвому склі після зниження температури до кімнатної облущувалися з поверхні підкладки. Оскільки після такого облущування поверхня скляної підкладки мала значну шорсткість можна стверджувати, що відшарування покриттів відбувалося з фрагментами скла.

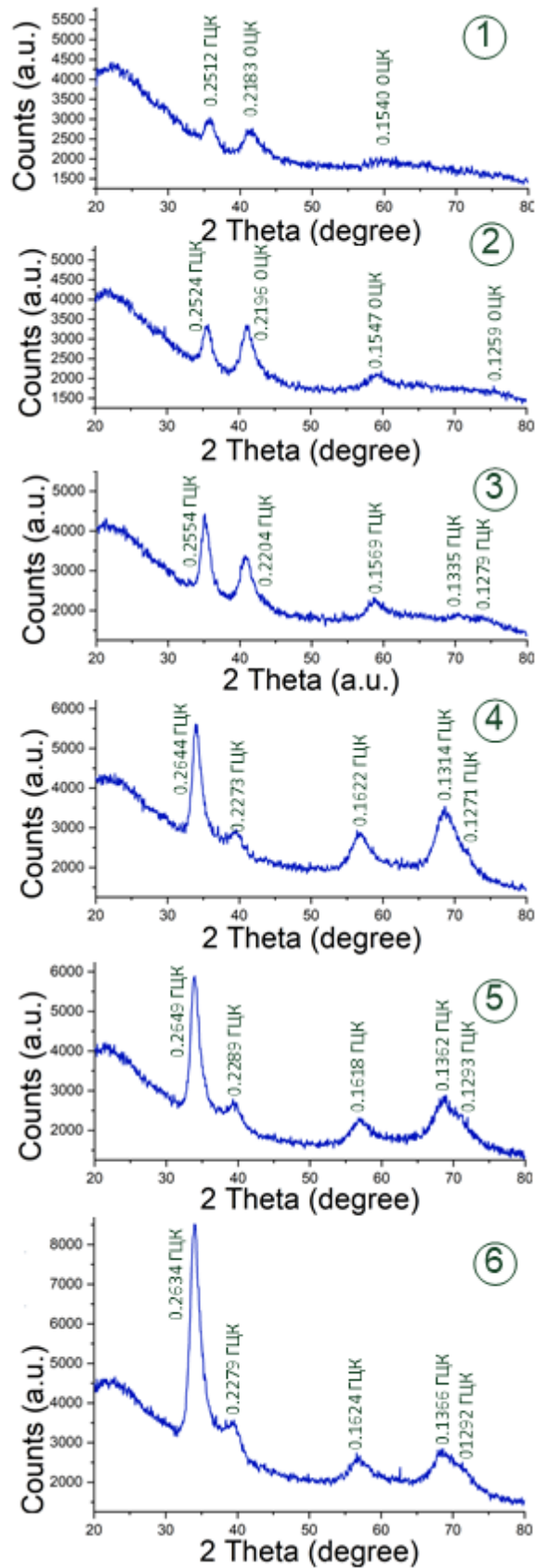


Рисунок 7.4 – Рентгенограми, отримані при дослідженні покриттів першої серії експериментів. Номера рентгенограм співпадають з номерами скляних підкладок, на які сконденсовані покриття.

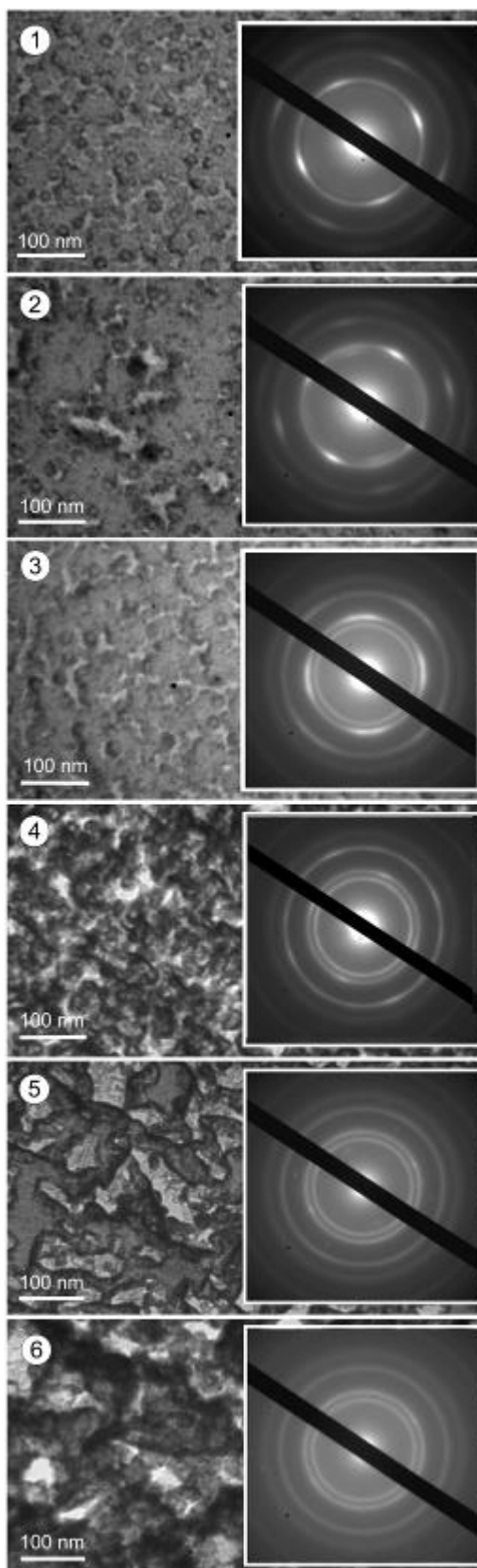


Рисунок 7.5 – Мікроструктура та відповідні до неї електронограми, що отримані за допомогою ПЕМ –досліджень конденсатів на відколках монокристалів КСІ. Номера електронограм і мікроструктур співпадають з номерами підкладок (див. рис. 1 б).

Цей факт свідчить про високу адгезію покриттів на склі, а також про значні механічні напруги, що виникають за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення натрій–кальцієвого скла і покриття. Разом з тим покриття, що сформовані на сіталі або поверхні полірованої сталі 12Х18Н10Т від поверхні зазначених підкладок не відлущувалися за будь яких умов. При цьому мікротвердість таких покриттів, що вимірювалася в середній частині підкладок із сітала становила $24 \div 28$ ГПа, а із сталі – $23 \div 25$ ГПа.

Висновки до розділу 7

В роботі вперше показані функціональні можливості принципово нового розпилювача пакету пластин. Найбільш важливою відмінністю таких пристроїв в порівнянні з добре відомими магнетронними розпилювачами є рівномірний розподіл іонних потоків по поверхні розпилення значної площі.

На основі проведеного комплексу досліджень структури, фазового та елементного складів за допомогою РЕМ, ПЕМ та рентгенофазового аналізу встановлено, що отримані в першій серії покриття на підкладках 1 і 2 мають в своєму складі підвищену концентрацію Cr (до 65 ат. %) і відповідну до цього ОЦК решітку з підвищеним значенням міжплощинних відстаней. Поряд з цим градієнтна зміна елементного складу при переході від покриттів на підкладках 3 до покриттів на підкладках 6 визначає поступовий перехід до ГЦК решітки карбиду сумішів металів з одночасною непропорційною зміною міжплощинних відстаней та інтенсивності дифракційних максимумів.

Сформовані в другій серії експериментів багатокомпонентні покриття мають розподіл елементного складу за товщиною, що представлений на рис. 7.2. Маючи на увазі відому на цей час інформацію щодо радіаційної стікості покриттів, а також виходячи з мікротвердості та розподілу елементного складу за товщиною в отриманих багат шарових градієнтних композитах, можна прогнозувати можливість використання останніх в якості конструкційних матеріалів атомної енергетики.

8. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ ПОКРИТТІВ ТА ПРИ ЇХ ОКИСЛЕННІ В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ

На заключному етапі виконання проекту методом EDX були досліджені зміни елементного складу покриттів за умов їх окислення в атмосфері повітря при температурі 600 °С на протязі 30 хвилин. Початок окислення був реалізований внесенням зразків в заздалегідь розігріту муфельну піч, а закінчення окислення – видаленням зразків із печі.

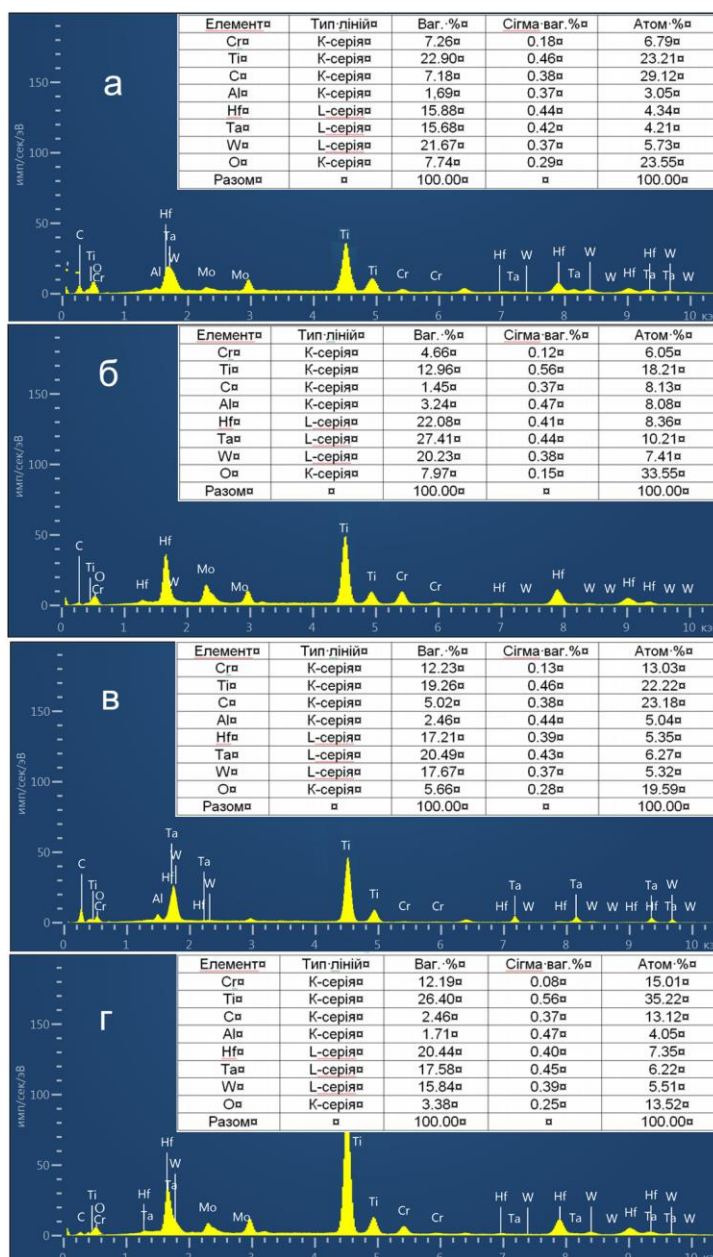


Рис. 8.1. Елементні склади покриттів після їх окислення в атмосфері повітря при температурі 600 °С протягом 30 хвилин.

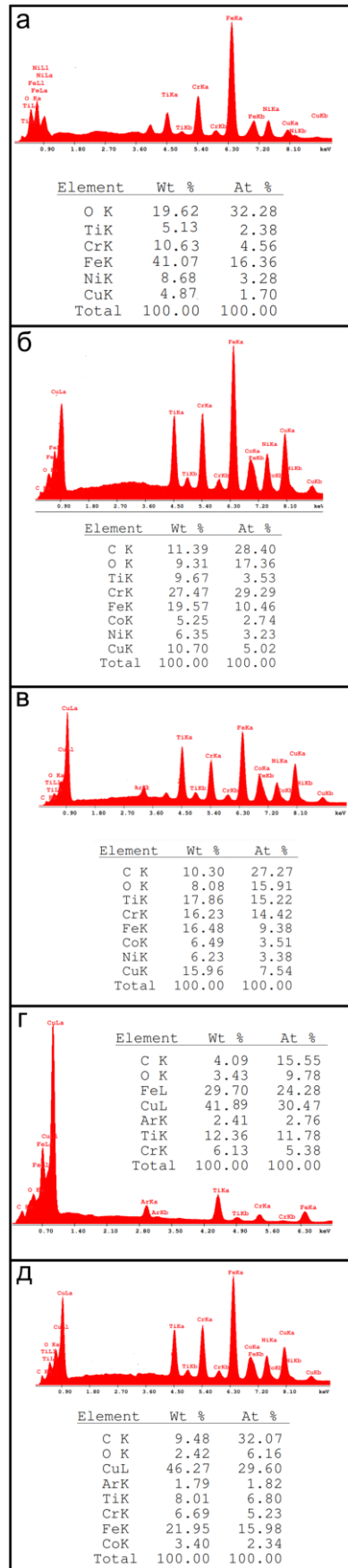


Рис. 8.2. Елементні склади покриттів після їх окислення в атмосфері повітря при температурі 600 °С протягом 30 хвилин.

При цьому були проведені одночасне окислення чотирьох та п'яти зразків, що мають різні елементні склади. Ступінь окислення визначалася процентним вмісту кисню в зразках. Слід зазначити, що, як показали дослідження елементного складу покриттів до їх окислення, вміст кисню в останніх не перевищував 1.5 ат. %. На основі аналізу елементних складів покриттів після їх окислення (див. рис. 8.1 і 8.2) можна зробити наступні висновки:

а) Майже в усіх випадках підвищення концентрації вуглецю приблизно до 30 ат. % стійкість до окислення підвищується. В якості критерія такої стійкості виступає відповідне зниження кисню. При цьому за умов відсутності вуглецю в покриттях підвищується атомна концентрація кисню до 32 % (рис. 8.2 а). Найбільш ймовірно що зазначене підвищення стійкості до окислення визначається формуванням стійких до окислення карбідів.

б) Перехід від зразків, що мають в своєму складі Ti, Cr, Al, Hf, Ta і W (див. рис. 8.1) до зразків з такими складовими, як Ti, Cr, Fe, Ni і Cu спостерігається незначне підвищення стійкості до окислення. Така закономірність можливо пов'язана з тим, що покриття на основі Ti, Cr, Al, Hf, Ta і W, як показали РЕМ – дослідження мають більш розвинену поверхню.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий технологічний підхід отримання багатокомпонентних покриттів шляхом іонного розпилення стрижня, що складений із шайб різних хімічних елементів і співвісно розташований в трубі з внутрішнім діаметром 39 мм. Для отримання покриттів було використано три варіанти стрижнів, що складені з різних наборів металів та вуглецю.

2. При виконанні проекту була проведена модернізація іонного розпорошувача стрижнів, що дозволило збільшити довжину розпорошеного стрижня від 25 до 140 мм, а також знизити тиск робочого газу від 10 до 3 Па. Це, в свою чергу, дозволило зменшити час нанесення покриття на всю внутрішню поверхню труби за умови, коли її довжина перевищує довжину розпорошувального елемента. При цьому розпорошення стрижня значної довжини також дозволяє формувати покриття у вигляді композитів, що складаються з шарів різних хімічних елементів. Основа цієї модернізації полягає в тому, що циліндричний корпус катода був виконаний із сітки. При цьому довжина пустотілого сітчатого корпусу катода співпадала з усією довжиною розпорошувального елемента. За підсумком проведеної модернізації направлена до розгляду заявка на патент України.

3. Розвинута математична модель масоперенесення розпорошеної речовини в розпорошувачі складених стрижнів дозволяє оцінювати і прогнозувати розподіл молярних часток компонентів осаджуваного покриття на внутрішній поверхні труб малих діаметрів (від 4 см). Запропоновані рівняння враховують косинусоїдальний кутовий розподіл розпорошених атомів та їх розсіяння при взаємодії з частинками робочого середовища. Результуючі розподіли молярних часток компонентів представлені залежно від діаметру труби, діаметру стрижня, розміру складових компонентів стрижня та координати поверхні росту в площині поперечного та поздовжнього перерізів розпорошувача.

4. Для конкретних практичних задач при отриманні покриттів високоентропійних металевих сплавів із заданими захисними властивостями

розроблена математична модель дозволить детально спроектувати конфігурацію розпорошувача і визначити умови формування покриттів заданого складу. Слід зазначити, що модель також потребує уточнення і порівняння з експериментальними розподілами молярних часток для конфігурації стрижня у вигляді послідовності шайб.

5. Виготовлений пристрій для розпорошення стрижнів і нанесення покриттів на внутрішню поверхню труби, діаметром 40 мм, в середині якої розміщений тримач для підкладок, що в свою чергу оснащений нагрівачем на основі галогенних ламп. Крім цього, також розроблений і виготовлений механізм переміщення труби відносно розпорошувального стрижня.

6. За допомогою розпорошення стрижнів, що складені із шайб різних хімічних елементів, отримані відповідні покриття широкого спектру елементних складів (Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu). За допомогою растрової та електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, а також рентгенофазового аналізу проведені дослідження елементного складу та структурно–морфологічних характеристик отриманих покриттів. При цьому встановлено, що формування високоентропійних конденсатів за відсутності вуглецю визначає просторово–розподілену селективність у вигляді формування високопористих систем.

7. Для підвищення функціональності покриттів шляхом зниження пористості конденсатів додатково отримані та досліджені конденсати систем Ti-Cr-Fe-Co-Zr-Cu-C, Ti-Cr-Fe-Co-Ni-C та Ti-C-Ni-Cr-C. При цьому встановлено, що введення вуглецю визначає формування конденсатів за відсутності пор і з підвищеною мікротвердістю ($1800 \div 2700$ кГ/мм²), що є важливим результатом виконання проекту.

8. Комплексні дослідження структури та фазового стану покриттів з широким спектром елементних складів за допомогою ПЕМ і рентгенофазового аналізу показали, що покриття з наближеними до еквіатомних елементними складами формуються у вигляді аморфної фази. Поряд з цим покриття з високим вмістом хрому (62 ат. %) мають в своєму складі відповідну до цього елементу ОЦК решітку, а покриття, в складі яких переважають вуглець та титан, очікувано

мають в своєму складі ГЦК-решітку TiC. Як правило, покриття з зазначеними ГЦК і ОЦК решітками мають полікристалічну дрібнодисперсну будову з розмірами зерен, що не перевищують 20 нм.

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

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

11. За умов підвищення концентрації вуглецю приблизно до 30 ат. %, стійкість до окислення при температурі 600 °C різних за елементним складом покриттів також підвищується. При цьому при відсутності вуглецю в покриттях окислювальні процеси підвищують атомну концентрацію кисню до 32 %, що свідчить про їх низьку стійкість до окислення. Найбільш ймовірно підвищення стійкості до окислення визначається формуванням карбідів, що активно окислюються при більш високих температурах.

СПИСОК ПРАЦЬ

1. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Корнющенко Г.С. Самоорганізація селективних процесів квазірівноважної конденсації: монографія. – Суми: видавничо-виробниче підприємство «Мрія», 2018. – 300 с.
2. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, Г. С. Корнющенко. Заявка на патент України на винахід № а 2018 12115 від 07.12.2018. Рішення про видачу патента № 18838/3А/20 від 21.08.2020.
3. Kosminska, Y.O., Perekrestov, V.I. Mass transfer model of sputtering from rod-like targets for synthesis of multielement nanocoatings. In: Pogrebnyak A., Novosad V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. – Springer, Singapore, 2019. – pp.61-69.
4. Kosminska Y.O., Perekrestov V.I. Self-organized Growth by Sputtering and Other PVD Techniques. In: Pogrebnyak A., Novosad V. (eds) *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. – Springer, Singapore, 2019. – pp.71-79.
5. Корнющенко Г. С., Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Домник А.С. Отримання та фізичні властивості покриттів системи (CrCoNiFeTi)C // *Металофізика та новітні технології*. – 2021. Прийнято до друку.
6. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Kornyushchenko G.S., Gannych Yu.V., Gedeon O. Formation and physical properties of multicomponent coatings sputter-deposited from Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C segmented target // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2020. –Vol.12, No 1. – 01005 (6 pp).
7. Kosminska Y.O., Kornyushchenko G.S., Gannych Y.V., Perekrestov V.I. Obtaining and physical properties of coatings of multicomponent systems based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al and C // *Journal of Superhard Materials*. – 2020. – №6. – P.30-38.
8. Perekrestov V.I., Kosminska Y.O., Gannych Y.V., Kornyushchenko G.S. Regularities of structure formation and physical properties of multilayer composites based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2020. – V.21, N.2. – P.347-354.

9. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Gannych Yu.V. Structure formation of coatings based on Cr, Hf, Ti, Ta, W, Zr and carbon with gradient change of the components concentrations // *Functional Materials*. – 2020. – V.27, No.4. – P.1–6.

10. Космінська Ю. О., Перекрестов В. І., Корнющенко Г. С. Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра // *Металофізика і новітні технології*. – 2019. – Т. 41, No. 6. – сс. 733–749.

11. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Dyoshyn B.V. Structure and composition of (CrCoNiWTaHfZrTi)C coatings obtained by magnetron sputtering of a rod-like segmented target // *Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2019)*. September 15-20, Odessa, Ukraine. – P.01TFC45.

12. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Dyoshyn B.V. Fabrication of multicomponent carbide coatings by modified magnetron sputter deposition // *Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2019)*. September 15-20, Odessa, Ukraine. – P. 01TFC39.

13. Perekrestov V., Gannych Yu., Kosminska Yu. Obtaining and Characterization of Multicomponent Gradient Multilayer Carbide Coatings // *Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties"*. November 9-13, Vol. 1, ID 01TFC08 (2020). In Press.

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

15. Kosminska Yu.O., Kornyushchenko G.S., Natalych V.V., Perekrestov V.I. Formation of Multicomponent Metal Coatings on Inner Surfaces of Low Diameter Pipes // *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and*

Nanosystems (May 20-25, 2019). Abstract book. / Ed. by Prof. V.V. Prokopiv. – Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2019. – P. 152.

16. Kosminska Yu.O., Perekrestov V.I., Gannych Yu.V. Formation of multicomponent gradient protective coatings on the basis multimetal system and carbon // Abstract Book. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2020), 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. – P.45.

17. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Ганніч Ю.В., Корнющенко Г.С. Формування багат шарових композитних захисних покриттів на основі С, Al, Cr, Hf, Mo, Ta, Ti, W // Матеріали конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2020». Київ. 9-11 червня 2020 р. – с. 35.

18. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Ганніч Ю.В. Структурування багатоконпонентних покриттів на основі Cr, Hf, Ti, Ta, W, Zr та вуглецю, сформованих розпиленням стрижневої складеної мішені // Матеріали конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2020». Київ. 9-11 червня 2020 р. – с. 36.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Пат. 57940А UA, МПК 7 С23С14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 57940А UA, МПК 7 С23С14/35 В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2001107033; Заявл. 16.10.2001; Опубл. 15.07.2003, Бюл. №7. – 1 с.

2. Plasma under control: Advanced solutions and perspectives for plasma flux management in material treatment and nanosynthesis / O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, et al. // Appl. Phys. Rev. – 2017. – V. 4, No. 4. – P. 041302.

3. Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis / I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2013. – V. 31, No. 5. – P. 050801.

4. Anders A. High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition // Surf. Coatings Technol. – 2010. – V. 204, No. 18–19. – P. 2864–2868.

5. Han J.G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2009. – V. 42, No. 4. – P. 043001.

6. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. – 2000. – V. 56, No. 4. – P. 159–172.

7. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends / J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, et al. // Thin Solid Films. – 2005. – V. 475, No. 1. – P. 208–218.

8. Пат. 92525 UA, МПК МПК С23С 14/35, С23С 14/24, H01J 27/02. Розпилювальний пристрій для нанесення у вакуумі надпоруватих покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки: 92525 UA, МПК МПК С23С 14/35, С23С 14/24, H01J 27/02 В.І. Перекрестов, О.А. Мокренко, Ю.О. Космінська (Україна) – № а 2008 14040; Заявл. 05.12.2008; Опубл. 10.11.2010, Бюл. №21. – 4 с.

9. Пат. 80775 UA, МПК 51 С23С14/35. Пристрій для формування вакуумних конденсатів: Пат. 80775 UA, МПК С23С14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська,

А.С. Корнющенко (Україна) – №200601412; Заявл. 13.02.2006; Опубл. 25.10.2007. Бюл. №17. – 1 с.

10. Пат. 37359 UA, МПК C23C 14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 37359 UA, МПК C23C 14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, О.А. Мокренко, Б.В. Дьошин (Україна) - № и 2008 07821; Заявл. 09.06.2008; Опубл. 25.11.2008, Бюл. №22. – 3 с.

11. Пат. 57952 UA, МПК 7 C23C14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Патент на винахід. 57952 UA, МПК 7 C23C14/35 / В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №2002010166: Заявл. 04.01.2002; Опубл. 15.07.2003, Бюл.№ 7. – 1 с.

12. Пат. 69723 UA, МПК 7 C23C14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 69723 UA, МПК 7 C23C14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – № 20031110641; Заявл. 25.11.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.

13. Пат. 69974A UA, МПК 7 C23C14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 69974A UA, МПК 7 C23C14/35 В.І. Перекрестов, О.Д. Погребняк, Ю.О. Космінська (Україна) – №20031211885; Заявл. 18.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. №9. – 1 с.

14. Пат. 76257 UA, МПК C23C14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: Пат. 76257 UA, МПК C23C14/35 В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська (Україна) – №20040604942; Заявл.22.06.2004; Опубл. 17.07.2006, Бюл.№7. – 1 с.

15. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н., Косминская Ю. А., Кононенко И. Н. Структура конденсатов системы Ni–Cu, полученных при ионном распылении составных стержней // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 203–210.

16. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. – 2017. – V. 122. – P. 448–511.

17. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. – 2014. – Т. 82, № 11. – С. 1027–1061.

18. В.Н. Черняев, Физико-химические процессы в технологии РЭА. – Москва: Высшая школа, 1987. – 528 с.
19. Глэнг Р. Вакуумное испарение, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 9–174.
20. Depla D., Mahieu S. Reactive sputter deposition. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
21. Венер Г.К., Андерсон Д.С. Физические механизмы испарения материалов под действием ионной бомбардировки (ионного распыления), в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 352–404.
22. Майссел Л. Получение пленок методом ионного распыления, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 405–460.
23. Соболев В.Д. Физические основы электронной техники. – Москва: Высшая школа, 1979. – 448 с.
24. Kumar A., Gupta M. An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review // Metals. – 2016. – V. 6, No. 9. – P. 199 (1–19).
25. Guo Sh., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Natural Sciences: Materials International. – 2011. – V. 21, No. 6. – P. 433–446.
26. Р. Глэнг, Р. Э. Холмвуд, Д. Э. Курц. Техника высокого вакуума, в: Технология Тонких Пленок. Справочник. Том 1 (под ред. Л. Майссела, Р. Гленга). – Москва: Советское радио, 1977. – С. 175–351.
27. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н. Изменение состава остаточных газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 4. – С. 1–4.
28. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev, et al. // Phys. Status Solidi B. – 2014. – V. 252, No. 2. – P. 397–403.

29. Perekrestov V.I., Korniyushchenko A.S., Natalich V.V. Formation of chromium layers under VolmereWeber conditions at critically small supersaturations // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 12–18.

30. Perekrestov V. I., Kosminska Yu. O., Korniyushchenko A. S., Latyshev V. M. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V.21, N.6. – P.1159–1167.

31. Formation of porous low-dimensional nickel systems during near equilibrium condensation in ultrapure inert environment / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, Yu. Kosminska, et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.316. – P.155–162.

32. Kosminska Yu. O., Perekrestov V. I. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 85. – P. 37–48.

33. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee. High-Entropy Alloys. – Elsevier, 2019. – 388 p.

34. И.Н. Торяник, В.М. Береснев, У.С. Немченко, Д.А. Колесников, П.В. Турбин, С.С. Гранкин, Е.В. Береснева, В.В. Ганенко. Многоэлементные покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученные вакуумно-дуговым осаждением, *Физическая инженерия поверхности*. – 2013. – Т.11, №4 – С.420–426.

35. X. Li, Y. Feng, B. Liu, D. Yi, X. Yang, W. Zhang, G. Chen, Y. Liu, P. Bai. Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V.788. – P. 485–494.

36. W. Wang, W. Qi, L. Xie, X. Yang, J. Li, Y. Zhang. Microstructure and Corrosion Behavior of (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Plasma Spraying // *Materials*. – 2019. – V. 12. – P. 694 (1–12).

37. P. Malinovskis, S. Fritze, L. Riekehr, L. von Fieandt, J. Cedervall, D. Rehnlund, L. Nyholm, E. Lewin, U. Jansson Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance // *Materials & Design*. – 2018. – V.149. – P.51–62.

38. Y.-S. Jhong, Ch.-W. Huang, S.-J. Lin. Effects of CH₄ flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (CrNbSiTiZr)C_x coatings // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V.210. – P. 348–352.

39. Sh. Yin, W. Li, B. Song, X. Yan, M. Kuang, Y. Xu, K. Wen, R. Lupoi. Deposition of FeCoNiCrMn high entropy alloy (HEA) coating via cold spraying // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2019. – V.35, No.6. – P. 1003–1007.

40. X. H. Yan, J. Sh. Li, W. R. Zhang, Y. Zhang. A brief review of high-entropy films // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 210. – P. 12–19.

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

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

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

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

45. Y.O. Kosminska, V.I. Perekrestov. Mass transfer model of sputtering from rod-like targets for synthesis of multielement nanocoatings, in *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering / A. Pogrebnyak., V. Novosad, Eds.* – Singapore: Springer, 2019, pp. 61–69.

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

47. Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Д. А. Колесников, П. В. Турбин, И. Н. Торяник Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2013. – Т. 35, № 8. – С.1061–1084.

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

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

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

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

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

53. T.-T. Shun, Y.-Ch. Du. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0,3}CoCrFeNi high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.4797. – P.157–160.

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

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

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

57. C.H. Lai, M.H. Tsai, S.J. Lin, J.W. Yeh. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 6993–6998.

58. T. J. Harrington, J. Gild, P. Sarker, C. Toher, Ch. M. Rost, O. F. Dippo, C. McElfresh, K. Kaufmann, E. Marin, L. Borowski, P. E. Hopkins, J. Luo, S. Curtarolo, D. W. Brenner, K. S. Vecchio. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. – 2019. – V.166. – P.271–280.

59. V. Braic, Alina Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V. 211. – P. 117–121.

60. J. Wang, B. Liu, C.T. Liu, Y. Liu. Strengthening mechanism in a high-strength carbon-containing powder metallurgical high entropy alloy // *Intermetallics*. – 2018. – V.102. – P.58–64.

61. L. Guo, X. Ou, S. Ni, Y. Liu, M. Song. Effects of carbon on the microstructures and mechanical properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys // *Materials Science & Engineering A*. – 2019. – V. 746. – P.356–362.

62. W. Wu, R. Zhou, B. Wei, S. Ni, Y. Liu, M. Song. Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting // *Materials Characterization*. – 2018. – V.144. – P.605–610.

63. J. Y. Ko, S. I. Hong. Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V.743. – P.115–125.

64. Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко. Розрахунок розподілу елементного складу багатокomпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметру // *Металофізика та новітні технології*. – 2019. – Т.41, № 6. – С. 733–749.

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

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

67. Nuclear fuel cladding, manufacturing processes and use against oxidation / Brachet J.- C., Billard A., Schuster F. et al. // FR patent 3025929 A1. № 1458933; fi l. 17.09.2014; publ. 21.10.2016. P. 43.

68. Вакуумно-дуговые хромовые покрытия для защиты сплава Zr1Nb от высокотемпературного окисления на воздухе / Куприн А.С., Белоус В.А., Брык В.В. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 2 (96). С. 111–118.

69. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding / Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C. et al. // *Nuclear Engineering and Technology*. 2018. Vol. 50. P. 223–228.

70. Chromium-aluminum binary alloy having excellent corrosion resistance and method of manufacturing thereof / Kim H.-G., Kim I.-H., Jung Y.-I. et al. // KR Patent 101691916 B1. № 20140141522A; fi l. 20.10.2014; publ. 27.12.2016. P. 15.

71. Investigating Potential Accident Tolerant Fuel Cladding Materials and Coatings / Daub K., Persaud S.Y., Rebak R.B. et al. // *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. 13–17 August 2017, Portland. Vol. 2. Springer International Publishing, 2018. P. 215–234.

72. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств / Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 3. С. 5–17.

73. García Ferré F., et al. Ceramic coatings for innovative nuclear systems // *Proceedings of NEA International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems*, 11– 14 July 2016, Manchester, UK. Manchester: University of Manchester, 2016 [Электронный ресурс]. URL: https://www.oecd-nea.org/science/smins4/documents/P2-3_Ceramiccoatings-for-innovative-nuclear-systems.pdf (дата обращения: 10.11.2018).

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

75. Uglov V. V., Abadias G., Rovbut A. Y., Zlotski S. V., Saladukhin I. A., Skuratov V. A., Petrovich S. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)_{0.54}Al_{0.46}N films implanted by He⁺ ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2015. – **V. 354**. – P. 269–273.

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

77. Pogrebnyak A. D., Yakushchenko I. V., Bondar O. V., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Oyoshi K., Takeda Y. Influence of implantation of Au⁻ ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHfVNbTa)N coating // *Physics of the Solid State*, – 2015. – **V. 57**, № 8. – P. 1559–1564.

78. Pogrebnyak A. D., Yakushchenko I. V., Bondar O. V., Beresnev V. M., Oyoshi K., Ivasishin O. M., Kozak C. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – **V. 679**. – P. 255–163.

79. Pogrebnyak A. D., Bor'ba S. O., Kravchenko Y. O., Tleukenov E. O., Plotnikov C. V., Beresnev V. M., Kupchishin A. I. Effect of the high doze of N⁺(10¹⁸ cm⁻²) ions implantation into the (TiHfZrVNbTa)N nanostructured coating on its microstructure, elemental and phase compositions, and physico-mechanical properties // *Journal of Superhard Materials*. – 2016. – **V. 38**, № 6. – P. 393–401.