

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

До захисту допущено  
Завідувач кафедри  
Олександр ПОГРЕБНЯК  
(підпис) (Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)  
\_\_\_\_\_ 2023р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА на здобуття освітнього ступеня  
бакалавра**

зі спеціальності 153 «мікро- та наносистемна техніка»  
освітньо-професійної програми Нанотехнології та біомедичні системи  
на тему: Дослідження морфології та елементного складу NbCuSi та  
(NbCuSi)N покриттів отриманих методом PVD.  
Здобувачки освіти групи ФЕ-91/3-0 Мойсеєнка Антона Ігоровича

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.  
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на  
відповідне джерело

\_\_\_\_\_ АНТОН МОЙСЕЄНКО  
(підпис)

Керівник старший викладач, к.ф.-м.н. Ярослав КРАВЧЕНКО \_\_\_\_\_  
(підпис)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою \_\_\_\_\_

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 р.

**ЗАВДАННЯ**

**НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ**

**Мойсєнку Антону Ігоровичу**

(прізвище, ім'я, по батькові )

1. Тема проекту (роботи): Дослідження морфології та елементного складу NbCuSi та (NbCuSi)N покриттів отриманих методом PVD.

Затверджена наказом по університету від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023р. № \_\_\_\_\_

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи): 20 червня 2023 р.

3. Вхідні дані до проекту (роботи): 1. Результати експериментальних досліджень для багатоелементних зразків на основі (Nb, Cu, Si )N . Перелік експериментальних досліджень включає наступні методики: SEM with EDS. 2. Експериментальні зразки багатоелементного покриття на металевій підкладці.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити):

1. Провести літературний огляд з теми практичної роботи. 2. Дослідження зразків методом SEM-мікроскопії з EDS. 3.Провести обробку результатів експериментального дослідження.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень):

1. Растрові мікрофотографії багатоелементних покриттів, енергодисперсійні спектри з таблицями.

6. Дата видачі завдання 10 червня 2023 р.

Керівник

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Завдання прийняв до виконання

\_\_\_\_\_  
(підпис)

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Провести літературний огляд з теми бакалаврської роботи	10.04.2023 - 7.05.2023	виконано
2	Дослідження зразків методом SEM – мікроскопії.	8.05.2023 - 15.05.2023	виконано
3	Дослідження зразків методом EDS.	16.05.2023 - 23.05.2023	виконано
4	Проведення обробки результатів експериментального дослідження	24.05.2023 - 30.05.2023	виконано
5	Завершення написання другого розділу бакалаврської роботи	1.06.2023 - 9.06.2023	виконано
6	Завершення написання третього розділу бакалаврської роботи	10.06.2023 - 15.06.2023	виконано
7	Завершення оформлення презентації та попередній захист кваліфікаційної роботи	16.06.2023 - 19.06.2023	виконано

Студент-дипломник

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник проекту

\_\_\_\_\_  
(підпис)

## АНОТАЦІЯ ЗВІТУ

Об'єктом дослідження були морфології та елементний складу NbCuSi та (NbCuSi)N покриттів.

Мета роботи - дослідження морфології та елементного складу NbCuSi та (NbCuSi)N покриттів отриманих методом PVD. Робота містить вступ і три основних розділи.

У першому розділі розглянуто види функціональних покриттів та їх структурні особливості, а саме потрійні нітридні та багатокомпонентні покриття. Також методи фізичного осадження з парогазової фази та осадження покриттів на основі нітриду металів. У другому розділі описано методи осадження і дослідження багатоелементних покриттів. Третій розділ присвячено дослідженню морфології та елементного складу інтерметалідних та нітридних покриттів серій NbCuSi та (NbCuSi)N.

Звіт викладено на 41 сторінках, містить 19 рисунків, 6 таблиць, цитована література складається з 22 джерел

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ПОКРИТТЯ, МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ, АНАЛІЗ, ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>6</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>7</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ВИДИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТІВ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ.....</b>	<b>8</b>
1.1 Функціональні тернарні нітридні покриття .....	8
1.2 Особливості застосування багатокомпонентних покриттів.....	12
1.3 Методи осадження покриттів на основі нітриду металів .....	15
1.3.1 Методи фізичного осадження з парогазової фази .....	15
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ПОКРИТТІВ.....</b>	<b>22</b>
2.1 Матеріали та особливості синтезу нітридних покриттів.....	22
2.2 Аналіз морфології поверхні нітридних покриттів.....	24
2.3 Елементний аналіз нітридних покриттів.....	27
<b>РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ТА НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ СЕРІЙ NbCuSi ТА (NbCuSi)N.....</b>	<b>30</b>
<b>ВИСНОВОКИ.....</b>	<b>38</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>39</b>

## **ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ**

PVD - Метод Фізичного Осадження

SEM - Скануючий електронний мікроскоп

ЕПТ - Електронно-Променева Трубка

ЕДС – Енергодисперсійний аналіз

РЕМ - Растровий електронний мікроскоп

ТЕМ - Трансмісійна Електронна Мікроскопія

## ВСТУП

Одним з напрямків розвитку нанотехнологій є створення нових матеріалів на основі надтвердих нанокompatитних покриттів. Для цього необхідно встановити закономірності їхнього синтезу, вивчити фазово-структурний стан матеріалу та його фізико-механічні властивості. Завдяки модифікації матеріалів покращується комплекс їх фізичних властивостей, таких як твердість, жароміцність і гідрофобність тощо.

Покриття, що синтезуються на основі нітридів перехідних металів, зокрема титану, цирконію, хрому застосовуються для покращення експлуатаційних характеристик різних інструментів, так як зазначені елементи мають високі фізико-механічні характеристики.

Функціональні властивості покриттів на основі розпорошення одного або комбінації елементів відповідає високим індустріальним вимогам сучасності. Подальше їх покращення можливо за рахунок додавання легуючих елементів, такі як бор, кремній, алюміній та інші. Завдяки новим технологіям нанесення покриттів та контролю отриманої структури, зростають функціональні можливості конденсатів.

Для отримання покриттів на основі нітридів перехідних металів найчастіше застосовуються методи PVD, зокрема вакуумно-дугове осадження (із двома або більше катодами) та метод реактивного магнетронного розпорошення. Для підвищення формування надтвердих термічно стійких покриттів застосовують спеціальні катода, які виготовлені методом вакуумного сплавлення.

Покриття можуть відрізнятись один від одного кількістю компонентів та типом цих компонентів, як, наприклад, додавання газів N<sub>2</sub> та O. Покриття можуть бути моношарові, бінарні, багатокomпонентні, високоентропійні, що впливає на їх твердість, міцність, стійкість до хімічної корозії та коефіцієнт тертя.

## РОЗДІЛ 1 ВИДИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТІВ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

Нітридами перехідних металів з високими механічними характеристиками (твердістю та міцністю) є титан (Ti), хром (Cr), цирконій (Zr). На їх основі синтезують покриття що покращують експлуатаційні характеристики вузлів тертя, деталей машин і інструментів. Але структура таких покриттів не стабільна при зміні температури змінюється їх структура та властивості. За допомогою легуючого елемента наприклад алюмінія (Al), бора (B) та кремнія (Si) можна впливати на їх структуру. Нітридні покриття бувають моношарові, бінарні, 3-4 елементні, багатошарові і високотермічні.

### 1.1 Функціональні тернарні нітридні покриття.

Потрійні нітридні покриття замінили бінарні покриття завдяки своїм кращим трибо-механічним властивостям зараз вони використовуються майже у всіх сферах промисловості. Багато людей досліджували та розробляли ці покриття для різних умов застосування але все ще існує величезний потенціал дослідження потрійних покриттів.

Незважаючи на високу твердість та щільність бінарних покриттів при потраплянні цих покриттів в атмосферу з високою вологістю або водне середовище є загроза локальної корозії що може призвести до руйнування покриття. Індивідуальні потрійні покриття на основі TiN у формі TiXN (де X - перехідний метал) забезпечують вирішення цих проблем, оскільки вони мають вищі експлуатаційні характеристики порівняно зі звичайними бінарними покриттями. Потрійні нітридні покриття (TiXN) сприяють підвищенню трибологічних, механічних і хімічних характеристик механічних компонентів, ріжучих інструментів і терміну служби імплантатів. Потрійні покриття на основі TiN почали досліджуватись і вдосконалюватись все більше за останні декілька років.



Muhammad Ghufraan та інші в своїй роботі [1] провели огляд та порівняння розробки та дослідження трибо-механічних властивостей потрійних нітридних покриттів таких як TiAlN, TiCN, TiCrN, TiSiN, TiCuN, TiMgN, TiMoN, TiVN, TiZrN, TiBN.

Адгезійна міцність потрійних нітридних покриттів. Важливим фактором для адгезії потрійних покриттів є природна підкладка, температура осадження, товщина покриття і метод осадження. Всі потрійні покриття демонструються відносно вищу адгезійну міцність на підкладці з більшою твердістю та модулем пружності порівняно з адгезійною міцністю на підкладці з меншою твердістю та модулем пружності. На рисунку 1.1 показана максимальна адгезійна міцність.

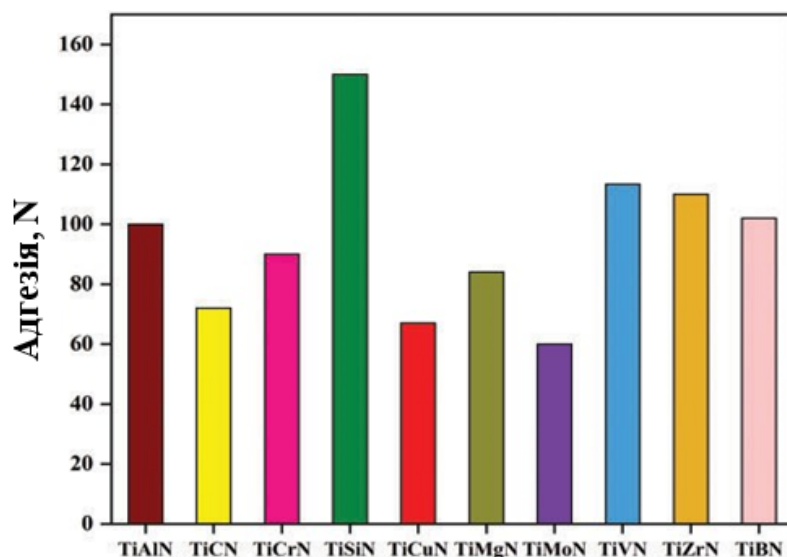


Рисунок 1.1 - Огляд максимальної адгезійної міцності, для покриттів з потрійного нітриду [1]

На основі даних, що зображені на рисунку 1 можна побачити, що TiSiN має максимальне значення адгезії (150 Н), а покриття TiMoN має мінімальне значення адгезії (60 Н). В таблиці 1.1 наведено, діапазони значень адгезії, зазначені в літературі для всіх покриттів.

Таблиця 1.1 - Діапазонів трибомеханічних властивостей, адгезії, товщини покриття та температури осадження потрійних нітридних покриттів [1] .

Покриття	Товщина, мм	Температура осадження, °C	Твердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа	Адгезія, N	Коефіцієнт тертя	Швидкість зношування м <sup>3</sup> /Nm
TiAlN	0.9–6.4	200–620	4.7–44.1	37–632	1.85–100	0.05–1.3	$2 \sim 10^{-16}$ – $1.5 \sim 10^{-5}$
TiCrN	0.008–12.5	100–560	2.8–40	296–600	12–90	0.08–0.5	Nil
TiCN	0.002–300	100–500	3.4–50.7	170–520	4–72	0.1–1.0	$7.3 \sim 10^{-16}$ – $4.5 \sim 10^{-14}$
TiSiN	0.6–10.02	200–1100	13.9–55	139.6–580	0.18–150	0.2–0.9	$1.2 \sim 10^{-15}$ – $0.97 \sim 10^{-14}$
TiCuN	1.21–30	200–900	5–40	159.8–550	12–67	0.26–0.5	$4.2 \pm 0.2 \sim 10^{-18}$
TiMgN	1.0–17	150–200	4.7–24	Nil	84	0.35–0.70	Nil
TiMoN	1.6–6.0	147–400	20.1–36.9	254.9–384	60	0.32–1.2	$7.5 \sim 10^{-18}$ – $5.4 \sim 10^{-14}$
TiVN	0.22–8.0	280–450	1.39–35	92	0.72–113.3	0.018–0.6	$2 \sim 10^{-16}$ – $4.32 \sim 10^{-13}$
TiZrN	0.1–11.0	Room temp-500	17.1–47	313.3–370.5	32–110	0.1–0.64	$1.2 \sim 10^{-16}$ – $15.1 \sim 10^{-15}$
TiBN	1.5–8.8	100–530	5.39–65	116.3–530	12–102	0.17–0.95	$3.4 \sim 10^{-16}$ – $2.6 \sim 10^{-13}$

Механічні властивості потрійних нітридних покриттів. Твердість і модуль пружності покриттів з потрійного нітриду залежать від багатьох факторів, таких як природа підкладки, адгезія, залишкові напруження, індуковані в покриттях, і процентний вміст перехідного металу в покритті TiN. Виявлено, що загалом твердість і модуль пружності покриттів з потрійного нітриду залежать від міцності зчеплення покриття з підкладкою, тобто покриття з вищою міцністю зчеплення мають відносно більші значення твердості та модуля пружності.

Як і для адгезійної міцності, були отримані результати для механічних властивостей покриттів з потрійного нітриду на різних підкладках, різних методах осадження та різних експериментальних параметрах. На рисунку 1.2 наведено максимальні значення твердості та модуля пружності. Максимальне значення твердості було отримано для

покриттів TiBN (65 ГПа), а мінімальне - для покриттів TiMgN (24 ГПа). Аналогічно, максимальне значення пружності для покриттів TiAlN (632 ГПа) і мінімальний для покриттів TiVN (92 ГПа).

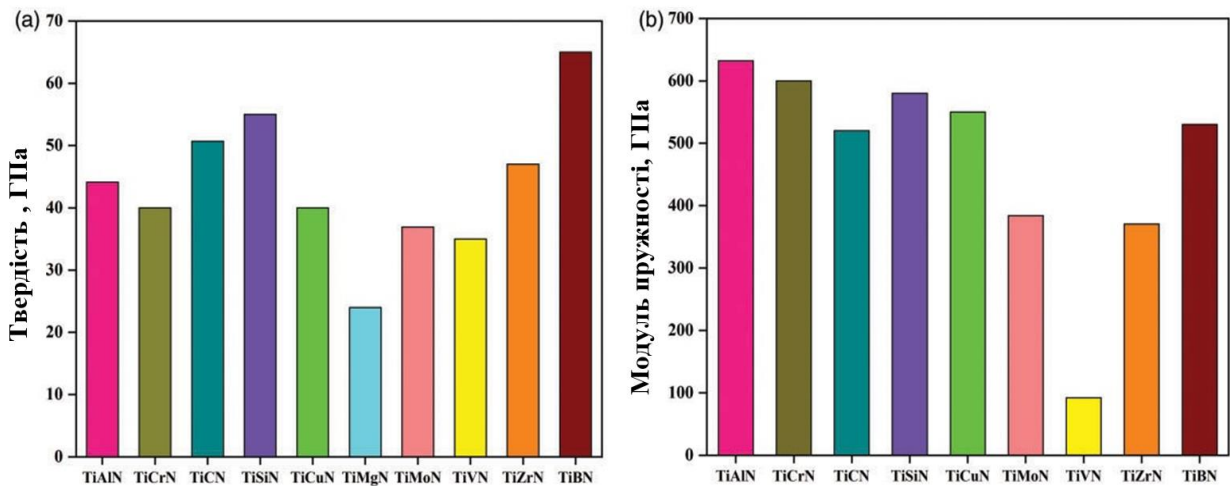


Рисунок 1.2 - Огляд максимальних значень (а) твердості та (б) модуля пружності для покриттів з потрійного нітриду [1]

Трибологічні властивості потрійних нітридних покриттів. Трибологічні властивості потрійних нітридних покриттів залежать від багатьох факторів, таких як метод осадження, параметри осадження, товщина покриття, шорсткість поверхні підкладки, твердість підкладки та покриття, модуль пружності, адгезія, параметри трибологічних випробувань та умови проведення експерименту. На рисунку 1.3 показані мінімальні значення коефіцієнта тертя та швидкості зношування, про які повідомляють в літературі різні дослідники для різних покриттів з потрійного нітриду. Видно, що мінімальний коефіцієнт зносу був зареєстрований для покриттів TiVN (0,018), а максимальний - для покриттів TiMgN (0,35). Мінімальна швидкість зношування спостерігається для покриттів TiCuN, а максимальна - для покриттів TiSiN [1].

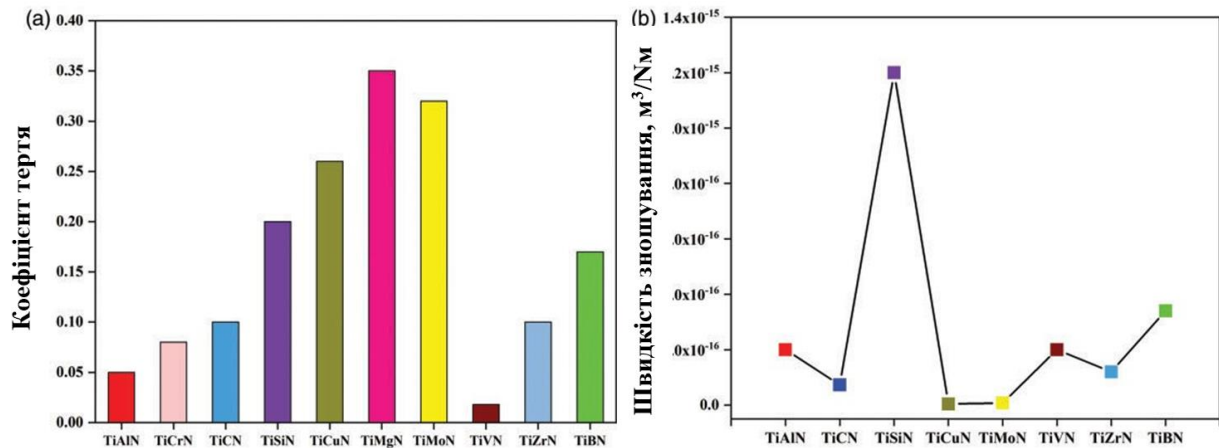


Рисунок 1.3 - Огляд мінімальних значень (а) коефіцієнтів тертя та (б) швидкості зношування, для покриттів з потрійного нітриду [1]

Потрійні нітридні покриття були використані для багатьох промислових застосувань завдяки кращим трибомеханічним властивостям, ніж бінарні нітридні покриття. Найбільш придатним методом нанесення потрійних нітридних покриттів є магнетронне розпилення. Вони мають великий попит у різних промислових застосуваннях, і існує величезний дослідницький потенціал у розробці, оптимізації та покращенні властивостей потрійних нітридних покриттів відповідно до вимог продукту.

## 1.2 Особливості застосування багатокомпонентних покриттів.

В наш час з новими проблемами промисловості та з великим розвитком вакуумних технологій розробляється все більше багатокомпонентних покриттів. Збільшується кількість легуючих елементів та їх частка в загальній масі матеріалу покриття.

Висока ентропія багатокомпонентних сплавів призводить до особливих структурних станів, зокрема до структур з рівномірно розподіленими нанорозмірними включеннями або до аморфних структур, а отже, до унікальних функціональних властивостей: високої твердості навіть після відпалу при температурах понад  $1000^\circ \text{C}$ , жароміцності, гідрофобності,

надпружності, підвищеної стійкості до зношування, корозії та окислення, високої жорсткості, міцності та в'язкості, а також до гарної втомної міцності у високотемпературних водних середовищах [2,3].

Стабільність структури і складу, а також високі експлуатаційні характеристики багатокомпонентних систем створюють великі перспективи формування на їх основі покриттів різного функціонального призначення. Використання нітридних покриттів на основі багатокомпонентних сплавів є перспективним напрямком у різних галузях техніки та біомедицини.

Такі покриття можуть мати високий модуль пружності, високу хімічну стабільність, зносостійкість та корозійну стійкість у фізіологічних середовищах, низький коефіцієнт тертя, біологічну сумісність та відмінну адгезію до поверхні, на яку наносяться захисні покриття [4,5].

Svetlana Latushkina та інші в своїй роботі [6] довели актуальність використання високоентропійних систем для отримання покриттів вакуумно-плазмовими методами з використанням систем плазмового розділення. Також дослідили корозійну поведінку в 3% розчині NaCl та визначили основні електрохімічні характеристики покриттів (Al, Ti, Fe, Cr, Ni). Оцінили термостійкість покриттів. Встановили технологічних параметрів процесу осадження на фазовий та елементний склад покриттів.

В своїй роботі вони використовували технологію вакуумного-дугового осадження з використанням плазми оптичної системи розділення плазми. За матеріали катодів були вибрані титан VT1-0 та алюміній A99 вставки виготовлені зі сталі AISI- 321. За допомогою метода енергодисперсійної рентгенівської мікрозондової спектроскопії було досліджено елементний склад покриттів. Електрохімічні характеристики покриттів визначали за допомогою потенціостата Multi Autolab M204. Вимірювання були проведені в 3% розчині NaCl.

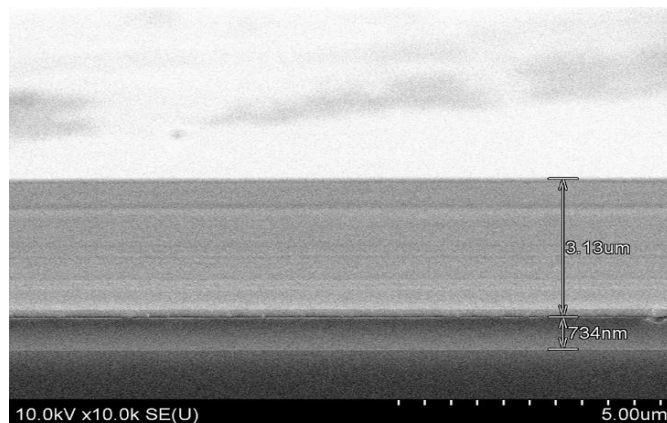


Рисунок 1.4 - Структура (Al, Ti, Fe, Cr, Ni) N покриття [6]

Структура покриттів є однорідною на ній відсутні стовпчасті кристали що є характерним для осадження цим методом. Також можна спостерігати чітку межу розподілу між покриттям та підшаром титану.

Таблиця 1.2 - Результати елементного аналізу (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N покриття при різних параметрах осадження [6].

Параметр	Значення параметрів				
Струм дуги Ti, A	80	60	60	80	80
Сукупний струм катодної дуги, A	60	100	80	80	80
Потенціал на підкладці, B	-80	-80	-80	-80	-90
Елемент	Вміст елементів у покритті, атомний %.				
N	42,82	53,35	55,39	37,40	38,04
Al	24,71	31,00	30,43	10,62	12,97
Ti	20,06	8,09	5,67	35,88	31,15
Cr	3,44	2,16	2,28	4,58	4,95
Fe	8,23	4,95	5,59	10,85	12,20
Ni	0,75	0,45	0,64	0,66	0,69

За даними експерименту можна виявити що система плазмо-оптичного розділення вплинуло на масовий перенос елементів з катодів на покриття. Вміст заліза та нікелю в покритті зменшився в порівнянні з їх вмістом в катоді. Зміна струму дуги на катодах впливала тільки на

титан і алюміній в покриттях.

Результати досліджень виявили, що зміна потенціалу зміщення в процесі осадження призводить до еволюції фазового складу від твердого розчину до суміші фаз а висока корозійна стійкість багатокomпонентних покриттів зумовлена синергетичним ефектом їх щільної нанорозмірної структури та здатність елементів, що входять до складу покриттів, утворювати поверхневі оксидні шари в корозійних середовищах. Ефект збереження підвищеної мікротвердості покриттів на твердому сплаві при нагріванні до 1000° С дозволить використовувати ці покриття для покращення експлуатаційних характеристик виробів, що працюють при підвищених температурах [6].

### **1.3 Методи осадження покриттів на основі нітриду металів.**

Всі існуючі методи нанесення поділяються на п'ять груп:

- хімічне осадження цей метод заснований на реакціях відновлення для отримання покриттів з водних розчинів солей;
- електрохімічне осадження це отримання покриттів на металах з розчинів або розплавів електролітів під дією електричного струму;
- газотермічне напилення це отримання покриття за допомогою високотемпературного газового струменя в якому частинки дисперсного металу нагріваються і прискорюються;
- вакуумне нанесення - це отримання покриттів з парогазової фази шляхом контрольованих процесів випаровування, синтезу, конденсації та адсорбції речовин покриття у вигляді окремих атомів і молекул у вакуумі;
- дифузійне нанесення - це покриття, отримане шляхом легування поверхневого шару підкладки металами та неметалами під час процесу нагрівання [7].

#### **1.3.1 Методи фізичного осадження з парогазової фази.**

Вакуумне осадження це нанесення шару покриття шляхом осадження

атомів або молекул металу на поверхню деталі при їх сублімації в умовах високого вакууму в декоративних цілях і для надання деталям певних властивостей. Такі покриття можна назвати конденсаційними тому що вони формуються на поверхні шляхом конденсації пари матеріалу покриття при відповідному тиску у вакуумі.

Формування покриття починається з потоку частинок що знаходяться в аморфному молекулярному або їх іонізуючому стані. Для отримання потоку частинок використовують термічне випромінення матеріалу, іонне розпилення та вибухове випромінення [7]. Тоді конденсаційні покриття можна поділити на термічне напилення у вакуумі (вакуумні покриття) та іонне осадження. Схема вакуум-термічного методу напилювання зображена на рисунку 1.5.

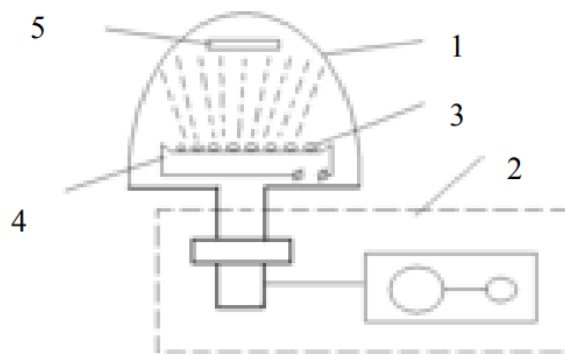


Рисунок 1.5 - Схема вакуум-термічного методу напилювання: 1 – об'єм вакуумної камери; 2 – вакуумна система; 3 – речовина, що випаровується; 4 – випарник; 5 – підкладка [8]

Метод термічного напилення заснований на властивості конденсації парів металу на поверхнях на його шляху. Метал який виступає в ролі покриття, поміщають у випарник (тигель) і нагрівають при тиску  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Па до відповідної температури. Температуру випарника задають різними методами: резистивним, індукційним або електронно-променевим. Так при відповідних значеннях параметрів процесу (температура підкладки, швидкість



конденсації пари металу, фізико-хімічні властивості матеріалу покриття і підкладки і ін.) можна отримати щільне, міцно зчеплене з основою покриття [8].

Іонне осадження в свою чергу можна поділити на:

- Термічне напилення у газовому розряді (іонні покриття). З назви можна сказати що їх отримують термічним напилення у газовому розряді. Катодом слугує підкладка а в ролі випарника анод тліючого розряду. Нагрів металу відбувається стандартними методами. При зниженому тиску 0,1-1 Па металева пара проникає в плазму тліючого розряду збудженого між підкладкою і випарником. Пари металу частково іонізовані, а іони прискорюються електричним полем підкладки і конденсуються на підкладці разом з випаровуваними незарядженими частинками металу, при цьому ступінь іонізації атомів металу невелика.

Характерною особливістю цього процесу є іонне бомбардування поверхні (рисунок 1.6 ) підкладки як перед осадженням так і в процесі формування покриття. На рисунку 1.7 зображена схема установки для іонного осадження покриття.

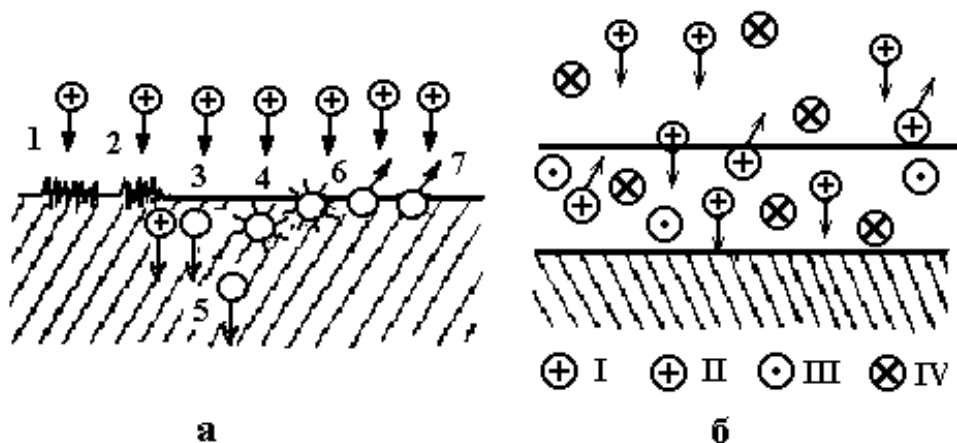


Рисунок 1.6 - Іонне бомбардування поверхні [8]

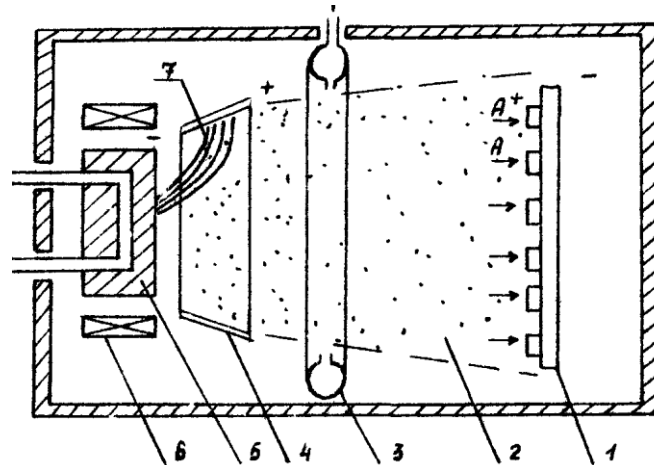


Рисунок 1.7 - Схема установки для іонного осадження покриття. 1-підкладка, 2-плазма, 3-колектор подачі газу, 4-анод, 5-охолоджений катод, 6-магнітна катушка [8]

- Вакуумно плазмово-дуговий метод. Такі покриття формуються з потоком іонів джерелом яких є плазма вакуумної дуги. Залежно від параметрів розряду це може бути дуга, що горить у вигляді мікроточок на катоді, які витрачаються (випаровуються) - матеріал покриття; вакуумна дуга з розподіленим розрядом на катоді, яка використовується вгору з власним споживанням, вакуумна дуга з анодом і невитратним порожнистим катодом.

Ступінь іонізації плазми вакуумної дуги для атомів металу досягає більше 90 %. Швидкості конденсації плазمو-дугових покриттів можуть досягати 1- 2 мкм/хв. Введення у вакуумну камеру легуючих газів і іонізація цих газів у розряді дозволяє отримувати потоки з регульованим вмістом різних іонних компонентів. Завдяки збудженим станам компонентів плазми в результаті плазмохімічних реакцій можливе утворення нітридів і карбідів тугоплавких металів — сполук, для синтезу яких звичайними методами знадобилося б багато часу.

Таким чином, у присутності реакційноздатного газу (азоту) плазмовий потік, створений вакуумною дугою, конденсується, отримуючи таким чином нітридне покриття плазмової дуги. Регулюючи енергію і склад потоку,

утвореного плазмою вакуумної дуги, можна відповідним чином змінювати фазовий стан, структуру і властивості покриття, тобто отримувати покриття з чистих металів, їх твердих розчинів, сполук, гетерогенних сплавів, багатошарова композиція [8].

- Метод іонно-плазмового розпилення. Покриття отримують шляхом розпилення мішені іонним променем і подальшої конденсації матеріалу мішені на підкладці. Він відрізняється від методу нанесення плазмово-дугових покриттів тим, що іони емітують з газорозрядної плазми, винесеної з об'єму, в якому відбувається процес осадження покриття.

Нітридні покриття є особливо перспективними з використанням двох іонних пучків: один іонний промінь розпилює металеву мішень, а інший (пучок іонів азоту) бомбардує тонку плівку, вирощену на підкладці, сприяючи процесу реакцій утворення нітриду. Перевагою цього методу є те, що в тонких поверхневих шарах можна створити дуже високі рівні фізико-механічних властивостей матеріалу, недоліком цього методу є низька ефективність осадження матеріалу ( $20 \div 1000 \text{ \AA/хв}$ ).

Цим способом отримують покриття з тугоплавких металів, а також тонких і щільних шарів благородних металів.

Принцип дії установки для іонно-плазмового розпилення зображений на рисунку 1.8. Створюється у робочому просторі атмосфера інертного аргону (Ar) із залишковим тиском  $0,01 \div 0,1$  мм рт. По центрі камери розташовується мішень, виготовлена з речовини, що розпорошується, і яка одночасно є катодом. За допомогою анода підтримується в розрядному проміжку напруги  $500 \div 5000$  В. Підкладка розміщена на електрично нейтральній опорі між анодом і мішенню. Атоми Ar іонізуються до позитивного потенціалу та рухаються до мішені, яка є негативним потенціалом. Атоми Ar вибивають свої атоми з мішені у вигляді негативно заряджених іонів [9].

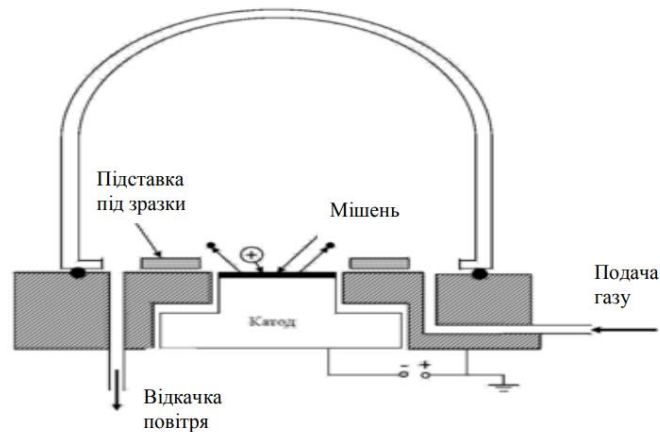


Рисунок 1.8 - Схема іонно-плазмового напилювання [9]

- Метод магнетронного розпилення. Нанесення покриттів у вакуумі за допомогою магнетронних систем являє собою процес бомбардування твердої мішені матеріалу, що напилюється, іонами інертного газу, які утворюються у плазмі аномального тліючого розряду при накладанні на ньому діє магнітне поле, силові лінії якого перпендикулярні до ліній поля.

Відмінною особливістю магнетронної наповнювальної установки є використання потужних магнітів, коаксіальних мішені. У цьому випадку елементи рухаються по спіралі при постійній напрузі на аноді або по знакозмінній евольвенті при змінній напрузі. За цих умов атоми аргону набагато частіше іонізуються, що призводить до 10-20-кратного збільшення ефективності розпилення. Таким чином можна отримати тонкі плівки на основі однокомпонентних і багатоконпонентних матеріалів, а також граничних оксидів. У цьому випадку невелика кількість  $O_2$  подається в студию послідовно з  $Ar$  [9].

На рисунку 1.9 показана елементарна схема магнетронного напилювання.

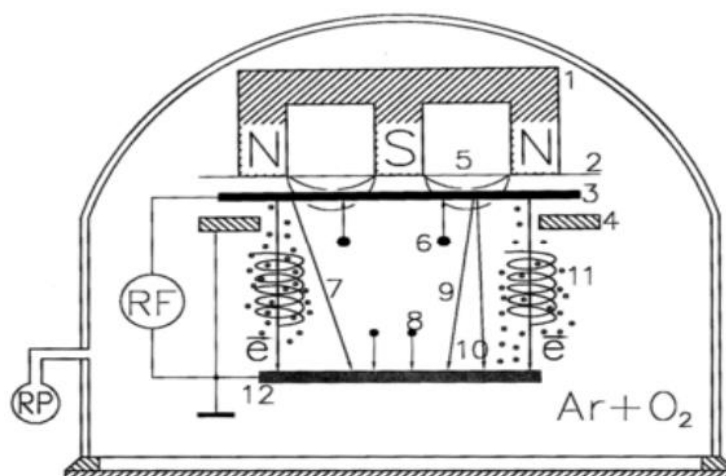


Рисунок 1.9 - Схема магнетронного методу нанесення тонких плівок: RP – форвакуумний насос; RF – радіочастота; 1 – магнит; 2- екран; 3- підкладка; 4- анод; 5- магнітне поле; 6- матеріал, що осаджується на підкладку; 7,8,9,10- рух атомів аргону під дією постійного струму, направлених в сторону мішені; 11 – атоми аргону, захоплені магнітним полем, що рухаються в сторону мішені під впливом змінного струму; 12-мішень-катод [9]

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ПОКРИТТІВ

Методом вакуумно-дугового осадження називають процес, за допомогою якого тонкі плівки матеріалу наносяться на поверхню з використанням вакуумного відновлення дуги.

Вакуумно-дуговий метод відрізняється між інших існуючих PVD – методів високим ступенем іонізації частинок, що випаровуються, а також їхньою енергією на початку, яка в декілька разів вища, аніж, наприклад, при магнетронному методі.

Його характеризують наявністю потоків високоіонізованої плазми матеріалу, що випаровується [16]. Очищення та активація відбувається шляхом розпилення іонів випареного матеріалу на його поверхні та дифузії атомів покриття в підкладку, коли до підкладки прикладається високий негативний потенціал. При подальшому нанесенні покриття спостерігається взаємна дифузія атомів матеріалу підкладки в покриття та навпаки, а на межі утворюється дифузійний шар товщиною 1,5-2,5 мкм. Що і забезпечує адгезію покриттів до підкладки, яка є значно вищою, ніж інші PVD-методи нанесення.

Важливою особливістю вакуумно-дугового методу є наявність у плазмових потоках крапель матеріалу, що випаровується, з розмірами 0,1-40 мкм, при чому їх кількість збільшується зі зменшенням розмірів. Вони впливають на рівномірність структури покриттів, створюючи додаткові спотворення, межі, пори. Краплі знижують зносостійкість покриття, особливо проти ерозії та корозії [17].

### **2.1 Матеріали та особливості синтезу нітридних покриттів.**

Багатоелементні покриття NbCuSi та (NbCuSi)N були отримані методом вакуумно-дугового осадження на модернізованій установці «Булат – б» (рисунок 2.1). В якості підкладки використовувались нержавіюча сталь AISI 430 та Si з розмірами зразків 18×20×2 мм<sup>3</sup>. Джерело синтезу покриття



Таблиця 2.1 - Умови осадження багатоелементних покриттів NbCuSi – серії.

Зразок	NbCuSi	(NbCuSi)N	
	1	2	3
Струм дуги $I_{arc}$ , А	100	100	100
Фокус котушки, А	0.5	0.5	0.5
Напруга зсуву $U_b$ , В	- 200	-170	-230
Час осадження, хв	120	120	30
Товщина, $\mu$	8.3	8	2
Матеріал підкладки	AISI 430	AISI 430	Si
Тиск азоту $P_N$ , Па	0.53 Pa		

Підкладку зі сталі AISI 430 було відполіровано алмазною пастою перед поміщенням у вакуумну камеру. Покриття були очищені шляхом бомбардування протягом 5 хв іонами металу прискореними імпульсним електричним полем, що генерується високовольтним імпульсним генератором.

## 2.2 Аналіз морфології поверхні нітридних покриттів.

Дослідження морфологія поверхні зразків було проведено за допомогою використання скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B (рисунок 2.2).

Особливості SEO-SEM Inspect S50-B:

- енергодисперсійний спектрометр AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc);
- джерело електронів в гарматі: вольфрамовий катод з термоелектронної емісією;
- можливість електромагнітного регулювання апертури пучка без установки блоку механічних діафрагм;
- функція автоматичного вибору оптимального струму розжарення катода і автоматичного вирівнювання електронної гармати;



- октупольна конструкція стигматора, електромагнітна з функцією запам'ятовування параметрів стигматора для роботи при різних збільшеннях і прискорюючих напругах;
- електромагнітна система центрування колони;
- автоматичне підстроювання струму електромагнітних лінз і автоматична система налаштування електронно-оптичної системи з можливістю ручного корегування налаштувань [19].

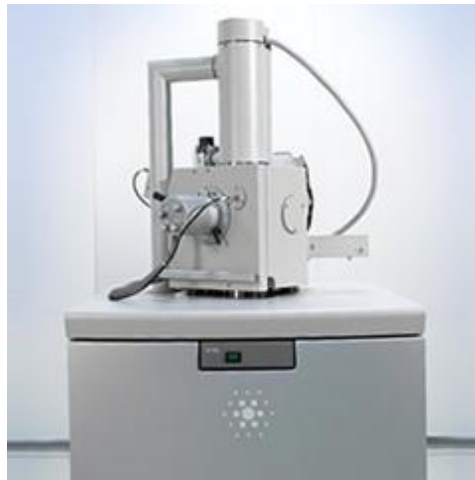


Рисунок 2.2 - Скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B [19].

Скануючі електрони мікроскопи (SEM) використовують сфокусований пучок електронів для створення збільшеного зображення зразка. Електронний промінь регулярно сканується по поверхні зразка, а електрони, що вилітають зі зразка, використовуються для отримання зображення. SEM - це інструмент для створення зображень зі збільшенням об'єкта приблизно від 10 до 300 000 разів. Цей мікроскоп використовується як дослідницький інструмент у фізиці, матеріалознавстві, електроніці, біології та нанотехнологіях. В основному використовується для отримання зображень досліджуваного зразка, які можуть суттєво відрізнятися в залежності від типу детектора, що використовується. З цих відмінностей в отриманих зображеннях

можна зробити висновки про фізичні властивості поверхні і вивчити топографію поверхні. Електронна мікроскопія може бути єдиним інструментом, який може зобразити поверхню сучасних мікросхем і проміжні стадії літографічного процесу [20]. Схема растрового електронного мікроскопу на рисунку 2.3.

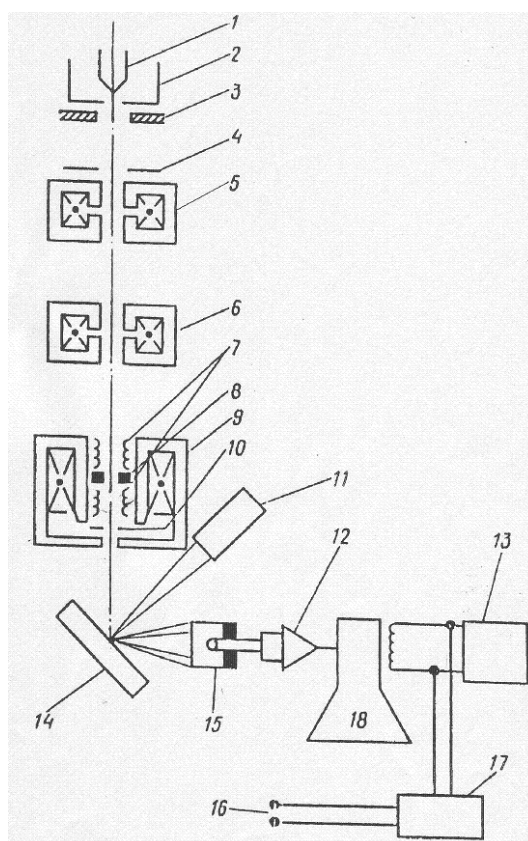


Рисунок 2.3 – Схема растрового електронного мікроскопу. 1 – джерело електронів, 2 – циліндр Венельта, 3 – анод, 4 – обмежуюча діафрагма, 5 – перша конденсорна лінза, 6 – друга конденсорна лінза, 7 – растрові котушки, 8 – стигматор, 9 – об’єктивна лінза, 10 – апертурна діафрагма, 11 – детектор рентгенівського випромінювання, 12 – фото помножувач та попередній підсилювач, 13 – генератори розгорток, 14 – зразок, 15 – детектор вторинних електронів, 16 – до растрових котушок, 17 – блок регулювання збільшення, 18 – ЕПТ [21]

Принцип дії. Електронний зонд, що складається з джерела електронів і електрооптичної системи, що складається з трьох електромагнітних лінз, розгортається на зразку у вигляді решітки через котушку решітки. Сигнал вторинних електронів виявляється та посилюється для подачі на модулятор електронно-променевої трубки (ЕПТ), який контролює яскравість променя на екрані. Сканування електронного зонда і променя ЕПТ по поверхні зразка здійснюється від генератора. Оскільки кількість вторинних електронів, випущених зондом, змінюється, коли ви переміщуєте його від точки до точки по зразку, відповідно змінюється яскравість на екрані, створюючи зображення поверхні. Збільшення зображення дорівнює відношенню лінійних розмірів решітки на екрані ЕПТ до решітки на зразку і змінюється залежно від сили струму в котушці решітки [21].

### 2.3 Елементний аналіз нітридних покриттів.

Якісна і кількісна оцінка елементного складу зразків NbCuSi та (NbCuSi)N - серії виконана енергодисперсійним методом (ЕДС) за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B з приставкою для ЕДС-аналізу OXFORD X-MaxN20 (рисунок 2.4). Енергодисперсійна спектроскопія є метод хімічного мікроаналізу твердої речовини, що базується на реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає в результаті переходів електронів між внутрішніми енергетичними рівнями атомів.



Рисунок 2.4 - Приставка для ЕДС-аналізу OXFORD X-MaxN20

ЕДС складається з трьох основних частин, а саме випромінювача, колектора та аналізатора. Зазвичай ці частини встановлюються додатково на електронному мікроскопі типу РЕМ або ТЕМ. Встановлення цих частин надає змогу проаналізувати кількість випущених рентгенівських променів та їхню енергію, порівняно з енергією початкових рентгенівських променів, що були випущені.

Основним принципом роботи енергодисперсійного аналізу є здатність високоенергетичного електромагнітного випромінювання, а саме рентгенівських променів, виштовхувати з атома "ядро", тобто електрони, які не знаходяться на зовнішній оболонці. Цей принцип ще відомий як закон Мозлі, який в свою чергу виявив існування прямої кореляції між частотою випромінювання світла та атомним номером атома.

Після видалення цих електронів із системи залишаються дірки, які можуть заповнювати електрони з вищою енергією, після чого він випромінюватиме енергію в процесі релаксації. Енергія, що вивільняється під час процесу релаксації, унікальна для кожного елемента в періодичній таблиці, і тому можна використати бомбардування зразка рентгенівськими променями для визначення того, які елементи та в яких пропорціях вони присутні.

На рисунку 2.5 наведено приклад роботи ЕДС. Літерами К, L і М позначено значення  $n$ , яке мають електрони в цій оболонці (електрони К, найближчі до ядра, мають  $n=1$  електрон), тоді як  $\alpha$  і  $\beta$  вказують на розмір переходу. Тому релаксація з М в L або з L в К описується як  $L\alpha$  або  $K\alpha$ , а перехід з М в К буде переходом  $K\beta$  [22].

Хоч енергодисперсійний аналіз є надзвичайно корисним методом, існує ряд труднощів, пов'язаних з процесом, які перешкоджають використанню цього методу дослідження. Насамперед, ЕДС не є особливо чутливим методом, тобто якщо концентрація елемента в зразку занадто низька, тому кількість енергії, яка виділяється рентгенівськими променями після потрапляння їх на зразок, буде замалою для вірного вимірювання його частки. По-друге, ЕДС зазвичай не використовується для елементів з низьким

атомним номером. Водень і гелій мають лише оболонку з  $n=1$ , а це означає, що ядро не має електронів, які могли б випромінювати рентгенівське випромінювання. А от літій і берилій мають досить низькі атомні номери, тож енергія рентгенівського випромінювання, яке випускають зразки з літію або берилію, недостатня для вимірювання, і зазвичай їх не вдається протестувати з використанням ЕДС.

Ще однією складністю, пов'язаною з використанням цього методу, є товщина зразка. Товщина зразка може зближувати енергетичні рівні, що полегшує перехід електронів на зовнішні енергетичні рівні, а це, в свою чергу, спричиняє відхилення в результатах. Вплив рентгенівського випромінювання, що перекривається, може змінити показання KeV, що також призведе до похибки в дослідженні. Крім того, рентгенівські промені не надто добре проникають у зразки, що глибші кількох нанометрів, а це, в свою чергу означає, що тільки поверхневі шари можуть бути ефективно виміряні за допомогою ЕДС. Таким чином, якщо є невідповідність між зовнішнім і внутрішнім шарами матеріалу, це не обов'язково відобразиться в ЕДС [22].

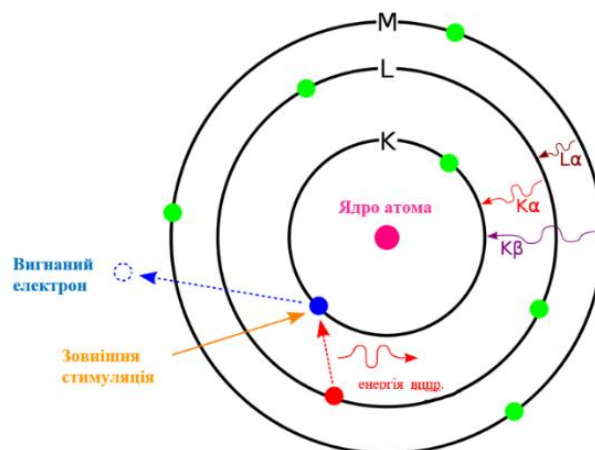


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення процесу ЕДС-аналізу [22].

### РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ТА НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ СЕРІЙ NbCuSi ТА (NbCuSi)N

Морфологія поверхні та якісний елементний аналіз нітридних покриттів серій NbCuSi та (NbCuSi)N були вивчені за допомогою растрової електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу. Були отримані мікрофотографії поверхні зразка NbCuSi (зразок 1). На рисунку 1.1 ми можемо побачити типовий мікро крапельний рельєф при різному збільшенні. Поверхня зразка NbCuSi (1) є неоднорідною.

При вакуумно-дуговому осадженні плазмовий струмінь містить макрочастинки матеріалу катода у вигляді крапель, які швидко тверднуть, а також у вигляді крапель і фрагментів, що видно на представлених зображеннях. Розміри кількості макрочастинок залежать від теплофізичних і механічних властивостей матеріалу катода, його температури, виду розрядного струму, швидкості переміщення зони емісії, тиску газу та інших умов [17]. Розміри макрочастинок становлять от 0,936 до 9,81 мкм.

На рисунку 3.1, окрім одиничних мікрокрапель, формуються агломерації з оплавлених частинок. Довгі роки таку структуру відносили до недоліків вакуумно-дугових покриттів, проте такий рельєф знаходить нові застосування, наприклад, у медицині як альтернатива SLR поверхням.

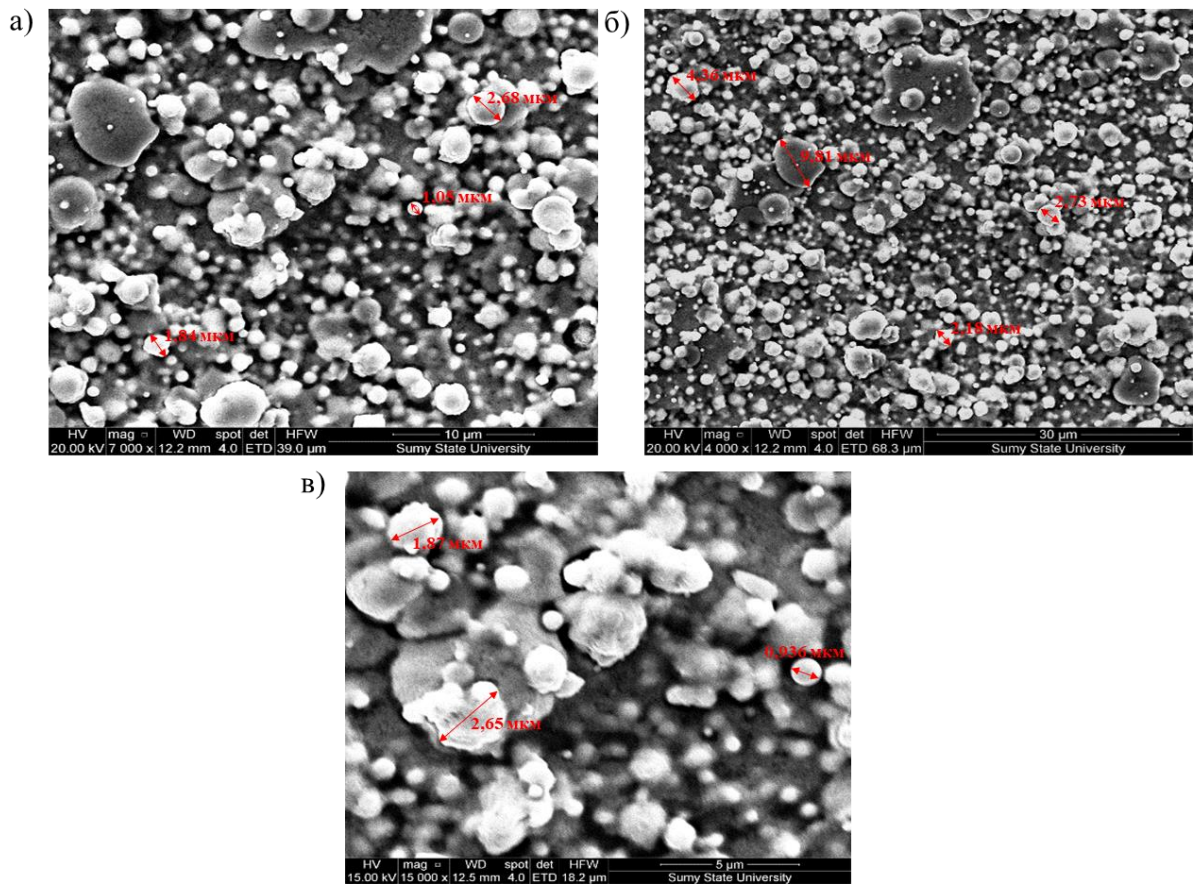


Рисунок 3.1 – Морфологія поверхні покриття зразка NbCuSi (зразок 1)

Анлогічно за допомогою растрового електронного мікроскопу було отримано мікрофотографії поверхні зразка (NbCuSi)N (2). На рисунку 3.2 ми може бачити що зразок 2 відрізняється від зразка 1 меншою кількістю мікрорельєфу, мікрокрапельної фракції.

Все це можливо пояснити тим що при утворенні нітрида ми маємо більш рівну морфологію з меншою кількістю залишків. Зі збільшенням тиску газу кількість і розмір великих частинок зменшуються, особливо в присутності реакційноздатних газів у вакуумній камері, які утворюють тугоплавкі сполуки з матеріалом катода (наприклад, в системах Nb-N). У той же час слід зазначити, що кількість і розмір великих частинок також зменшуються зі збільшенням тиску аргону, але в меншій мірі, ніж при введенні реактивних газів, таких як азот. Розміри макрочастинок становлять від 1,05 до 6,816 мкм.



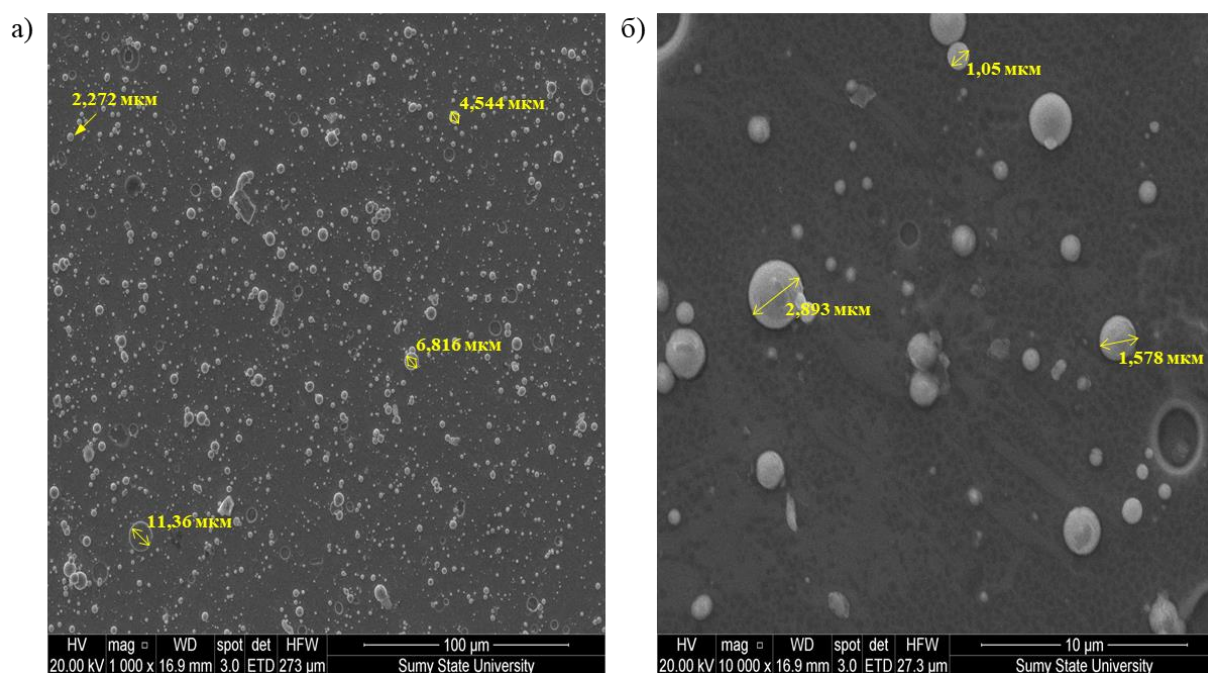


Рисунок 3.2 - Морфологія поверхні покриття зразка (NbCuSi)N (2).

Використовуючи скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B\_з приставкою для ЕДС-аналізу OXFORD X-MaxN20 було проведено дослідження елементного складу з поверхні покриттів, було виконано інтегральне дослідження з ділянок зображень а також було проведено дослідження окремих крапель. На рисунку 3.3 наведено результати дослідження елементного складу зразка NbSiCu (1) загальний склад якого Nb - 75,5 ат%; Si - 9,65 ат%, Cu - 14,85 ат%.



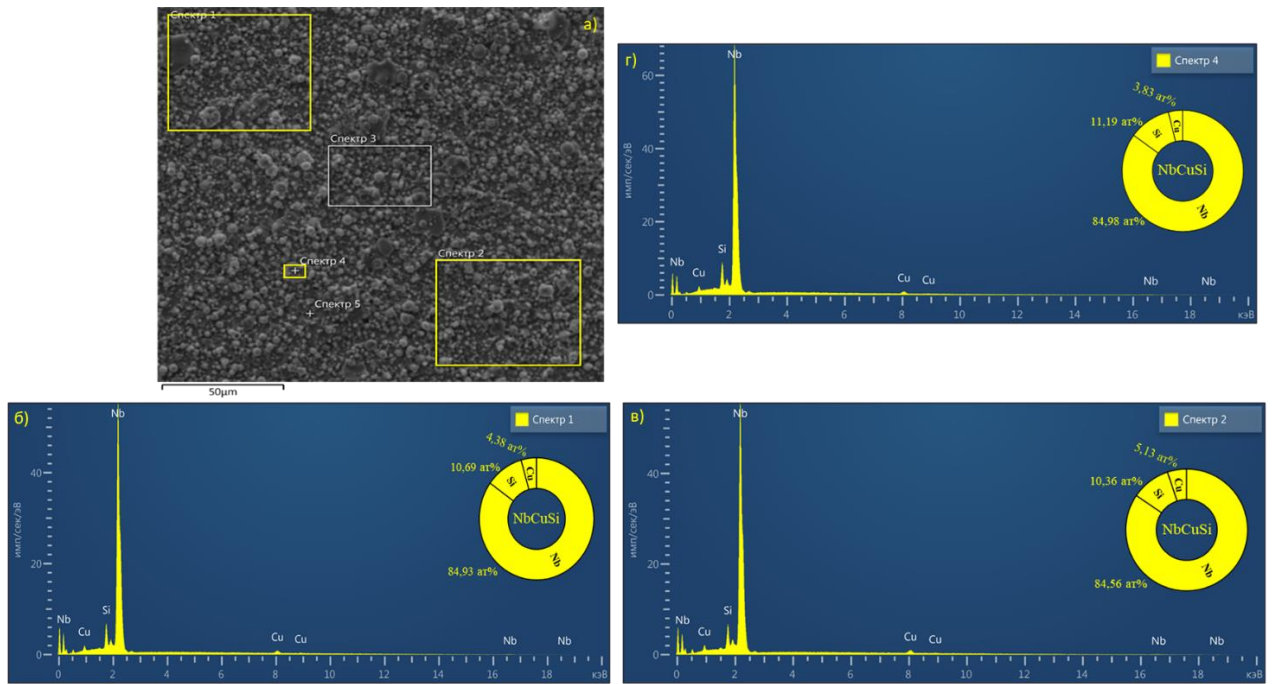


Рисунок 3.3 - Результати дослідження елементного складу зразка NbSiCu (1)

На рисунку 3.3а жовтим кольором виділенні спектри що були проаналізовані. Спектр 1 та 2 це інтегральне значення отримане з поверхні зразка NbSiCu (1) для визначення елементного співвідношення в серединні покриття результати досліджень наведені в таблиці 3.1. Також був проведений аналіз крапельної фракції на поверхні покриття (спектр 4) результати наведені в таблиці 3.1. Було встановлено що крапельна фракція співпадає по співвідношенню елементного складу з покриттям.

Таблиця 3.1 – Результати елементного аналізу зразка NbSiCu (1).

Елемент	Тип лінії	Атом. %
<b>Спектр 1</b>		
Si	К-серія	10,69
Nb	L-серія	84,93
Cu	К-серія	4,38
Всього		100,00

## Продовження таблиці 3.1

<b>Спектр 2</b>		
Si	К-серія	10,36
Nb	L-серія	84,52
Cu	К-серія	5,13
Всього		100,00
<b>Спектр 4</b>		
Si	К-серія	11,19
Nb	L-серія	84,98
Cu	К-серія	3,83
Всього		100,00

Аналогічний аналіз було проведено для зразків (NbCuSi)N (2) та (NbCuSi)N (3). На рисунку 3.4 зображено результати досліджень елементного складу зразка (NbCuSi)N (2). На рисунку 3.4а жовтим кольором виділено ті спектри що були проаналізовані. На рисунках 3.4б та 3.4в зображено спектри ЕДС ділянок інтегральних значень отриманих з поверхні зразка NbCuSi)N (2) для визначення елементного співвідношення в серединні покриття, результати досліджень наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати елементного аналізу зразка (NbCuSi)N (2).

<b>Елемент</b>	<b>Тип лінії</b>	<b>Атом. %</b>
<b>Спектр 1</b>		
Si	К-серія	2,56
Cu	К-серія	16,00
Nb	L-серія	47,23
N	К-серія	34,21
Всього		100,00
<b>Спектр 2</b>		
Cu	К-серія	16,10
Nb	L-серія	47,31
Si	К-серія	2,78
N	К-серія	33,81
Всього		100,00

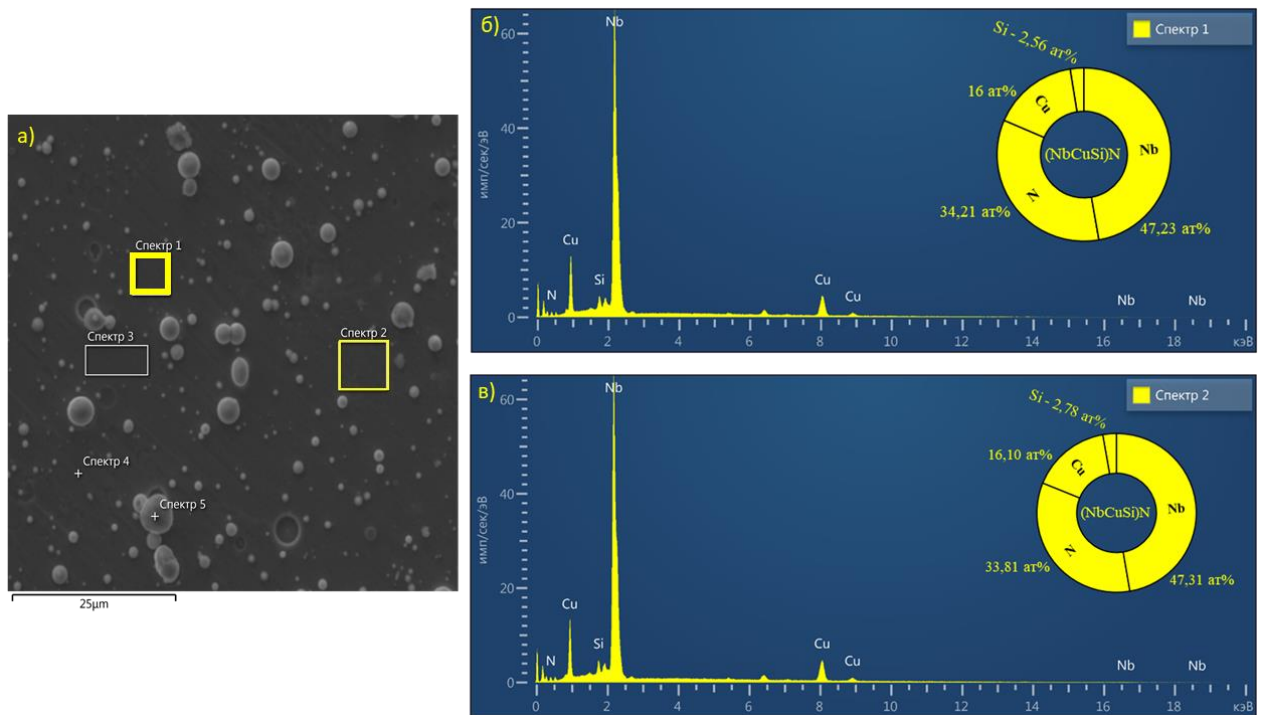


Рисунок 3.4 - Результати дослідження елементного складу зразка  $(\text{NbCuSi})\text{N}$   
(2)

На рисунку 3.5 зображено результати досліджень дослідження елементного складу зразка  $(\text{NbCuSi})\text{N}$  (3). Жовтим кольором на рисунку 3.5а виділено ті ділянки покриття що були проаналізовані. Рисунок 3.5б це спектр ЕДС ділянки інтегрального значення отриманого з поверхні зразка  $(\text{NbCuSi})\text{N}$  (3) для визначення елементного співвідношення в серединні покриття.

На рисунку 3.5в зображено спектр ЕДС крапельної фракції що виникла на покритті. За результатами аналізу цієї краплі було становлення що вона не співпадає по співвідношенню з елементним складом покриття на ній виявилось менше Nb - 29,04 ат% , N- 23,13 ат% також було виявлено 29,66 ат% - С. Такий високий відсоток С вказує на наявність домішок у зразку, які можуть бути спричинені залишковими домішками в камері осадження. Для уточнення даних зразки вимагали додаткового очищення в ультразвуковій ванні.

Крім того, краплі не містять Cu, яка може утворювати стабільні сполуки Nb-N під час польоту, а Cu відокремлюється на поверхні покриття та займає порожнечі в кристалічній решітці. Атоми міді підкладки піддаються радіаційно стимульованій дифузії. Атоми з надлишковою енергією мігрують уздовж поверхні підкладки та приповерхневих ділянок покриття (на пізніх стадіях осадження), затримуючись у різноманітних дефектах і мікроскопічних рельєфах структури. Слід зазначити, що цей процес відбувається практично миттєво. Такий аналіз дозволив зрозуміти різницю в елементному складі фракції крапель і покриття. Результати досліджень наведені в таблиці 3.3.

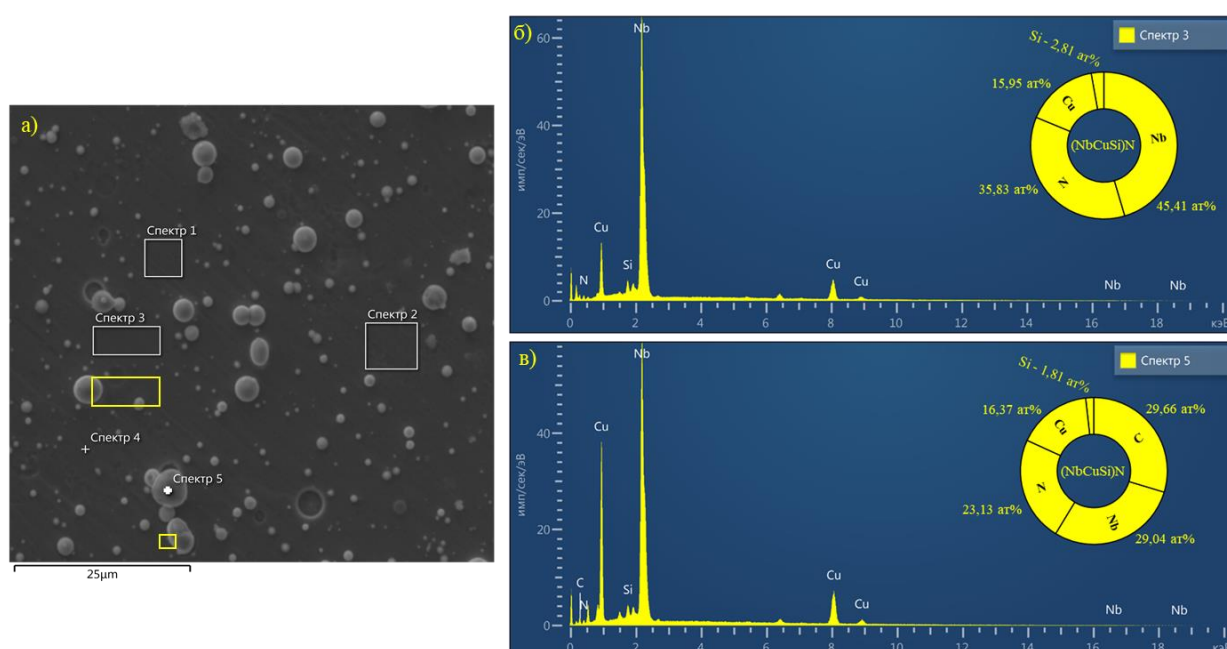


Рисунок 3.5 - Результати дослідження елементного складу покриття (NbCuSi)N (зразок 3)

Таблиця 3.3 – Результати елементного аналізу покриття (NbCuSi)N (зразок 3).

Елемент	Тип лінії	Атом. %
<b>Спектр 3</b>		
Si	К-серія	2,81
Cu	К-серія	15,95
Nb	L-серія	45,41
N	К-серія	35,83
Всього		100,00
<b>Спектр 5</b>		
Cu	К-серія	16,37
Nb	L-серія	29,04
Si	К-серія	1,81
N	К-серія	23,13
C	К-серія	29,66
Всього		100,00

## ВИСНОВКИ

Під час підготовки кваліфікаційної роботи, синтез нітридних покриттів було визначено як перспективний напрям досліджень, оскільки модифікація поверхні інструментів, деталей машин та механізмів дозволяє покращити їх фізико-механічні, трибологічні та хімічні властивості. Встановлено, що легування сплавів може змінити трибо-механічні та хімічні властивості деталей, ріжучого інструменту та металевих імплантатів. Проаналізовано групу методів PVD синтезу інтерметалідних та нітридних покриттів для визначення оптимального методу нанесення на металеві підкладки.

Серед переваг PVD покриттів варто відмітити широкий спектр застосування у виробництві інструментів, деталей машин і механічних компонентів, таких як паливні насоси, компресори, турбіни та медичні імплантати.

Багатоелементні нітридні та інтерметалідні покриття на основі нетривіальних комбінацій NbCuSi та NbCuSi(N) були успішно синтезовані методом вакуумно-дугового осадження (PVD). Для вакуумно-дугового методу характерна висока шорсткість у вигляді крапель різного розміру, іммобілізованих на поверхні покриття. Частка крапель змінюється за розміром від 0,9 до 9,8 мкм для нітридних зразків, досягаючи максимуму ( $\leq 7$  мкм) для інтерметалідних покриттів.

Синтезовані покриття є стійкими не розкладається в воді, шорсткість інтерметалідних поверхонь схожа за структурою до SLR поверхонь і можуть розглядатися як спонукаюче середовище для прикріплення клітин і їх проліферації. Це відкриває перспективу для подальших досліджень, щодо можливості біомедичного застосування отриманих покриттів. Серед потенційних застосувань NbCuSi, (NbCuSi)N розглядається модифікація стоматологічних та остео- імплантатів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology Volume 235, Issue 1, January 2021, Pages 196-232.
2. S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, Mechanical properties of cast multicomponent alloys at high temperatures, *Modern Prob. Phys. Mater. Sci.* 17 (2008) 126–139.
3. X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTix alloys, *Intermetallics* 15 (3) (2007) 357–362.
4. V.I. Kolesnikov, O.V. Kudryakov, I.Y. Zabiyaка, E.S. Novikov, D.S. Manturov, Structural aspects of wear resistance of vacuum ion-plasma coatings, *Physical Mesomechanics* 23 (2020) 62–77.
5. L. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, 1971.
6. Svetlana Latushkina , Dmitry Kuis , Olga Posylkina , Andrey Kasperovich , Evgeniy Panin, “Synthesis of Al-Ti-Fe-Cr-Ni-N protective coatings by the method of vacuum-arc deposition from a separated vacuum flow”, Volume 303, 15 November 2021, 130527
7. Скородумова О.Б., Конспект лекцій з курсу «Технологія вогнестійких захисних покриттів», Національний університет цивільного захисту України, с. 62, 2016.
8. Берегова О.М., Македонська Т.І., “Огляд методів нанесення покриттів на основі нітриду металів”, Одеська національна академія харчових технологій.
9. Є.П. Калинушкін , Н.М. Федоркова, Ю.П. Синиціна, О.А. Балакін М.М. Горуля, П.Т. Савченко, К.Д. Підгорна, В.О. Мілаков, Р.Ю. Чигиринський, “Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання”, Дніпропетровськ НМетАУ, с.175, 2009.
10. Bressan JD, Hesse R, Silva Jr EM. Abrasive wear behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN. *Wear* 2001; 250: 561–

568. Crossref.

11. Cheng Ga, Han Dy, Liang Cl, et al. Influence of residual stress on mechanical properties of TiAlN thin films. *Surf Coat Technol* 2013; 228: 2012–2014. Crossref.

12. Zhou Z, Rainforth WM, Luo Q, et al. Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air at room and elevated temperatures. *Acta Mater* 2010; 58: 2912–2925. Crossref.

13. Aihua L, Jianxin D, Haibing C, et al. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2012; 31: 82–88. Crossref.

14. Prengel H, Santhanam A, Penich R, et al. Advanced PVD-TiAlN coatings on carbide and cermet cutting tools. *Surf Coat Technol* 1997; 94: 597–602. Crossref.

15. Chen S, Luo D, Zhao G. Investigation of the properties of Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N coatings prepared by cathodic arc deposition. *Phys Procedia* 2013; 50: 163–168. Crossref.

16. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.

17. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.

18. 3 Development of hydrophilic NbCuSi(N) &TiAlNb(N) coatings as a new strategy for medical implants modification

19. <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/scientific-centers-collective-use/ccse.html> Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем»

20. Локальні методи досліджень: Методичні вказівки до практичних занять [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спец. 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: А. В. Гільчук. – Електронні текстові дані (1 файл: 4.86 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря



Сікорського, 2020. – 32 с.

21. Бардамид Олександра Федорівна, Коваль Ігор Пилипович, Якимов Костянтин Іванович, Методичні рекомендації до лабораторної роботи „Растровий електронний мікроскоп” із курсу Фізична мікроелектроніка”

22. Franklin & Marchall College, Materials Characterization Fundamentals, pages 49 Bobby Gaston , Connor Protter , 2019 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) pages 33, 2019.